

Neue Einsatzmöglichkeiten der ICP-OES durch Fortschritte in der spektralen Auflösung und Plasmastabilität

Dr. Jan Scholz, Produktspezialist

Analytik Jena AG

Seit der Einführung der ICP-OES stellen die spektrale Auflösung und die analytische Stabilität des Plasmas in Bezug auf Genauigkeit und Empfindlichkeit eine der größten applikativen Herausforderung dar.

Die große Anzahl an Emissionslinien des Plasmas führt häufig zu Überlagerungen zwischen den Linien des Analyten und denen von Begleitelementen. Bei vielen Probenmatrices haben diese Spektralinterferenzen negative Auswirkungen auf die Quantifizierung von Analytsignalen und schränken so die Auswahl der Analytlinien stark ein. Daher werden oft weniger empfindliche Alternativlinien mit schlechteren Nachweisgrenzen verwendet.

Des Weiteren wird das effektive Nachweisvermögen der ICP-OES auch von der Fähigkeit des Plasmas hohe Probeneinträge zu tolerieren, beeinflusst. Für matrixreiche Proben wie Solen, Rohöl oder hochlegierte Stähle sind die Nachweisgrenzen immer dann am besten, wenn eine hervorragende Plasma- und Signalstabilität bei minimaler Probenverdünnung erreicht wird. Andernfalls sind durch starke Probenverdünnung kleine Analytsignale von Spuren und Ultraspuren nicht mehr nachweisbar.

Am Beispiel des PlasmaQuant® PQ 9000 von Analytik Jena werden erweiterte Einsatz- und Anwendungsbereiche und -möglichkeiten der ICP OES durch verbesserte hoch auflösende Array-Technologie beschrieben.



Abb 1: PlasmaQuant® PQ 9000 von Analytik Jena.

Möglichkeiten der spektralen Auflösung

Für eine Vielzahl von Probenmatrices ermöglicht die hohe Auflösung des PlasmaQuant® PQ 9000 von Analytik Jena eine gute Qualität bei der Erfassung von Spektraldaten in der Elementaranalyse. Mit einer spektralen Auflösung von ca. 2 pm bei 200 nm kann die High-Resolution-Optics deutlich mehr Spektralinterferenzen auflösen als konventionelle ICP-OES-Geräte. Dies zeigt sich besonders deutlich am Cadmium/Arsen-Linienpaar bei 228,8 nm (Abbildung 2).

Dieses Spektrum einer Bodenprobe, welche Spuren von Cadmium ($\leq 5 \mu\text{g/L}$) und Arsen ($\leq 50 \mu\text{g/L}$) enthält, zeigt zwei deutlich voneinander getrennte Linien bei 228,802 nm (Cd) und 228,812 nm (As), deren volle Halbwertsbreite 3,4 bzw. 3,0 pm beträgt. Durch diese hochauflösende Spektraldarstellungen kann ein Cadmiumüberbefund aufgrund erhöhter Arsengehalte vermieden werden. Hinzu kommt, dass die spektral ungestörte und sehr empfindliche Arsenlinie bei 228,812 nm nunmehr für analytische Anwendungen zur Verfügung steht. Die Nachweisgrenze von $2 \mu\text{g/L}$ ermöglicht zum Beispiel die Spurenanalytik in pharmazeutischen Produkten.

Plasmaleistung für salzhaltige Probenmatrices

Die Aufrechterhaltung der Plasmastabilität bei gesteigertem Probeneintrag sowie infolgedessen eine gute Signalstabilität mit niedrigem Signal/Rausch-Verhältnis ist eine wichtige Voraussetzung für eine breite Anwendbarkeit der ICP-OES. Bei der Analyse von Soleproben oder Fusionsprodukten gelten beispielsweise Intensitätsschwankungen, die

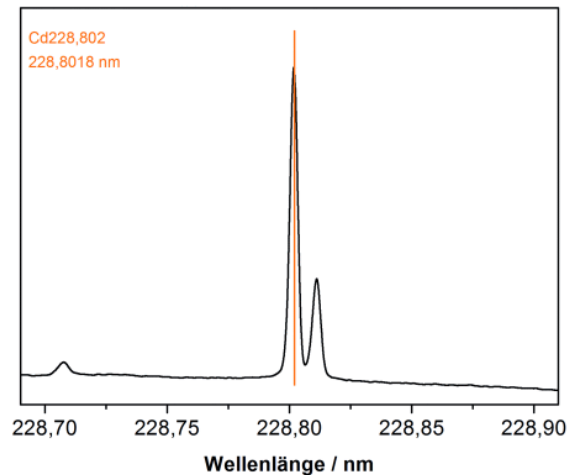


Abb. 2: HR ICP optisches Emissionsspektrum einer Bodenprobe mit der Cd 228,802 nm-Linie (orange Linie) in unmittelbarer Nähe zu der As 228,812 nm-Linie.

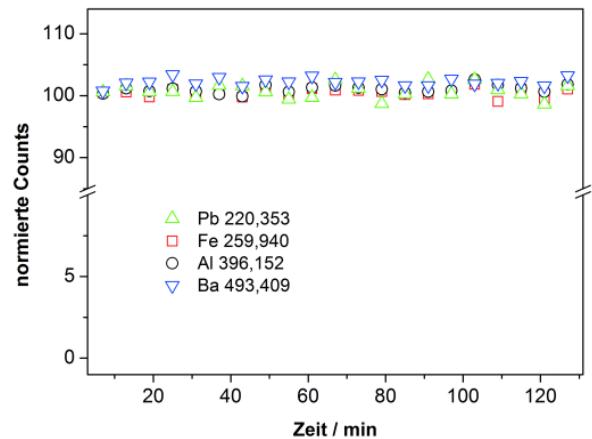


Abb. 3: Plot der normalisierten Intensitäten für vier Emissionslinien einer 30 g/L NaCl-Lösung.

über einen durchschnittlichen Arbeitstag ± 5 bis 10 % nicht überschreiten, als akzeptabel.

Am Beispiel einer Probe eines Elektrolysebads mit einem nominalen NaCl-Gehalt von 30 g/L (Abbildung 3) wird deutlich, dass aufgrund des freilaufenden High-Frequency-Generators, die normalisierten Intensitäten einer mit 1 mg/L Blei, Eisen, Aluminium und Barium aufgestockten Elektrolysebadprobe über den Zeitraum von zwei Stunden nur sehr geringe Abweichungen aufweisen. Das

ist insofern bemerkenswert, als dass hier kein interner Standard verwendet wurde und die für diese Matrix erreichten Nachweisgrenzen bei 1,0 µg/L für Pb, 0,34 µg/L für Fe, 0,42 µg/L für Al sowie 0,01 µg/L für Ba lagen.

Empfindlichkeit bei hochlegierten Stählen

Die Spuren- und Ultraspurenanalyse von hochlegierten Stahlproben stellt für die konventionelle ICP-OES eine der komplexesten Aufgaben dar, weil der hohe Eisengehalt bei mehr als 3.300 registrierten Eisen-Emissionslinien unzählige Spektralinterferenzen hervorbringt. Das Emissionsspektrum solcher Stahlproben wird darüber hinaus durch hohe Gehalte an refraktären Zusatzstoffen, wie zum Beispiel Molybdän, Vanadium oder Wolfram weiter verkompliziert, da diese ihrerseits zahlreiche Emissionslinien beisteuern.

Wenn in derart komplexen Proben u.a. Ultraspuren an Bor bestimmt werden sollen, wird in ICP-Techniken meist versucht durch Verdünnen der Originalprobe matrixbezogene Spektralinterferenzen zu unterdrücken. Bei konventionellen ICP-OES Geräten mit normaler Empfindlichkeit und Auflösung wird deutliche Probenverdünnung jedoch dazu führen, dass das Bor-Signal ganz verschwindet.

Auch in diesem Fall ermöglicht die hohe spektrale Auflösung und Empfindlichkeit eine Verbesserung der Messergebnisse.

So ist zum Beispiel die Bor-Linie bei 182,581 nm im Spektrum einer hochlegierten Stahlprobe als Einzellinie in einem komplexen spektralen Muster aus Emissionslinien (meist Eisen und Molybdän) klar erkennbar (Abbildung 4). Die B 182,581 nm-Linie ist zwar nicht die empfindlichste der Bor-Linien, jedoch ist sie frei von Interferenzen und bietet bei einer Nachweisgrenze von 0,64 mg/kg eine erstklassige Empfindlichkeit.

Die hohe Stabilität bei der Routine-Spurenanalyse von hochlegierten Stahlproben zeigt sich insbesondere beim Vergleich des gemessenen Bor-Gehalts in einem zertifizierten Referenzmaterial (ZRM). Ein Mittelwert von 24,8 mg/kg stimmt gut mit dem zertifizierten Wert von 26±2 mg/kg für das entsprechende ZRM überein (Tabelle 1). Außerdem wurden für weitere Spurenelemente wie Phosphor oder Aluminium sowie für Hauptelemente wie Chrom oder Kupfer ebenfalls gute Empfindlichkeiten, und folglich eine gute Methodenstabilität erreicht.

Fazit

Durch die Verbesserungen im Bereich der spektralen Auflösung und der Empfindlichkeit sowie die erreichte Matrixtoleranz des Plasmas durch den Einsatz des PlasmaQuant® PQ 9000 von Analytik Jena, können die Einsatzmöglichkeiten der ICP-OES in vielen Bereichen erweitert und optimiert werden.

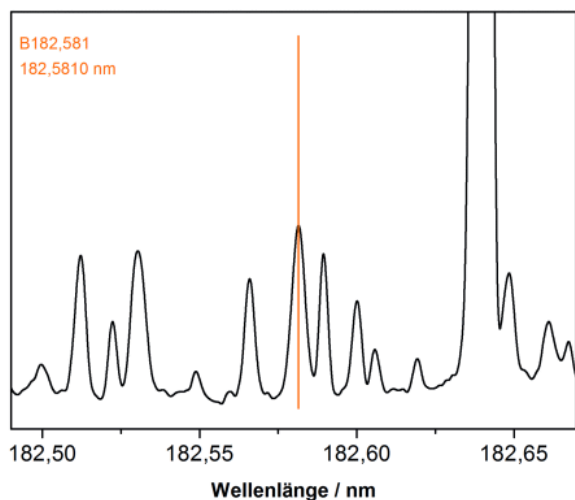


Abb.4: HR ICP optisches Emissionsspektrum der B182.581 nm-Linie in hochlegiertem Stahl.

Tab. 1: Messergebnisse eines EURONORM Standard-Referenzmaterials.

Element	ZRM-Nr. 284-2 [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	Wiederfindung [%]	Nachweisgrenze [mg/kg]
Cr 267,716	168110	173 460	103	0,14
Ni 341,476	107200	102 400	95,5	0,22
Mo 202,030	21110	20 980	99,4	0,52
Cu 327,396	1831	1865	102	0,24
Co 228,615	530	498	94,0	0,76
V 290,881	425	400	94,1	0,20
P 178,224	258	248	96,1	9,78
Al 394,401	27	28,5	105	0,64
B 182,581	26	24,8	95,4	0,64