



## **LP-TIPP** ■ zur Schwermetallanalytik

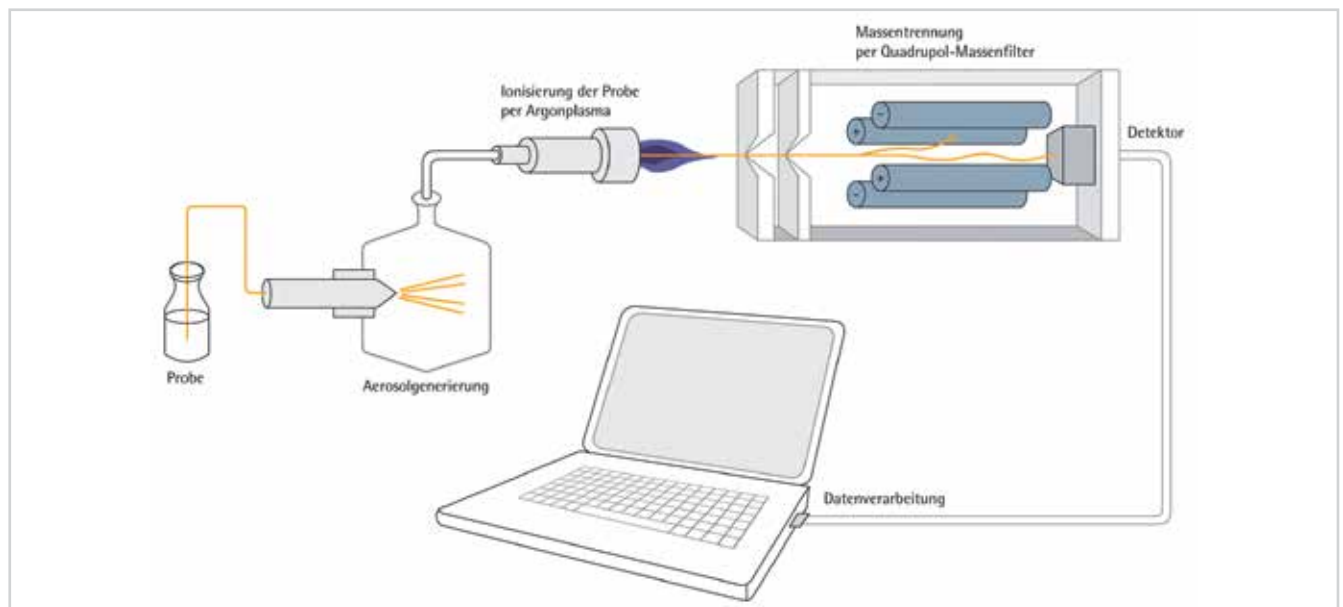
*Ein Spritzenvorsatzfilter besteht aus einer porösen Membran und einem Filtergehäuse aus Kunststoff. Zur Filtration wird die Flüssigkeit mit einer Spritze aufgezogen und danach durch den Filter gepresst. Anwender sollten hierbei mehrere Aspekte im Auge behalten:*

- *Die Filtergröße sollte auf die Filtrationsmenge abgestimmt sein, so sollte z.B. eine 4-mm-Filtrationseinheit mit weniger als 1 ml Probenmenge beladen werden.*
- *Für die Probenvorbereitung sind Gefäße aus Glas zu vermeiden, da diese Metalle an die Probe abgeben können. Besser geeignet sind Produkte aus PFA oder HDPE.*

# Trinkwasser mit ICP-MS auf Schwermetalle analysieren

## Spritzenvorsatzfilter in der Probenvorbereitung

Extrem empfindliche Analysengeräte, die Substanzen bis in den Femtogramm-Bereich bestimmen können, gehören in vielen Laboratorien mittlerweile zum Standard. Welchen entscheidenden Einfluss aber der richtige Spritzenvorsatzfilter für die Trinkwasseranalytik hat, beschreibt dieser Beitrag. KLAUS SCHÖNE\*



Bilder: Sartorius AG

1 Schematische Darstellung eines ICP-Massenspektrometers

Trinkwasser ist ein unverzichtbares Lebensmittel, dessen Reinheit die Grundvoraussetzung für eine gesunde Ernährung ist. Einzelne im Wasser vorliegende Stoffe können abhängig von ihrer Konzentration giftig wirken und zum Teil sogar irreversibel die Gesundheit schädigen. Eine Reihe von Schwermetallen entfaltet bereits schon bei sehr geringen Konzentrationen eine toxische Wirkung. Über die Nahrung aufgenommen, kann beispielsweise das Schwermetall Blei, bei Kindern ab einem Blutbleigehalt von 100 µg/L zu neurophysiologischen Veränderungen, wie persistierende Intel-

ligenzdefizite, motorischen und psychischen Problemen, führen [1]. Gesetzgeber und Gesundheitsorganisationen, wie die WHO [2], haben daher Empfehlungen und Grenzwerte für die Belastung von Trinkwasser mit Metallen vorgegeben. Für Europa ist hier die Richtlinie 98/83/EG [3] und für Deutschland die Trinkwasserverordnung 2001 [4] von Bedeutung.

### Regelmäßige Kontrolle des Trinkwassers erforderlich

Für die Überwachung der festgelegten Werte wird Wasser für die Trinkwasseraufbereitung regelmäßig analysiert. Ein grundlegender Schritt in der Trinkwasseranalytik ist die Probenvorbereitung, bei der ungelöste Bestandteile aus der Probe

mittels Filtration durch einen 0,45-µm-Filter entfernt werden [5]. Zu diesem Zweck werden Spritzenvorsatzfilter eingesetzt. Um Ergebnisse nicht zu verfälschen, dürfen diese keine für die Trinkwasseranalyse relevanten Mengen von Metallionen an die zu testende Probe abgeben. Anschließend werden die Elemente mittels ICP-AES oder durch die empfindlichere ICP-MS quantitativ bestimmt. Das beprobte Trinkwasser gilt für den Verzehr als unbedenklich, wenn die Messwerte unterhalb der gesetzlichen Grenzwerte liegen.

Anhand der vorliegenden Analyseergebnisse soll gezeigt werden, dass die getesteten Minisart-Spritzenvorsatzfilter einen sehr hohen Reinheitsgrad besitzen und die extrahierten Metallionen unter der

\* K. SCHÖNE:

Sartorius AG, 37075 Göttingen,  
Tel. +49-551-308-4201

Nachweisgrenze bzw. deutlich unter den in den Regularien festgesetzten Grenzwerten liegen und somit für die Analyse von Trinkwasser eingesetzt werden können. Als Methode zur Metallionen-Analyse wurde in dieser Arbeit die ICP-MS-Technologie ausgewählt. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) ist eine hoch anspruchsvolle Multi-Element-Analysentechnik, die in der pharmazeutischen Industrie, der Lebensmittel- und Getränkeindustrie sowie im Umweltschutz verstärkt zur Analytik von Spurenelementen zum Einsatz kommt. Diese Technologie ist in der Lage, Analysen bis in den sub-ppt-Nachweisgrenzen-Bereich (parts per trillion = Teilchen pro Billion bzw.  $\mu\text{g/L}$ ) durchzuführen.

### Wie funktioniert die ICP-MS-Technologie?

Die ICP-Technologie basiert auf den Prinzipien der Atom-Emissionsspektroskopie. Im Hochtemperatur Argon-Plasma zerfallen die Elemente der zu untersuchenden Proben in positiv geladene Ionen und werden – basierend auf ihren Masse-Ladungsverhältnissen – beim anschließenden Durchgang durch das Massenspektrometer detektiert. Im Prinzip besteht die ICP-MS aus den folgenden Schritten: Probenvorbereitung und -einleitung, Aerosol-Erzeugung, Ionisation durch die Argon-Plasma-Quelle, Massenunterscheidung, und Identifizierung durch das Detektionssystem, inkl. Datenauswertung (in Anlehnung an Worley und Kvech [6]). Die Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung der Abläufe des ICP-MS-Prozesses.

**Tabelle 1: Filterfläche, zur Extraktion der Metallionen eingesetzte Wassermenge und Menge Eluat je untersuchten Minisart-Typ**

Filtertyp	Filterfläche	Eingesetzte Wassermenge pro Filterelement	Menge Eluat von 3 Filtern eines Typs
Minisart RC 25, 0,2 $\mu\text{m}$ Typ 17764-ACK #41182103	4,9 $\text{cm}^2$	2,4 mL	4 mL
Minisart High Flow, PES 0,45 $\mu\text{m}$ , Typ 16537-K #41073103	6,1 $\text{cm}^2$	3,1 mL	7 mL
Minisart NML, CA 0,45 $\mu\text{m}$ Typ 16555-K #41076103	6,1 $\text{cm}^2$	3,1 mL	7 mL

### Spritzenvorsatzfilter für die Probenvorbereitung

Die in der Studie eingesetzten Minisart-Spritzenvorsatzfilter sind Filtrationseinheiten zum Einmalgebrauch, bei denen eine mikroporöse Filtermembran zwischen zwei Gehäuseteilen aus hochreinem Kunststoff thermisch und ohne Zusatz von Klebstoffen versiegelt wird. Für die Metallanalyse von Trinkwasser können Filtermembranen aus unterschiedlichen Materialien, wie Polyethersulfon (PES), Zelloloseacetat (CA) und regenerierter Zellolose (RC) eingesetzt werden. In den gängigen internationalen Standards ist eine Porenweite von 0,45  $\mu\text{m}$  empfohlen und dient zur Abtrennung ungelöster Feststoffe [5, 7]. Untersucht wurden neben PES und CA mit einer Porenweite von 0,45  $\mu\text{m}$  auch das Filtermaterial RC (Porenweite 0,2  $\mu\text{m}$ ). Als Gehäusematerial wird entweder Polypropylen oder eine acrylbasierte Multipolymermischung verwendet. Während der Produktion, entsprechend DIN EN ISO 9001, werden alle Einheiten automatisch auf Integrität und anschließend von

der Qualitätssicherung jedes hergestellte Lot u.a. auf Druckhalteeigenschaften und Durchflussleistung getestet.

### Testmethode für die Extraktion von Metallen

Für die Extraktion der Metalle wurde 0,5 mL Reinstwasser Typ 1/ $\text{cm}^2$  Filterfläche durch je drei gekoppelte Einheiten eines Minisart-Filtertyps gedrückt. Pro Filtration erfolgte dies mit einer 10-mL-Einwegspritze von B. Braun. In Tabelle 1 sind die eingesetzten Volumina und Eluatmengen aufgelistet.

Mithilfe der ICP-MS Technologie wurde das Eluat der Spritzenvorsatzfilter auf insgesamt 38 chemische Elemente untersucht [8]. Zum Einsatz kam dabei ein Agilent-ICP-MS-System 7500. Im Ergebnisteil werden nur Ergebnisse der Elemente entsprechend den Richtlinien der Trinkwasserverordnung und WHO aufgeführt, da sie von besonderer Relevanz in der Trinkwasseruntersuchung sind.

Das Eluat wurde in einem 30-mL-Sarstedt-Röhrchen aufgefangen und zur vollständigen Mineralisierung mit Salpetersäure und Salzsäure angesäuert. Für den Blindwert wurden 5 mL Reinstwasser in einer 10-mL-Einwegspritze aufgezogen und in ein Sarstedt-Röhrchen überführt. Auch hier wurde Salpeter- und Salzsäure zugesetzt. Zur Vorbereitung auf die Messung mittels ICP-MS wurde Rhenium als interner Standard bei einer Konzentration 10  $\mu\text{g/L}$  verwendet und das Eluat auf ein Volumen von 10 mL aufgefüllt.

Eine Kalibrierung der ICP-MS-Messungen wurde für sämtliche untersuchten Elemente durchgeführt. Standardlösungen der entsprechenden Elemente wurden zusammen mit Instrument-Blindproben (Nullwert) in das Agilent-ICP-MS-7500-Gerät injiziert und die Kalibriergeraden aufgenommen. Abbildung 3 a, b und c zeigen die beispielhaften Kalibriergerade



**2 Spritzenvorsatzfilter Minisart PES 0,45 $\mu\text{m}$**

**Tabelle 2: ICP-MS-Messwerte für die untersuchten Minisart-Spritzenvorsatzfilter sowie Grenzwerte entsprechend WHO und TrinkwV2001**

	Blind-wert [µg/L]	Minisart High Flow 0,45 µm PES 16537-K [µg/L]	Minisart NML 0,45 µm CA 16555-K [µg/L]	Minisart RC25 0,2 µm RC 17764-K [µg/L]	WHO [µg/L]	TrinkwV 2001 [µg/L]
Aluminium	0,69	< 0,1	< 0,1	< 0,1	200	200
Antimon	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5	5
Arsen	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	10	10
Cadmium	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	3	3
Chrom	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	50	-
Kupfer	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,13	2000	2000
Eisen	0,58	< 0,1	1,2	< 0,1	-	200
Blei	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	10	10
Mangan	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	-	50
Quecksilber	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	6	-
Nickel	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,33	70	20
Natrium	16	37	69	48	-	200000

für den Minisart NML ein Wert von 1,2 µg/L bestimmt. Aluminium wurde nur im Blindwert nachgewiesen (0,69 µg/L). Kupfer und Nickel konnte beim Minisart RC mit 0,13 µg/L und 0,33 µg/L nachgewiesen werden.

Die Versuchsergebnisse zeigen klar, dass die Konzentrationen in µg/L (ppt) der untersuchten Elemente im Eluat der verschiedenen Minisart-Typen deutlich unterhalb der von der TrinkwV 2001 und WHO geforderten Grenzwerte und für viele Elemente auch unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 µg/L liegen. Bei einzelnen Proben insbesondere bei Natrium wurden Werte oberhalb der Nachweisgrenze gemessen. Allerdings liegen diese Werte um mehrere Zehnerpotenzen unter den Trinkwasser-Grenzwerten und fügen der Probe keine relevanten Mengen an Metallen hinzu.

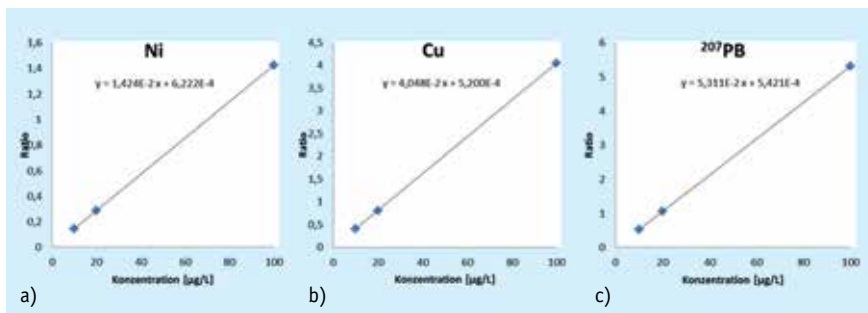
### Metallkontamination durch Vorsatzfilter vernachlässigbar

Die erzielten Ergebnisse unterstreichen deutlich, dass die eingesetzten Minisart-Spritzenvorsatzfilter von Sartorius keine relevanten Mengen von Metallionen an die Probe abgeben und somit für die Probenvorbereitung bei der Analyse von Trinkwasser auf Metalle per ICP-MS bzw. ICP-AES, insbesondere zur Entfernung von ungelösten Bestandteilen, sehr gut geeignet sind. ■

*Danksagung: Ein besonderer Dank des Autors gilt Herrn Dr. E. Herbig für die Durchsicht des Manuskriptes sowie für die konstruktive Diskussion zum Thema.*

### Literatur

- [1] Forth/Henschler/Rummel, Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie, 8. Auflage, 2001 S. 1043
- [2] WHO, Guidelines for Drinking-water Quality 3rd edition Vol. 1 Recommendations, 2004
- [3] Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch
- [4] Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV) 18.7.2016
- [5] ISO 17294-2:2003, Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)
- [6] Worley, J. and Kvech, S. (Stand 23. August 2011, 11:31) "How the Agilent 7500cx ICP-MS Works" (<http://wiki.manchester.ac.uk/wrc/index.php/ICP-MS>)
- [7] Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 22nd edition, 2012
- [8] Prüfbericht, Currenta GmbH u. Co. OHG, Leverkusen, 2015



**3** Kalibriergeraden von Nickel, Kupfer und 207Blei. Die y-Achse zeigt die Konzentration der jeweiligen Elemente in µg/L. Die x-Achse zeigt das Verhältnis (Ratio) der Signalwerte des jeweiligen Elements zu dem internen Standard Rhenium (10 µg/L).

der Elemente Ni, Cu und 207Pb als Funktion des Verhältnisses Ratio (entspricht Signalwert des jeweiligen Elements: Signalwert interner Standard des Elementes Rhenium 10 µg/L) gegen die Konzentration des Elementes ausgedrückt in µg/L. Die Konzentration jedes Elementes der getesteten Proben wurde aus der entsprechenden Kalibriergeraden berechnet und ist in Tabelle 2 aufgeführt.

### Ergebnisse und Diskussion der Trinkwasserproben

Die für die Trinkwasseranalyse relevanten Parameter sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,1 µg/L und die Wiederfindung des internen Standards lag bei 100% (10 µg/L). Bei 7 von 12 Elementen wurde diese Grenze unter-

schritten und Metallionen konnten dort nicht nachgewiesen werden. Bei 5 von 12 Elementen konnten in einzelnen Proben Metall-Elemente über der Nachweisgrenze bestimmt werden. Das gilt für die Elemente Al, Cu, Fe, Ni und Na. Insbesondere Natrium zeigt durchgehend für alle Proben inkl. Blindwert die höchsten Werte (16 bis 69 µg/L). Für das Element Eisen wurde ein Blindwert von 0,58 µg/L und



**DIGITAL:** Mehr zu diesem Thema finden Sie unter dem Stichwort „Sartorius Spritzenvorsatzfilter“ auf [www.laborpraxis.de](http://www.laborpraxis.de).

**EVENTS:** Besuchen Sie Sartorius auf der Labvolution in Hannover vom 16. bis 18. Mai 2017.