

***Versuch:
ICP-AES***



1 Versuch: ICP-AES

1.1 Aufbau und Funktionsprinzip einer ICP-AES

1.1.1 Einführung

Bei der plasmaangeregten Atomemissions-Spektrometrie (kurz ICP-AES von **I**nductively **C**oupled **P**lasma - **A**tomic **E**mission Spectrometry (oft wird auch nur ICP abgekürzt ohne Rücksicht auf die Detektionsart)) handelt es sich um eine empfindliche, vielseitig verwendbare spektralanalytische Methode.

Es gibt derzeit bei kommerziellen Geräten drei verschiedene Detektionsarten für das induktiv gekoppelte Plasma: Außer der ICP-AES gibt es als Detektionsart noch die Atomfluoreszenz-Spektrometrie (ICP-AFS) und die Massenspektrometrie (ICP-MS). Außerdem wird mit der ICP als Detektor für die Gaschromatographie und HPLC experimentiert.

1.1.2 Anwendungen

Bei der ICP-AES handelt es sich um eine, was den Anwendungsbereich betrifft, nahezu ideale elementaranalytische Methode. Mit ihr lassen sich nahezu alle Elemente bis in den ppb-Bereich bestimmen. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß eine große Zahl von Elementen in kurzer Zeit und in einem weiten Konzentrationsbereich erfaßt werden können. Elemente die nicht mit der ICP-AES bestimmt werden können sind:

- alle Edelgase;
- die Halogene (bis auf Jod) können wegen den hohen dazu nötigen Anregungsenergien nicht bestimmt werden;
- die Element Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff sind ebenfalls nicht bestimmbar, da sie Bestandteile des Lösungsmittels oder der Umgebungsluft sind. (oder hohe Anregungsenergien besitzen.)

Die folgenden Elemente lassen sich nur mit unzureichender Empfindlichkeit bestimmen:

- Kalium (Nachweisgrenze (NWG): ca. 43mg/l);
- Rubidium (NWG: ca. 38 mg/l);
- Cäsium (NWG ca. 43 mg/l).

Durch die hohe Temperatur des Plasmas entstehen fast nur Störungen durch spektrale Überlagerungen. Diese können durch entsprechende Wahl von anderen Wellenlängen meistens ausgeschaltet werden. Mit der ICP-AES können in der Probe vorhandenen Elemente, die als Haupt-, Neben- und Spurenbestandteil vorkommen, analysiert werden. Da keine chemischen Störungen möglich sind, beschränkt sich die Probenvorbereitung auf einen entsprechenden Aufschluß des Materials. Zeitraubende Trennoperationen entfallen daher meist.

Die ICP-AES kann universell für alle Materialien (nach entsprechendem Aufschluß und Herstellung einer Lösung) eingesetzt werden. Auch Lösungen in organischen Lösungsmitteln können vermessen werden. Hier einige Beispiele:

Biologische Proben:

- Pflanzenmaterial
- Lebensmittel
- Organe von Tieren

Geologische Proben:

- Bodenproben und - extrakte
- Lanthaniden in silikatischen Gesteinen
- Erze

Legierungen:

- Stahl
- Aluminiumlegierungen

Öl, Kohle und Treibstoffe:

- Schwefelgehalt
- Metallgehalte

Qualitätskontrolle:

- Spurenbestandteile in Chemikalien

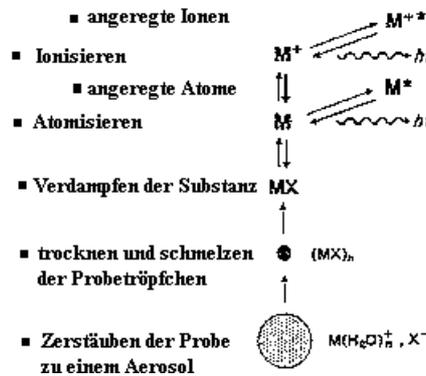
1.2 Grundprinzip der Atomemissions-Spektrometrie

Um Atomspektrometrie betreiben zu können, muß die zu untersuchende Substanz zuerst einmal atomisiert werden. Atomisieren heißt, die Probe zu verdampfen und die chemischen Verbindungen in Atome zu spalten. Ein Atomemissionsspektrum entsteht, wenn die von einem angeregtem Atomdampf ausgesandte Strahlung spektral zerlegt wird. Jedes Element besitzt ein charakteristisches Spektrum mit einer begrenzten Anzahl von Linien. Die Entstehung eines Atomspektrums kann folgendermaßen erklärt werden:

Atome können durch Energiezufuhr (=Anregung) Zustände höherer Energie (d.h. Elektronen "springen" in energetisch höher liegende "Schalen") annehmen. Bei der Rückkehr in einen energieärmeren Zustand wird die aufgenommene Energie als Lichtquant abgegeben. Da die Zahl möglicher Energieniveaus in einem Atom begrenzt ist, entsteht bei spektraler Zerlegung der Strahlung ein Linienspektrum mit einer begrenzten Anzahl von Linien. Nach Planck stehen abgegebene bzw.

aufgenommene Energie und die Wellenlänge der ausgesandte Strahlung in folgendem Zusammenhang: $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$.

Schema der Vorgänge in einer AES-Anregungs- quelle



Als Anregungsquellen können außer dem induktiv gekoppeltem Plasma noch elektrische Bogen- und Funkenentladungen und Flammen verwendet werden. Heutzutage werden diese Techniken allerdings nur noch in geringem Umfang als Anregungsquelle genutzt. Die Technik der Flammenphotometrie wird vor allem im klinischen Bereich zur Bestimmung der Alkali- und Erdalkalielemente in Körperflüssigkeiten benutzt. In der Metallindustrie benutzt man die Funken/Bogen-Anregung zur schnellen Analyse von Legierungen.

Im Emissionsspektrum einer Substanz stecken sowohl qualitative als auch quantitative Informationen über die elementare Zusammensetzung der Probe. Anhand von charakteristischen Spektrallinien kann auf die An- bzw. Abwesenheit von Elementen in der Probe geschlossen werden. Da die Lichtintensität einer Atomemission bei einer bestimmten Wellenlänge der Anzahl der beteiligten Atome bzw. der Konzentration proportional ist, kann mit Hilfe von Vergleichsstandards die Konzentration der Elemente bestimmt werden.



1.2.1 Plasmen:

Ein Plasma ist ein ionisiertes Gas. In einem Plasma sind die Gasatome oder Moleküle zu einem hohen Prozentsatz (oder je nach Temperatur auch vollständig) in positiv geladene Ionen und freie Elektronen zerfallen. Da in einem Plasma bewegliche Ladungsträger vorhanden sind, können Plasmen durch elektromagnetische Felder beeinflusst werden.

Voraussetzung für die Bildung und Aufrechterhaltung eines Plasmas ist die Zufuhr einer ausreichenden Menge an Energie, wobei die Ionisation durch Stöße von energiereichen freien Elektronen erfolgt. Da in Plasmen hohe Temperaturen herrschen, können die Proben in einem Plasma atomisiert und angeregt werden. Der Plasmazustand der Materie ist ein in der Natur „häufig“ auftretendes Phänomen. Da sich die Eigenschaften der gasförmigen Materie im Plasmazustand grundlegend ändern spricht man bei Plasmen auch vom 4. Aggregatzustand der Materie. Technisch werden Plasmen häufig genutzt.

In der Natur vorkommende Plasmen:

Sonnen bestehen im wesentlichen aus einem Wasserstoff/Helium-Plasma

Polarlichter

Blitze

Technisch werden Plasmen unter anderem in folgenden Geräten genutzt:

Gasentladungslampen

Plasmabrenner zum Schneiden von Metallen

Hohlkathodenlampen für die AAS

Niederdruckplasmen zum Ätzen und Abscheiden dünner Schichten bestimmter Materialien in der Halbleiterindustrie

1.3 Aufbau eines ICP-AES Gerätes

Man unterscheidet zwei Arten von ICP-AES Geräten, nämlich sequentiell und simultan arbeitende. Beide Formen unterscheiden sich hauptsächlich im Aufbau der Monochromatoren. Bei sequentiell arbeitenden Geräten steht der gesamte Spektralbereich von 170 bis 900 nm zur Verfügung, so daß alle analytisch nutzbaren Emissionslinien in diesem Spektralbereich verwendet werden können. Dies bietet den Vorteil, bei der Analytik sehr flexibel zu sein. So kann beim Auftreten von Störungen (z.B. Überlagerung von Spektrallinien) auf andere Linien ausgewichen werden. Von Nachteil ist, daß die Linien bei Multielementbestimmungen nacheinander (sequentiell) angefahren werden, so daß Sequenzspektrometer langsamer arbeiten als Simultanspektrometer.

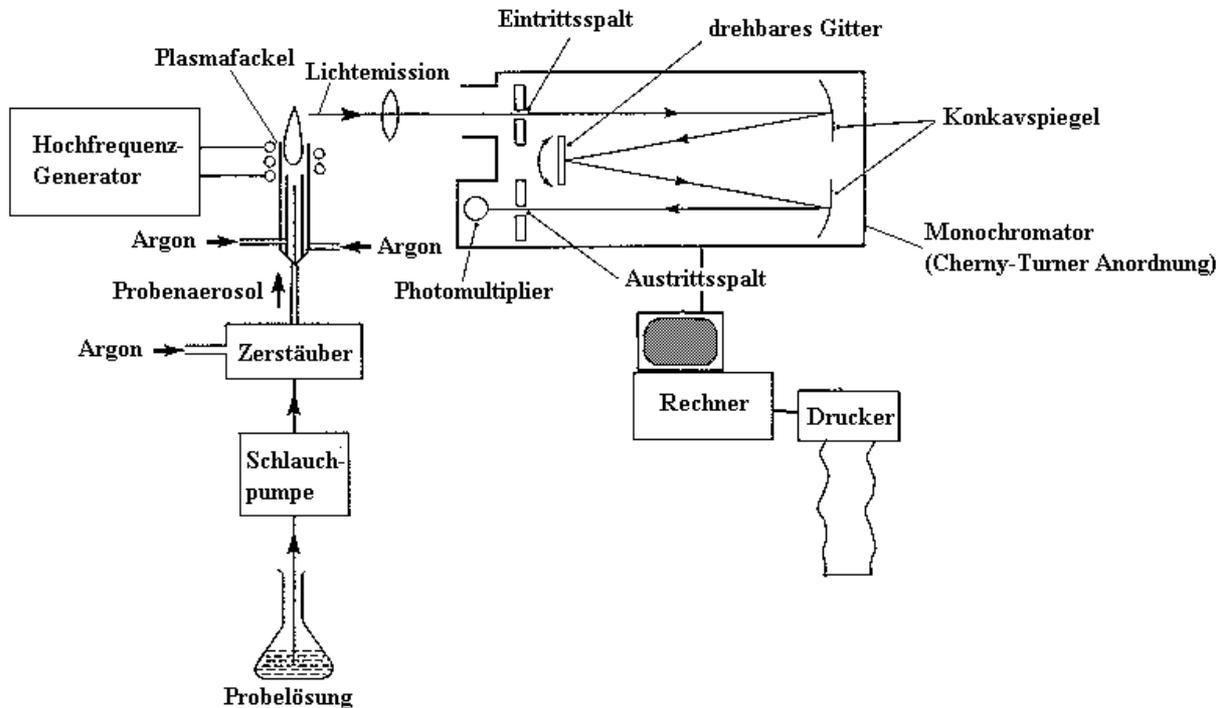
Simultan arbeitende Spektrometer messen bei fest eingestellten Wellenlängen. Sie sind daher unflexibel und auf wenige vom Anwender vorher spezifizierte Analysenmethoden zugeschnitten. Sie arbeiten allerdings sehr viel schneller als sequentielle Geräte und werden vor allem in der Industrie zur Prozesskontrolle eingesetzt.

Die neueste Gerätegeneration "vereint" beide Gerätetypen. Bei diesen Geräten wird das Spektrum mit einem Echellemonochromator flächenhaft abgebildet. Als Detektor wird ein Halbleiterdetektor (Charge-Coupled-Device Detektor; kurz CCD) verwendet. Die Hauptanalysenlinien aller mittels ICP bestimmbarer Elemente werden auf unterschiedliche Segmente des CCD abgebildet. Auf diese Weise wird die simultane Detektion bei hoher Flexibilität möglich.

Das ICP Spektrometer besteht aus folgenden Einheiten:

1. Hochfrequenzgenerator zur Energieversorgung des Plasmas
2. Plasmafackel (zum Atomisieren und Anregen der Probe) mit dem Zerstäuber (zur Probenaufgabe)
3. Spektrometer mit Detektor
4. Rechner mit Drucker

Aufbau eines ICP-AES Messplatzes



1.3.1 Der Hochfrequenzgenerator

Der Hochfrequenzgenerator dient zur Energieversorgung des Plasmas. Er erzeugt eine hochfrequente Wechselspannung (27,12 MHz). Seine maximale Dauerleistung beträgt 2,5 kW. Die in ihm erzeugte Energie wird über eine die Plasmafackel umgebende Spule induktiv in das Plasma eingekoppelt. Die Abwärme des Generators (hauptsächlich durch eine Hochleistungsröhre erzeugt) wird durch einen Ventilator abgeführt. Das Kernstück des HF-Generators ist ein quarzstabilisierter Schwingkreis mit einer Hochleistungsröhre.

1.3.2 Plasmafackel und Probenaufnahme

1.3.2.1 Die Plasmafackel

Man unterscheidet im wesentlichen zwei Fackelformen: Den Argon- bzw. Argon/Argon-Brenner und den Argon/Stickstoff-Brenner. (Im Praktikum wird ein Ar/Ar-Brenner verwendet.) Argon/Stickstoff Fackeln werden heute bei kommerziellen Geräten nicht mehr eingesetzt. Man verwendet Argon als Plasmagas, da es sich leichter als viele Gase ionisieren läßt und trotzdem kostengünstig ist. Außerdem ist es chemisch inerte als Stickstoff.

Die Fackel selbst ist bei beiden Bauformen aus zwei konzentrischen Quarzrohren aufgebaut. Im mittleren Rohr befindet sich ein Keramikrohr aus Aluminiumoxid-Sinter-Keramik, durch welches das die Probelösung enthaltende Aerosol (Argon/Probelösung) in das Plasma eingeführt wird.

1.3.2.2 Fackeln für den Betrieb mit Argon als Plasmagas

Die zur Erzeugung des Plasmas notwendige Energie wird durch die um die Fackel "gewickelte" wassergekühlte Spule nach dem Prinzip des Transformators eingekoppelt. Die Sekundärseite besteht aus einem ionisierten und daher leitendem Gas (= Plasma). Die Temperatur des Plasmas beträgt 6000-8000 K. Die zur Zündung des Plasmas nötige Primäronisation des Argons erfolgt durch die Entladung eines Teslatransformators.

Bei der Ar- und Ar/Ar-Fackel wird Argon sowohl als Plasmagas als auch als Kühlgas verwendet. Das Plasma-Argon wird im unteren Teil der Fackel tangential zwischen Außen- und Innenrohr mit einem Durchfluß von 12-14 l/min eingeführt. Die Kühlwirkung des Argons beruht darauf, daß sich im äußeren Bereich des Rohres die Argonatome sehr schnell bewegen und die Ionisationszone verlassen haben, bevor sie ionisiert werden. Die Argonatome im inneren Bereich haben durch Verwirbelungen an der oberen Kante des Innenrohres verursachte längere Verweilzeiten und bilden das eigentliche Plasma. Die Leistung reiner Argonplasma ist auf maximal 2 kW begrenzt, da oberhalb dieser Leistung das Gas in den äußeren Bereichen der Plasmafackel ionisiert wird und die Kühlwirkung aufgehoben wird. Bei weiterer Erhöhung der Leistung würde die Fackel schmelzen. Routinegeräte arbeiten meist mit einer Leistung um 1 kW. Das Hilfgas wird in das innere Rohr geleitet und dient dazu, das Plasma etwas vom inneren Rohr und dem Probenaufgaberohr abzuheben, und unterstützt so die Kühlfunktion.

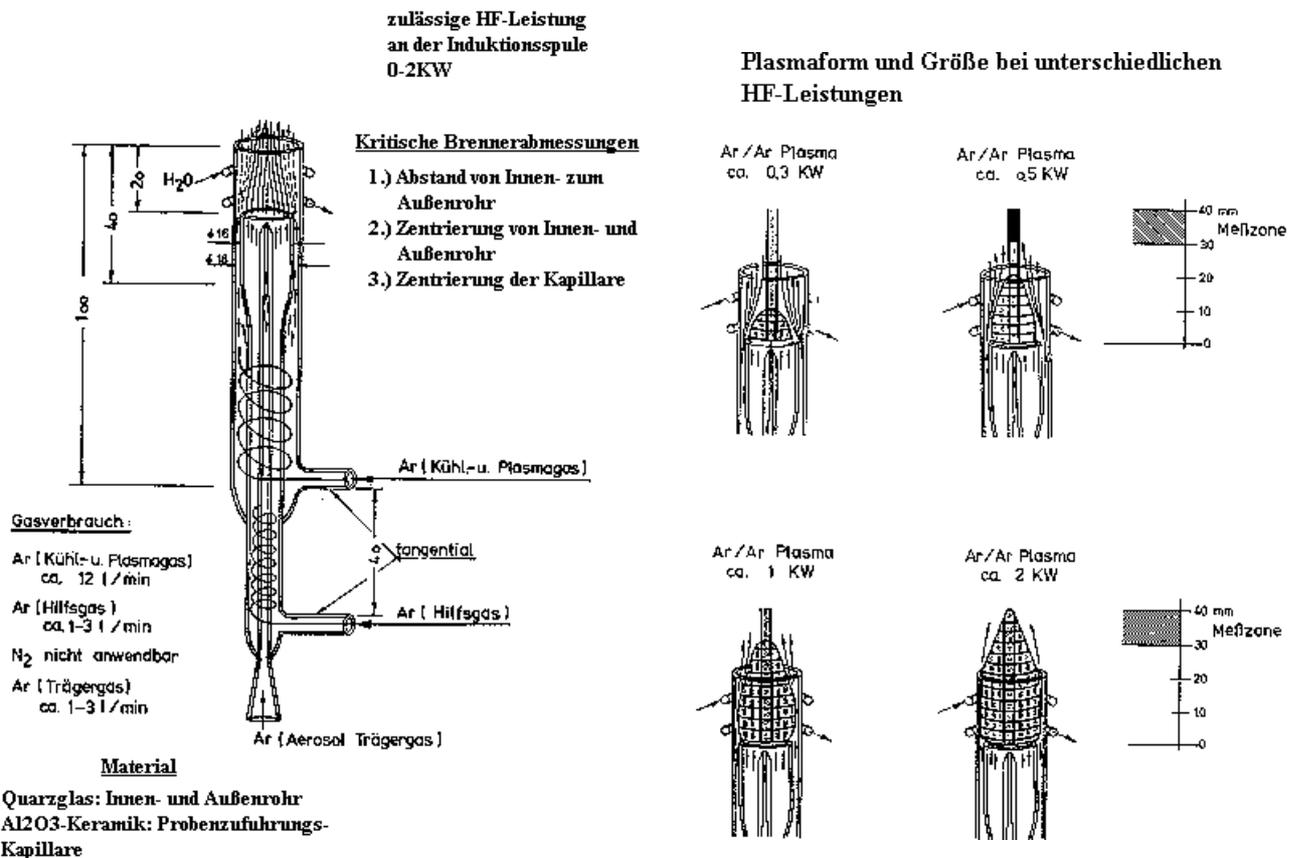
1.3.2.3 Vorzüge des induktiv gekoppelten Plasmas für die Probenanregung:

Durch die Wahl entsprechender Bedingungen wie Frequenz, Brennerform und Gasgeschwindigkeit entsteht ein ringförmiges Plasma. Da das Probenaerosol in einem Tunnel innerhalb des Plasmas entlangströmt, ist wegen der relativ langen Verweilzeit der Probenatome (von einigen ms) im Plasma und den hohen Plasmatemperaturen eine sehr wirkungsvolle Anregung möglich.

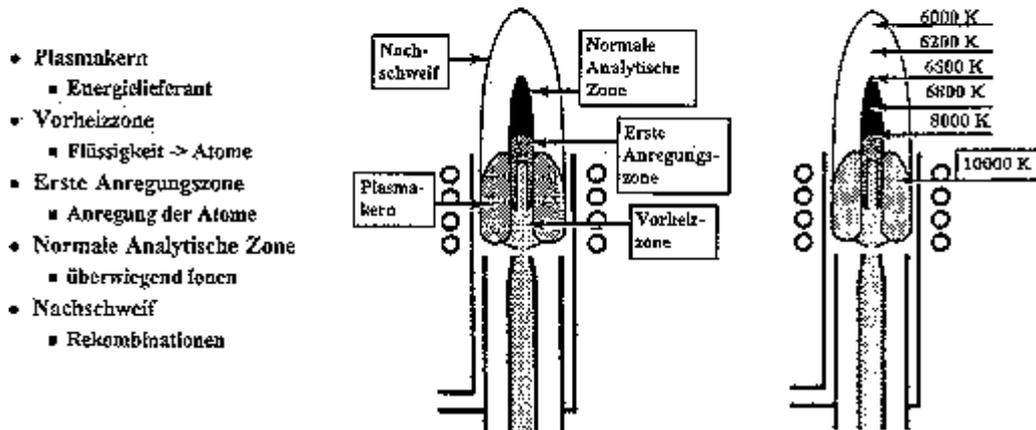
Weil ein mit Argon betriebenes Plasma relativ arm an Sauerstoff ist, treten Störungen der Atomisierung durch Oxid- und Hydroxidbildung, wie sie in der Flamme auftreten, nicht auf.

Ein weiterer Vorteil von induktiv gekoppelten Plasmen als Anregungsquelle für die AES ist ein linearer Arbeitsbereich von 3-6 Dekaden.

Aufbau einer Ar/Ar-Plasmafackel für die ICP



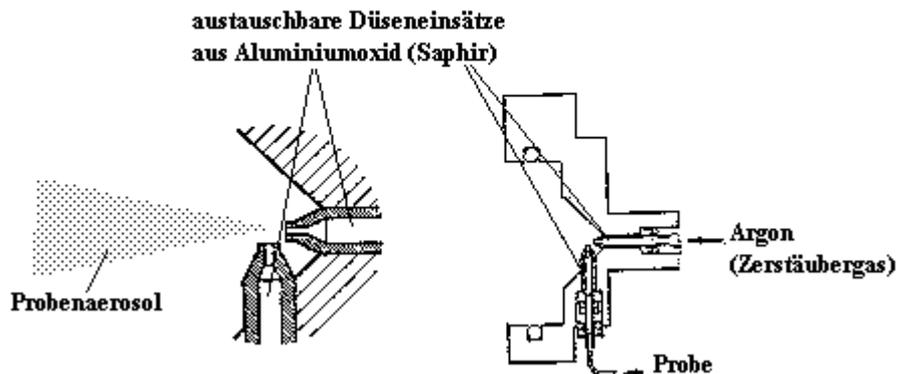
ICP-AES Spektroskopische Zonen



1.3.2.4 Schlauchpumpe und Zerstäuber

Die Probelösung wird durch eine Schlauchpumpe in die Zerstäuberchamber gepumpt. In der Zerstäuberchamber wird mittels eines "Crossflow"-Zerstäubers ein Aerosol Probelösung/Argon erzeugt. Da nur Partikel, die kleiner als 10 µm sind, lange genug in der Schwebe bleiben, gelangen nur einige Prozent der erzeugten Tröpfchen durch das innere Keramikrohr in das Plasma. Die größeren Tröpfchen, die die Stabilität des Plasmas beeinträchtigen würden, setzen sich in der Zerstäuberchamber ab und fließen in den Ablauf. Da der Probeneintrag in das Plasma Energie verbraucht (im Extremfall würde das Plasma verlöschen), ist die maximal mögliche Bruttoförderrate auf etwa 1 ml/min beschränkt. Die Energie wird durch die Verdampfung und Spaltung der in der Probelösung enthaltenen Verbindungen verbraucht.

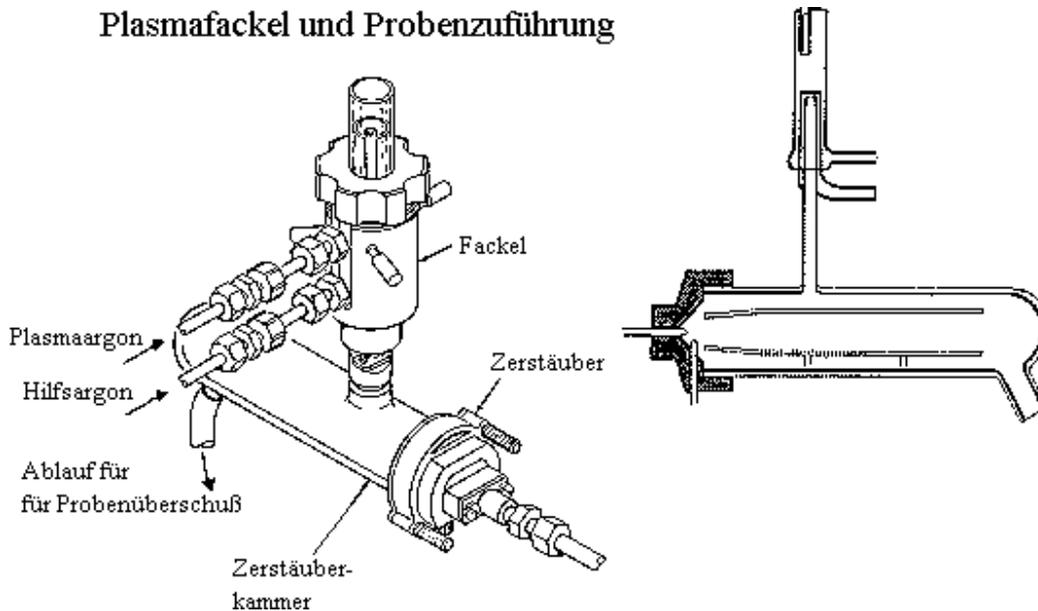
Cross-Flow-Zerstäuber



Schlauchpumpen (oder peristaltische Pumpen) dienen zur konstanten Förderung von flüssigen, in Ausnahmefällen auch gasförmigen Medien. Ein flexibler Kunststoffschlauch wird durch einen sich drehenden Walzensträger zusammengedrückt, so daß Kammern entstehen, in denen sich die Flüssigkeit befindet. Durch die Drehung des Walzensträgers werden die Kammern verschoben, so daß die Flüssigkeit durch den Schlauch gepreßt wird. Auf diese Weise ist eine sehr konstante Förderrate zu erzielen. Die Einstellung der Durchflußmenge wird durch Veränderung der Umdrehungsgeschwindigkeit des Walzensträgers ermöglicht. Die maximal mögliche Förderrate kann durch die Wahl des Schlauchdurchmessers verändert werden.

Ein Cross-Flow-Zerstäuber besteht aus zwei zueinander senkrecht stehenden, offenen Kapillaren, wobei die Öffnungen einige mm voneinander entfernt sind. Durch die eine Kapillare wird ein Gasstrom geführt. Durch die zweite Kapillare wird die Probelösung gepumpt. Die Flüssigkeit wird durch den Gasstrom mitgerissen und zu einem Nebel zerstäubt. Die Güte der Zerstäubung hängt von der Geometrie der Anordnung und den verwendeten Gas- und Flüssigkeitsmengen ab.

Plasmafackel und Probenzuführung



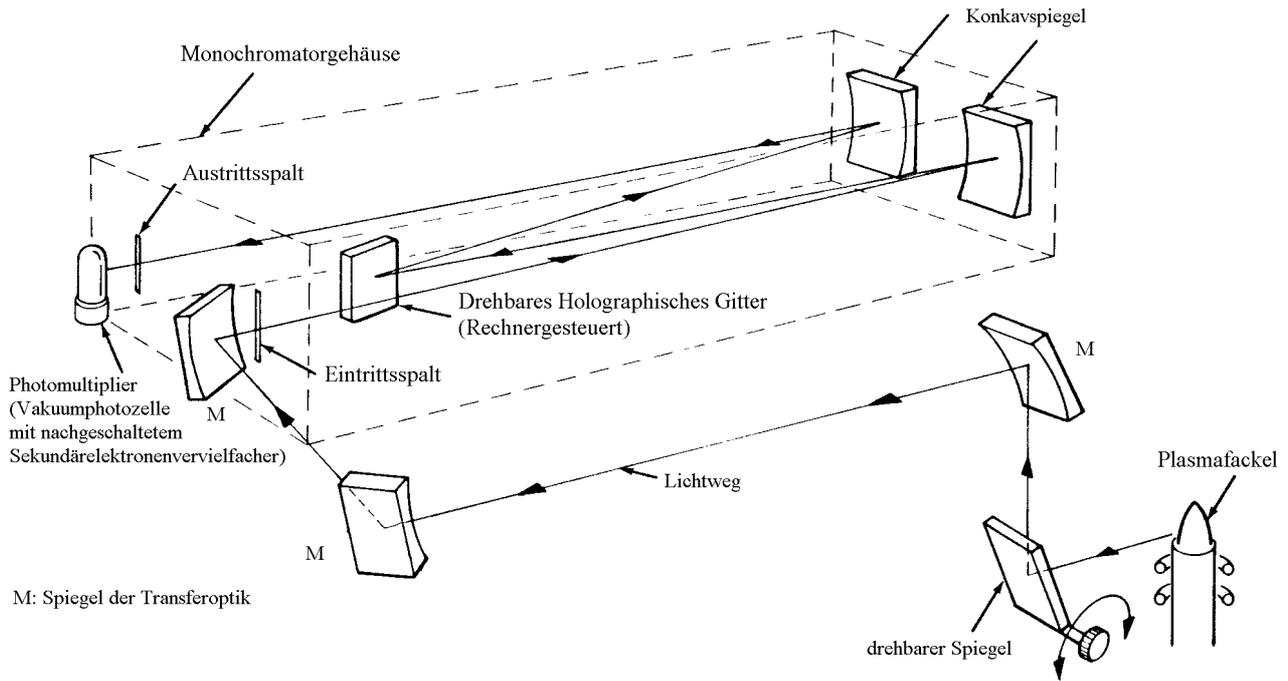
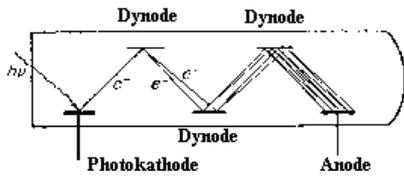
Neben dem Cross-Flow-Zerstäuber gibt es eine Reihe von anderen Zerstäubern, die zum Teil effektiver arbeiten und höhere Salzfrachten ermöglichen. Eine neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Zerstäubertechnik sind Trockenaerosol-Zerstäuber. Die zu bestimmenden Elemente liegen in meist ionischer Form in wäßrigen Medium vor. Das Lösungsmittel stellt also nur den Träger der Analyten dar, der einen Großteil der Plasmaenergie verbraucht. Entfernt man das Lösungsmittel aus dem Aerosol entsteht ein Salznebel. Trägt man nur diesen Salznebel in das Plasma ein, kann mit höheren Stoffströmen gearbeitet werden, wodurch die Nachweisgrenzen auf 1/10 bis 1/5 gesenkt werden.

1.3.3 Spektrometer

Bei dem Spektrometer handelt es sich um einen Gittermonochromator in Czerny-Turner-Anordnung. Das Spektrometer 5000 wurde ursprünglich für die AAS entwickelt und wurde für die Anwendung in der ICP-AES modifiziert. Das vom Plasma emittierte Licht wird durch eine Umlenkoptik auf den Eintrittsspalt projiziert. Mit Hilfe des ersten Konkavspiegels wird das Licht parallelisiert und auf das Gitter projiziert. Die spektrale Zerlegung des Lichts erfolgt an Reflektionsgittern (je ein Gitter für den UV- und den sichtbaren Bereich). Mit Hilfe des zweiten Hohlspiegels wird das Licht auf den Austrittsspalt fokussiert. Da das Gitter drehbar gelagert ist, können durch Drehung des Gitters verschiedene Wellenlängen auf den Austrittsspalt projiziert werden.

Als Detektor dient ein Photomultiplier. Ein Photomultiplier besteht aus einer evakuierten Glasröhre. In dieser Röhre befinden sich die Photokathode, die Anode und bis zu 10 Dynoden. Die Photokathode ist mit einem Material mit niedriger Elektronenaustrittsarbeit (z.B. Cs) belegt. Während des Betriebs liegen die Dynoden und die Anode gegenüber der Kathode auf höherem elektrischem Potential, wobei das Potential von Dynode zu Dynode bis hin zur Anode steigt. Trifft ein Photon auf die Photokathode, wird ein Elektron aus ihr herausgeschlagen. Dieses wird durch die Potentialdifferenz zwischen Kathode und der ersten Dynode zu dieser hin beschleunigt und schlägt aus ihr in Abhängigkeit von der angelegten Spannung mehrere Elektronen heraus. Dieser Vorgang wiederholt sich bei jeder Dynode, so daß eine Elektronenlawine entsteht, die über die Anode an die Elektronik weitergegeben wird. Es ergibt sich also ein multiplikativer Verstärkungseffekt, der von der Zahl der Dynoden und der angelegten Photomultiplier-Spannung (Gain) abhängt.

Photomultiplier (schematisch)



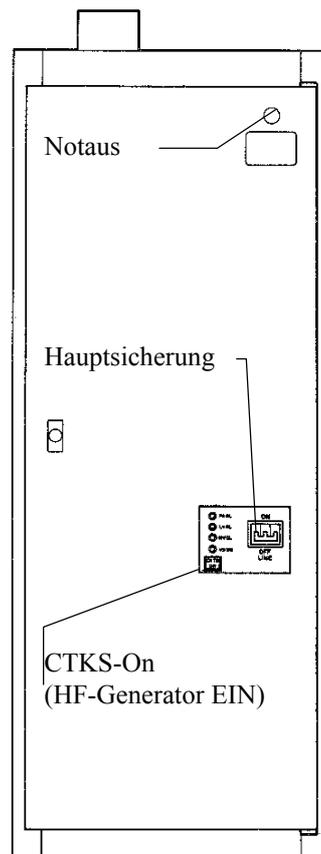
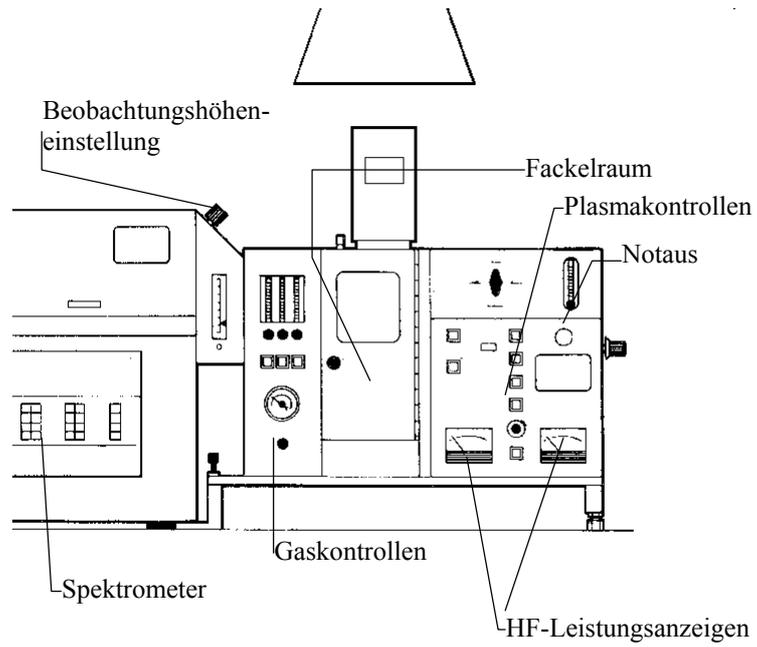
Schema des Monochromators
mit Transferoptik

1.3.4 Rechner

Während des Betriebs werden sämtliche Funktionen des Spektrometers, wie Spaltbreite, Gitterantrieb und Photomultipliertension (Gain) durch den Rechner gesteuert. Die Aufnahme und Auswertung der Messungen wird ebenfalls mit dem Rechner vorgenommen.



1.4 Die Bedienung des Gerätes





1.4.1 Inbetriebnahme des Gerätes

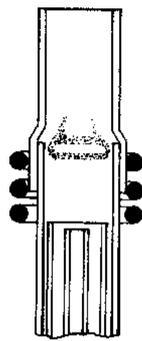
1. Einschalten des HF-Generators mit dem Druckschalter CTKS ON
2. Einschalten des Computers und Druckers
3. "Einschalten" des Spektrometers von STANDBY in die OPERATE Position.
4. Kühlwasser und Argonflasche aufdrehen
5. Spülen des Systems mit Argon (8-10 Minuten). Nach etwa 1 min muß, wenn alles in Ordnung ist, der blaue Schalter RF-OFF aufleuchten. Man schaltet nun die Schlauchpumpe ein und pumpt einige Minuten destilliertes Wasser in die Zerstäuberkammer. Die Schlauchpumpe wird wieder ausgeschaltet und man läßt den Argonstrom weitere 5min durch das Gerät strömen. Erst wenn die Fackel und die Zerstäuberkammer nahezu luftfrei ist, läßt sich das Plasma problemlos zünden
6. Reduzieren des Argon-Stroms in der Zerstäuberkammer auf 0,3 l/min
7. Ausschalten des Argonstroms in der Zerstäuberkammer
8. Einschalten der Hochfrequenz RF-ON

DAS PLASMA WIRD NUR DURCH DEN BETREUER GEZÜNDET.

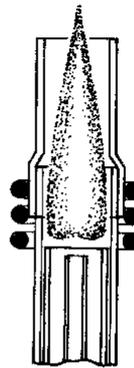
9. Zünden des Plasmas mit ICP-IGNIT

Dies geschieht folgendermaßen:

Mit der einen Hand wird der ICP-IGNIT Schalter bedient. Die andere Hand befindet sich über dem RF-OFF Schalter. Sollte das Plasma ringförmig oder instabil (siehe Abbildung) brennen oder knattern, so muß es sofort wieder ausgeschaltet werden, da das Fackelrohr aus Quarzglas schmelzen würde. (Das Rohr kostet etwa 1000 DM!). Nach einigen Minuten Wartezeit wird ein neuer Zündversuch unternommen.



**instabiles Plasma
(ringförmig, erzeugt ein
knisterndes bzw.
knatterndes Geräusch)**



**stabiles Plasma
(schweiförmig)**

10. Nun wird der Gasstrom für die Zerstäuberkammer wieder eingeschaltet und langsam auf 0.5 l/min eingestellt. Sollte das Plasma erlöschen, so sollte man einige Minuten warten und nach Punkt 6 einen erneuten Zündversuch unternehmen.
11. Einschalten der Schlauchpumpe (1 ml/min)
12. Laden des ICP-Programms



Eingabefehler werden mit Backspace korrigiert

- (1) "idris" ENTER
- (2) login: "icp" ENTER
- (3) UTILITIES

Nun kann zwischen den verschiedene Menüs gewählt werden.

1.4.2 Ausschalten des Gerätes

1. Destilliertes Wasser mit der Schlauchpumpe ansaugen und das Gerät einige Minuten laufen lassen.
2. Schlauchpumpe ausschalten
3. RF-OFF Schalter betätigen
4. Der Argonstrom bleibt noch für einige Minuten an, um noch vorhandene Flüssigkeitsreste zu verdrängen (Diese Reste könnten bei der nächsten Inbetriebnahme Plasma-Zündprobleme verursachen).
5. Kühlwasser und Argonflasche zudrehen.
6. Ausschalten des HF-Generators: ROTEN NOTSCHALTER (Abb. 3.1.C Schalter 12) betätigen (Um die Hochleistungsröhre des HF-Generators zu schonen, sollte man das Gerät erst nach 10 min ganz abschalten.)
7. Spektrometer in STANDBY
8. Rechner: Mit QUIT aus dem ICP-Programm gehen und Rechner und Drucker ausschalten.

1.5 Funktionen des Rechners

1.5.1 Die wichtigsten Modi und ihre Funktion

1. Der Graphik Modus

Im Graphik Modus können Spektren von Standards, Blindproben (Blanks) und Proben aufgenommen werden und graphisch dargestellt werden. Mit ihm werden Störungen erkannt (Vergleich Standard - Probe). Er eignet sich auch dazu, schnell mehrere Element nacheinander zu vermessen und diese ohne vorherige Kalibrierung halbquantitativ zu bestimmen.

2. Element Modus

Im Elementmodus werden die Parameter zur Vermessung einzelner Elemente bei bestimmten Wellenlängen eingegeben und abgespeichert. Es werden eingegeben: Elementname, Wellenlänge, Untergrundkompensation, Standardkonzentration(en), Gain. Es ist möglich, zu einem Element mehrere Elementfiles mit unterschiedlicher Wellenlängenangabe zu erstellen

3. Methodenmodus

Im Methoden Modus werden Elementfiles zu einem Methodenfile zusammengefaßt. Will man z.B. in mehreren ähnlichen Proben Pb, Cd, Zn und Fe bestimmen, so erstellt man einen Methodenfile, der die entsprechenden Elementfiles enthält.

4. Der Utility-Modus



Die beiden für die Messungen wichtigen Funktionen des Utility-Modus sind Wellenlängentabellen (Wave Tables) und Bibliotheks-Modus (Library Mode). Man bedient sie über die Softkeys unter dem Bildschirm.

(1) Die Wellenlängentabellen

Die Wellenlängentabellen haben folgende Funktionen (zu bedienen über die Soft Keys am unteren Bildschirm): Identifikation von Linien, Liste der Linien eines Elements nach Wellenlängen geordnet, Hauptlinien nach Wellenlängen geordnet.

(2) Der Bibliotheks-Modus sucht gespeicherte Files und hat folgende Unterfunktionen:

- ⇒ **List Elements:** Zeigt die gespeicherten Elementfiles
- ⇒ **List Spectrum:** Zeigt die Liste der gespeicherten Spektrenfiles nach Elementen geordnet.
- ⇒ **List Method:** Zeigt die gespeicherten Methodenfiles
- ⇒ **Delete:** Löscht die angegebenen Files
- ⇒ **Recall:** Ruft die einzelnen Files wieder auf.

1.5.2 Weitere Funktionen

(Die hier angegebenen Funktionen werden über die Funktionstasten bedient)

1. Funktionen, die im Graphikmodus benötigt werden:

Lambda Calib: Dient zur genauen Wellenlängenkalibrierung im Graphikmodus

Lambda ID: Dient zur Identifikation unbekannter Linien im Graphikmodus

Back Corr: Bestimmt die Lage der Meßpunkte zur Untergrundkompensation im Graphikmodus.

Display: Ruft im Graphikmodus einzelne Spektren auf

Erase: Löscht im Graphikmodus Spektren vom Bildschirm

2. Funktionen, die den Meßvorgang auslösen

Standard: Startet die Messung eines Standards im Graphik- und Methodenmodus

Blank: Startet die Messung einer Blindprobe im Graphik- und Methodenmodus

Sample: Startet die Messung einer Probe im Graphik- und Methodenmodus

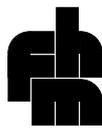
Run Manual: Löst im Methodenmodus die Messung aus

3. Weitere Funktionen

Pfeiltasten: Bewegen den Cursor auf die gewünschte Position

Store: Speichern von Files:

Recall : Aufrufen von Files



1.6 Durchführung der Messungen:

1.6.1 Vorbereitung der Messungen

1.6.1.1 Probenvorbereitung

Bei den meisten kommerziellen Geräten muß die Probe in flüssiger Form vorliegen. Es können daher nach entsprechender Filtration flüssige, wäßrige und organische Medien direkt ohne weitere Behandlung vermessen werden. Liegt die Probe in fester Form vor, so muß sie entsprechend gelöst und/oder aufgeschlossen werden, um sie in eine flüssige Form zu überführen. Da Partikel den Zerstäuber verstopfen würden, muß die Probe auf alle Fälle partikelfrei sein. Um dies zu erreichen, läßt man die Probe sedimentieren und verwendet den klaren Überstand oder filtriert man.

1.6.1.2 Linienauswahl

Will man ein Element bestimmen, so muß man zuerst eine analytisch verwertbare Spektrallinie, die für die Messung geeignet ist, aus einer Wellenlängentabelle auswählen. Man wählt meist eine der intensivsten Linien des Elements, weil bei ihr das Nachweisvermögen am besten ist.

Eine Liste (Anhang) der Spektrallinien für ICP-Messungen enthält meistens folgende Informationen: Das Element(symbol), die Wellenlänge der Spektrallinien, die Art der Spektrallinie (Ionen- oder Atomspektrum), die Konzentration des verwendeten Standards, das Verhältnis zwischen Signal und Untergrund (gültig für die entsprechende Standardkonzentration), die Nachweisgrenze in ppm, den linearen Meßbereich und eventuell auftretende Störungen durch andere Atomlinien oder Molekülspektren.

Hinweis: In älterer Literatur werden oft die Ausdrücke Funken und Bogenspektrum verwendet, wobei das Funkenspektrum dem Ionenspektrum entspricht. Da in einem Funken höhere Energiedichten erreicht werden, können in ihm, im Gegensatz zum Bogen auch Ionen angeregt werden.

- Der Ionisationsstatus (in der Tabelle mit **SI** bezeichnet) gibt an, ob die Linien von einem Atom oder einem Ion stammen. Ionenlinien sollte man bei Präzisionsmessungen in der ICP-AES bevorzugt (falls keine Störung vorliegt) verwenden, da diese etwas unempfindlicher auf Änderungen der Anregungsbedingungen reagieren. Allerdings sind die Atomlinien meist intensiver und sind eher für die Spurenanalytik geeignet. I bedeutet, die Linie stammt von einem neutralen Atom; II bedeutet, die Linie stammt von einem einfach positiv geladenen Ion; III bedeutet, die Linie stammt von einem zweifach positiv geladenen Ion. In manchen Tabellen werden die Atomlinien nicht extra indiziert so, daß nur die Bezeichnungen I und II für die Ionenlinien vorkommen.

- Das Signal/Untergrundverhältnis ist ein Maß für die Empfindlichkeit bei der betreffenden Linie (je größer das Verhältnis, desto empfindlicher kann bei dieser Linie gemessen werden).

- Die Nachweisgrenze (NWG) wurde anhand des Signal/Untergrundverhältnisses geschätzt. Die tatsächliche NWG kann daher von den Tabellenwerten abweichen.

1.6.1.3 Mögliche Störungen

Chemische Störungen:

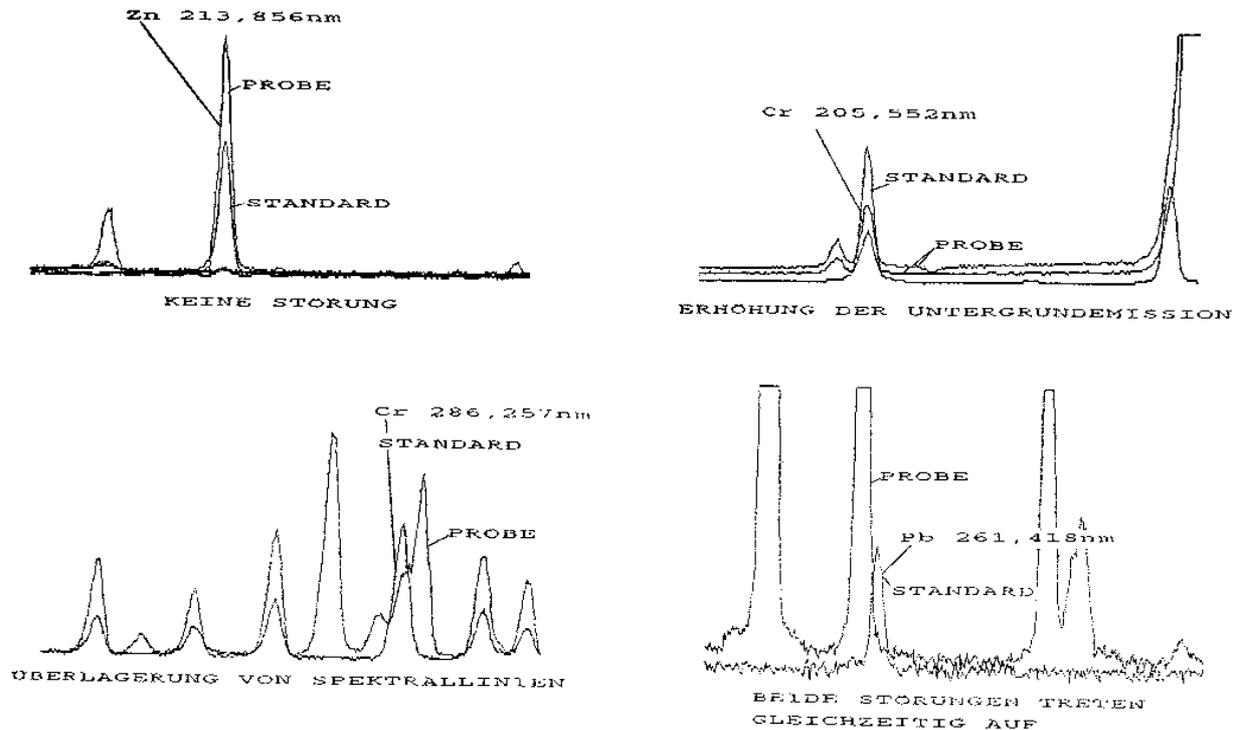
Wegen der hohen Plasmatemperatur treten bei der ICP keine chemischen Störungen auf, da chemische Verbindungen vollständig gespalten werden. Bei hohen Gesamtsalzgehalten der Probenlösung treten Fehler durch Matrixelemente (Untergrunddefekte) auf, wenn reine und verdünnte Standards und Blindproben verwendet wurden.

Überlagerung von Spektrallinien:

Die Hauptstörungen bei der ICP werden durch die Überlagerung von Spektrallinien verursacht. Probleme treten vor allem bei höheren Konzentrationen von Elementen (wie z.B. Eisen) auf, die eine sehr große Zahl möglicher Linien besitzen (bei Eisen sind es ca 20000 Linien). Störungen durch die Überlagerung von Spektrallinien beseitigt man, indem man für das zu bestimmende Element eine ungestörte Linie auswählt. Unter Umständen ist eine derartige Störung nicht sofort zu erkennen, da in seltenen Fällen eine direkte Überlagerung stattfindet, die vom Spektrometer nicht mehr aufgelöst werden kann. Daher ist es bei unbekanntem Proben unerlässlich, mit Hilfe von Spektraltabellen nach möglichen Störlinien zu suchen, wobei man sich

zuerst auf die häufigen Elemente wie Eisen, Calcium usw. beschränken sollte. Untersucht man spezielle Legierungen oder Erze, deren Hauptbestandteile bekannt sind, so bestimmt man zuerst den Gehalt der Hauptbestandteile. Zur Bestimmung der Neben- und Spurenbestandteile, setzt man der Blindprobe und dem Standard die gefundenen Elemente in der entsprechenden Konzentration zu. Auf diese Weise lassen sich spektrale Überlagerungen erkennen und andere Störungen durch Matrixbestandteile verringern oder ganz vermeiden.

WICHTIGE STÖRUNGEN



Störungen durch hohe Salzgehalte:

Eine weitere Störung entsteht durch hohe Salzgehalte. Die Salze müssen im Plasma verdampft und dissoziiert werden, wodurch dem Plasma Energie entzogen wird. Es steht dadurch weniger Energie zur Anregung zur Verfügung; die Emissionsintensitäten sinken. Als Folge können Minderbefunde von einigen Prozent auftreten. Will man Präzisionsmessungen durchführen, so kann man die Störung durch folgende Maßnahmen vermindern:

- Man setzt dem Standard und der Blindprobe dieselben Matrixelemente (Hauptbestandteile der Probe) in genau derselben Konzentration, wie sie in der Probe vorhanden sind, zu.
- Man verwendet einen internen Standard

Störung durch Veränderung der Untergrundemission:

Das Argonplasma emittiert nicht nur Strahlung einzelner Wellenlängen sondern auch die Strahlung eines Kontinuums. Durch bestimmte Elemente, wie z.B. Aluminium, kann dies in bestimmten Spektralbereichen, verursacht durch Rekombination von Ionen und Elektronen, zu einer Erhöhung der Untergrundstrahlung kommen. Die Untergrundverschiebung kann mit Hilfe des Rechners kompensiert werden. Hierzu müssen zwei Punkte festgelegt werden, durch die der Rechner die Basislinie legt.



1.6.2 Durchführung der eigentlichen Messungen

Nachdem die Proben entsprechend aufgeschlossen wurden und die benötigten Standardlösungen usw. bereitgestellt wurden, kann mit der praktischen Durchführung der Messungen begonnen werden. Die Durchführung der Messung geht man folgendermaßen vor:

1. Einschalten des Geräts wie oben beschrieben.
2. Messung der Standardlösungen/Proben im Graphikmodus. Erkennen und Berücksichtigung von Störungen, falls erforderlich halbquantitative Analyse.
3. Erstellen von Elementfiles.
4. Erstellen von Methoden.
5. Exakte Messung im Methodenmodus.

1.6.2.1 Erstellen von Graphikfiles / Messung im Graphikmodus

Da Störungen, wie Untergrundverschiebung und Überlagerung von Linien, im Graphikmodus sofort erkannt werden können, wird am Anfang der Messung ein Spektrenausschnitt der Probe aufgenommen und im Graphikmodus betrachtet. Es ist auch darauf zu achten, daß die Elementkonzentration der Probe nicht wesentlich größer als die des Standards ist.

1. Auswahl der entsprechenden Wellenlänge, z.B. Co 228.26 nm aus einer Liste (siehe Anhang)
2. Überprüfen, ob ein Graphikfile von Co bei dieser Wellenlänge existiert.

- (1) Funktionstaste **UTILITIES** drücken
- (2) Softkey **BIBLIOTHEK** drücken
- (3) Softkey **SPEKTRUM LISTE** drücken

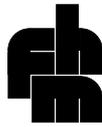
3. Ist Co228 vorhanden, ruft man den Graphikfile mit der Funktionstaste **RECALL** auf und springt zu Punkt 5.
4. Ist kein File vorhanden, so muß man einen solchen erstellen.

- (1) Funktionstaste **GRAPHICS** betätigen
- (2) Eingabe: **SPEKTRA NAME** "Co 228"
- (3) Eingabe: **WAVELENGTH** "228.261"
- (4) Eingabe: **DELAY** "20"

5. Ansaugen des Standards, der Probe oder der Blindprobe (Man wartet jetzt einige Sekunden bis die Luftblase den Zerstäuber erreicht hat.)
6. Auslösen der Messung

Je nach angesaugter Lösung Funktionstaste **STANDARD** oder **SAMPLE** oder **BLANK drücken.**

7. Sind keine Störungen aufgetreten, so wird der File mit der Funktionstaste **STORE** zur späteren Auswertung abgespeichert.
8. Für die genaue Messung springe nun zu Punkt
9. Sollen weitere Elemente vermessen werden oder trat eine Linienüberlagerung auf zurück zu Punkt 1.



1.6.2.2 Halbquantitative Auswertung der Messungen im Graphikmodus

Achtung: Die Messung im Graphikmodus läßt nur eine halbquantitative Bestimmung zu und ist nur durchführbar, wenn keine größere Erhöhung der Untergrundemission im verwendeten Spektralbereich vorliegt.

1. Aufrufen des entsprechenden Graphikfiles wie folgt:

- (1) Funktionstaste **UTILITIES** drücken
- (2) Softkey **BIBLIOTHEK** drücken
- (3) Softkey **SPEKTRUM LISTE** drücken
- (4) den gewünschten File mit **RECALL** aufrufen

2. Aufrufen des Standardspektrums

- (1) Den Namen des Spektrums eingeben und anschließend die Taste **DISPLAY drücken.**
- (2) Den **LINIENCURSOR** mittels **PFEILTASTEN** auf die **LINIENMITTE** bringen.
- (3) Eingabe der **STANDARDKONZENTRATION**: wurde z.B. ein 10 ppm Standard verwendet gibt man 10.000 ein und drückt anschließend die Taste **INTENSITY/CONC**

3. Aufrufen des Blankspektrums

- (1) Den Namen des Spektrums eingeben und anschließend die Taste **DISPLAY drücken.**
- (2) Eingabe der Elementkonzentration (0 ppm) der Blindprobe: 0.000 eingeben und anschließend **INTENSITY/CONC** drücken

4. Aufrufen des **PROBENSPEKTRUMS** und Konzentrationsbestimmung

Durch drücken der Taste **INTENSITY/CONC** wird die Konzentration des zuletzt aufgerufenen Probenspektrums angezeigt.



1.6.2.3 Erstellen von Elementfiles:

Zur Erstellung von Elementfiles werden die Schritte 1-4 im Graphikfile des entsprechenden Elements durchgeführt.

1. Aufrufen des entsprechenden Graphikfiles wie folgt:

- (1) Funktionstaste **UTILITIES** drücken
- (2) Softkey **BIBLIOTHEK** drücken
- (3) Softkey **SPEKTRUM LISTE** drücken
- (4) den gewünschten File mit **RECALL** aufrufen

2. Aufrufen des Standardspektrums und des Probenspektrums

- (1) Den Namen des Standardspektrums eingeben und anschließend die Taste **DISPLAY drücken**.
- (2) Den Namen des Probenspektrums eingeben und anschließend die Taste **DISPLAY drücken**.

3. Mit dem Liniencursor auf Linienmaximum des Standards gehen.

4. Durch Drücken von **CALIB** die Wellenlängenkalibration durchführen.

5. Geeignete Stellen für die Untergrundkorrektur auswählen (Je eine rechts und eine links von der Linie) und Liniencursor auf die entsprechende Stelle bewegen. Anschließend Taste **BACK CORR** drücken.

6. Wechsel in den Elementmodus durch Drücken der Taste **ELEMENT**. Daten aus dem Graphikmodus, wie Name, Wellenlänge, usw. werden, soweit benötigt, automatisch in den Elementmodus übernommen.

7. Konzentrationseinheit des Standards eingeben:

Den blauen Cursor durch mehrmaliges Drücken der Taste **ENTER** auf "Einheit" bringen. Eingabe der Einheit, z.B. "ppb". Anschließend **ENTER** drücken.

8. Zahlenwert der verwendeten Standards eingeben: z.B. "10.000" **ENTER**

9. Abspeichern des Elementfiles durch betätigen der Funktionstaste **STORE**



1.6.2.4 Erstellen von Methodenfiles

Falls die gewünschte Methode noch nicht existiert muß sie erstellt werden.

1. Methodennamen eingeben
Eingabe des Methodennamens, z.B. „B249“, anschließend Softkey **METHOD NAME** drücken
2. Die Meßverzögerung in Sekunden eingeben. (Die Meßverzögerung ist die Zeit, die vergeht bis das Aerosol der neuen Probenlösung das Plasma erreicht. Sie beträgt im allgemeinen 30-60s.)
3. Einen oder mehrere vorhandene Elementfiles in die freien Felder eingeben
Eingabe von z.B. „Pb220“ Anschließend Softkey **ELEMENT NAME** drücken. Der später verwendete Standard muß alle angegebenen Elemente in der entsprechenden Konzentration enthalten.
4. Abspeichern der Methode mit der Funktionstaste **STORE**

1.6.2.5 Messung im Methodenmodus

1. Aufrufen der Methode
 - (1) Funktionstaste **UTILITIES**
 - (2) Softkey **BIBLIOTHEK**
 - (3) Softkey **METHODENLISTE**
 - (4) Anwählen der gewünschten Methode mittels Pfeiltaste
 - (5) Aufrufen mit **RECALL**
2. Messung starten
Funktionstaste **RUN MANUAL**
3. Messung nach Anweisung des Rechners in folgender Reihenfolge
 - (1) Standard
 - (2) Blindprobe
 - (3) Proben



Anhang :Analytisch wichtige Spektrallinien für die ICP

Erklärungen:

1. **SI:** Herkunft der Linie
 - (1) **I:** Die Linie wird von einem Atom emittiert
 - (2) **II:** Die Linie wird von einem einfach positiv geladenen Ion emittiert
2. **NWG:** Geschätzte Nachweisgrenze (die mit dem ICP 6000 erreichbaren Nachweisgrenzen liegen um den Faktor 2 bis 5 höher.)
3. **Bemerkung/Spektrale Störung:** Störungen, die im Labor für Instrumentelle Analytik nachgewiesen wurden.
1000mg/l Zr ↔ 6,4mg/l Ag bedeutet: Eine Lösung mit 1000mg/l Zr (Störelement) erzeugt ein Signal wie 6,4mg/l Ag (Analyt)
4. **Möglich Spektrale Störungen:** Spektrale Störungen, die nach den Wellenlängentabellen auftreten können. Hier sind jedoch auch Linien verzeichnet, die sehr schwach sind oder unter den Anregungsbedingungen des Plasmas (ICP 6000 von Perkin-Elmer) nicht nachweisbar sind.
5. **Lin.Bereich:** Linearer Messbereich entweder aus der Perkin-Elmer Methodensammlung ICP entnommen oder experimentell bestimmt.