

## **Short introduction:**

- sample preparation
- sample introduction
- instrumentation ICP-OES
- quantitative analysis

Bodo Hattendorf, Trace Element and Micro Analysis,  
Laboratory of Inorganic Chemistry, HCI G107  
[bodo@inorg.chem.ethz.ch](mailto:bodo@inorg.chem.ethz.ch)

# *Introduction – 2 Minute Task*

---

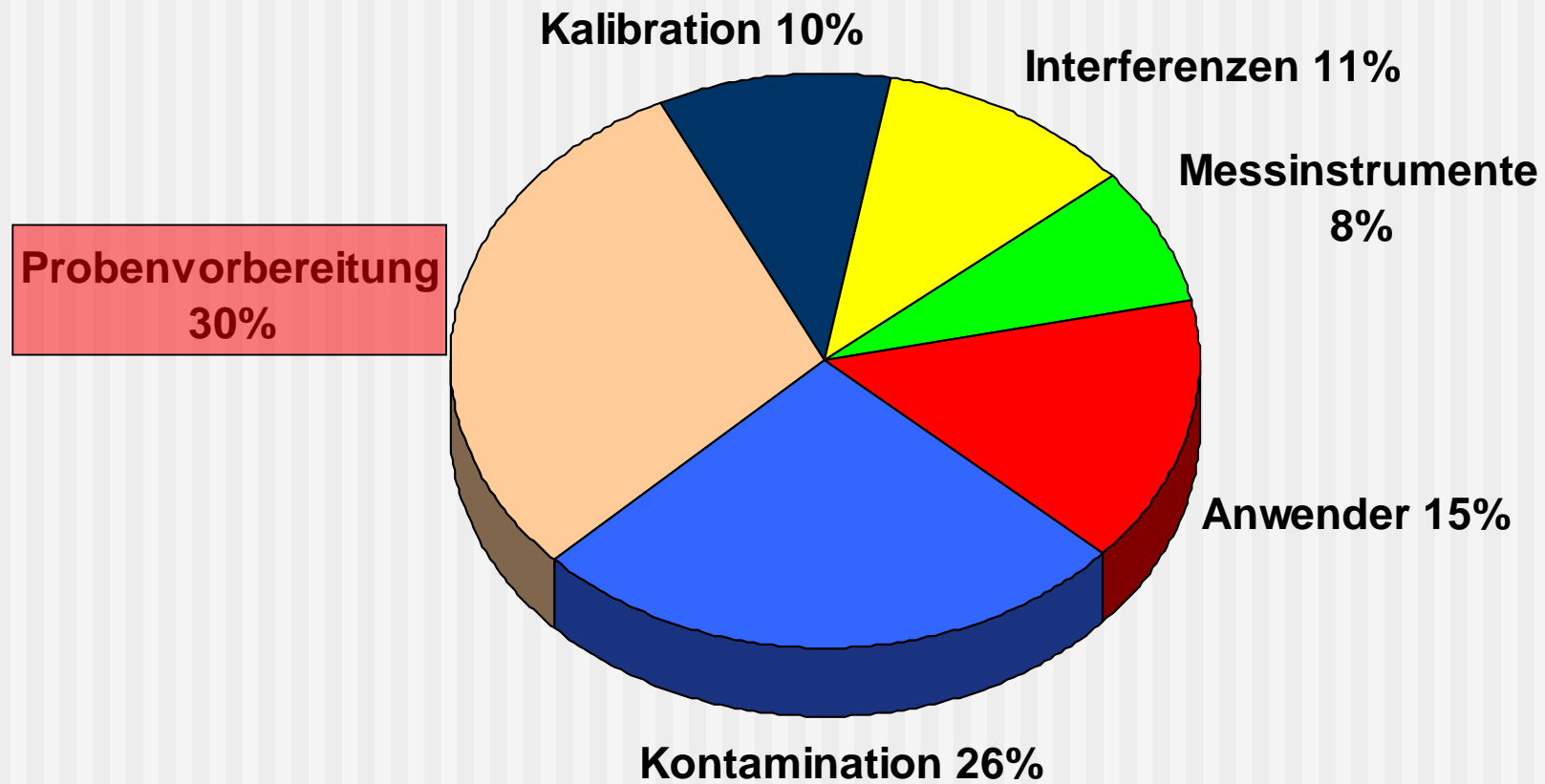
**ICP-OES**

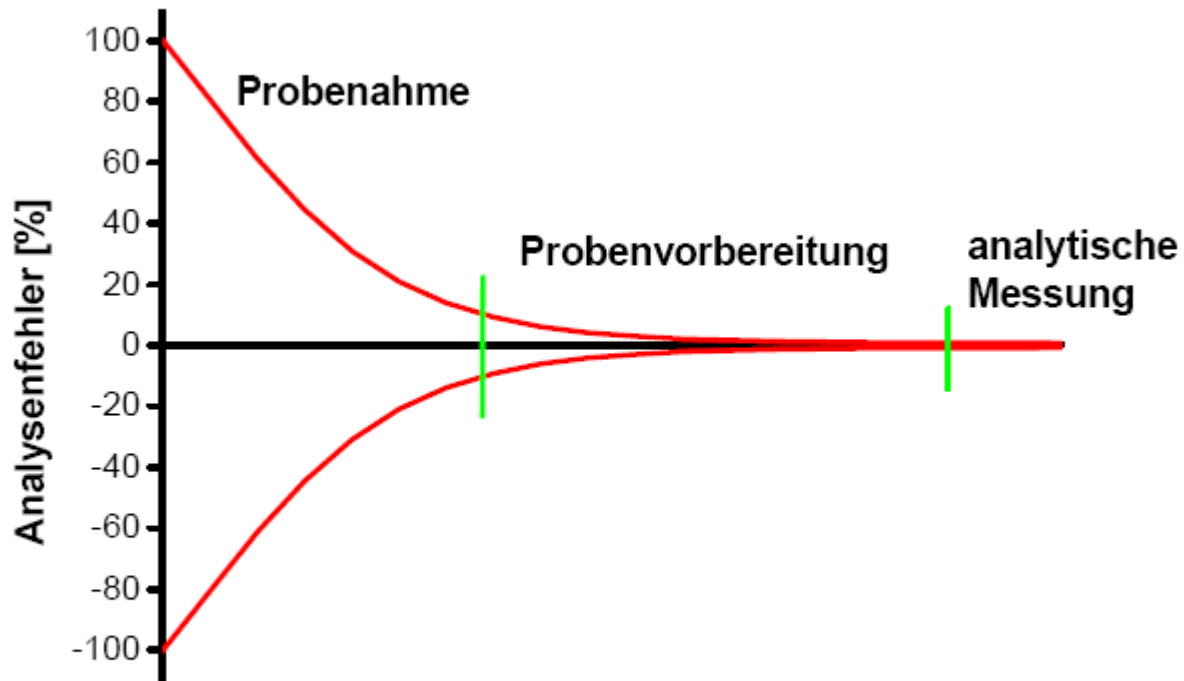
***Provide me an question you would like to have answered concerning elemental analysis***

**Consider:**

**Why? What? Precision? Accuracy?**

## Fehlerquellen einer Analyse





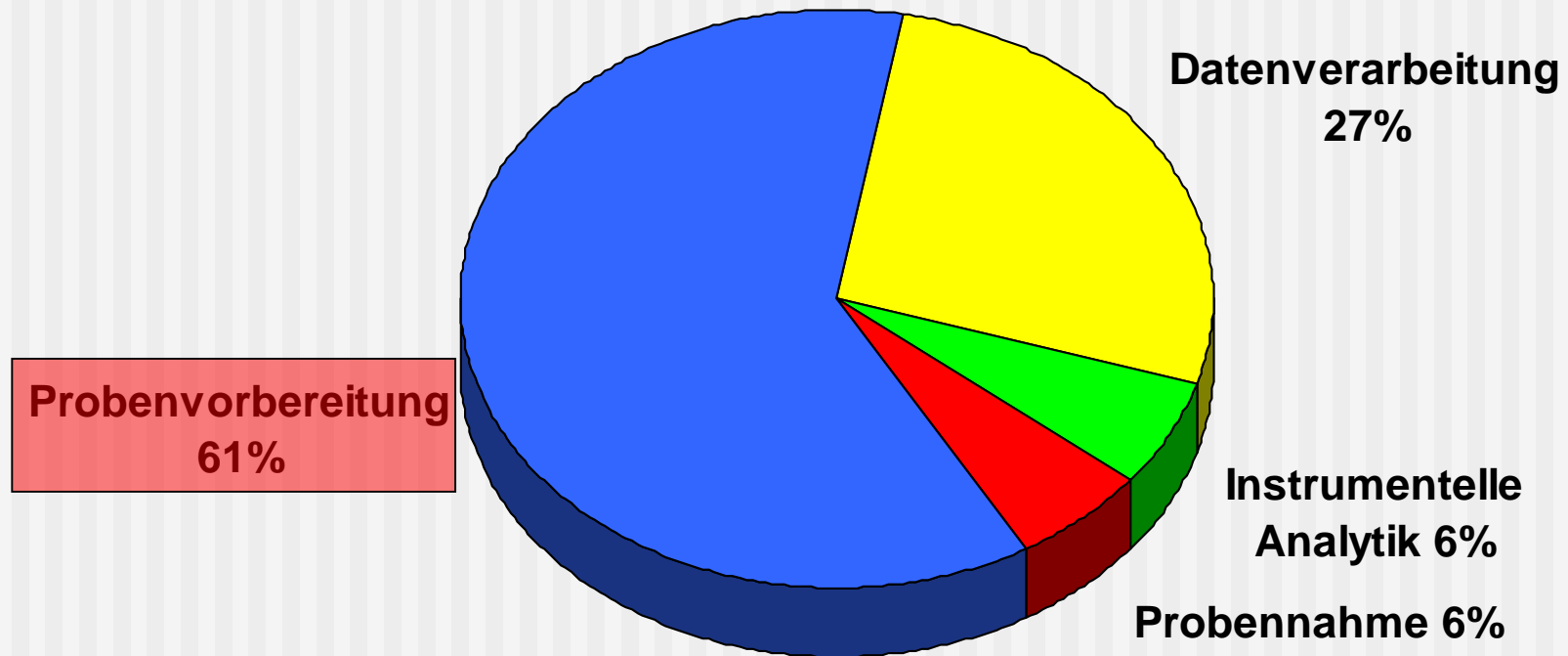
$$\sigma^2_{\text{Gesamt}} = \sigma^2_{\text{Probenahme}} + \sigma^2_{\text{Probenvorbereitung}} + \sigma^2_{\text{Messung}}$$

### Analytisches Gesamtverfahren

zusammengesetzt aus fehlerbehafteten Teilprozessen, deren Varianzen sich addieren

Aufgrund üblicherweise geringer Varianzen in der Messtechnik liegt die **Hauptfehlerquelle** in der **Probennahme** und **Probenvorbereitung**

(Quelle: Cammann, Instrumentelle Analytische Chemie, 2001)



# Probenvorbereitung

## Aufschlussverfahren: Beispiel Pflanzen



- Probennahme
- Trocknung
- Zerkleinerung
- Zugabe von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$
- Aufschluss

Proben können sowohl „frisch“ als auch in getrocknetem Zustand eingewogen werden – Gewichtsverlust muss bestimmt werden, da die Konzentrationsangaben der Messung in mg/g Trockengewicht erfolgen

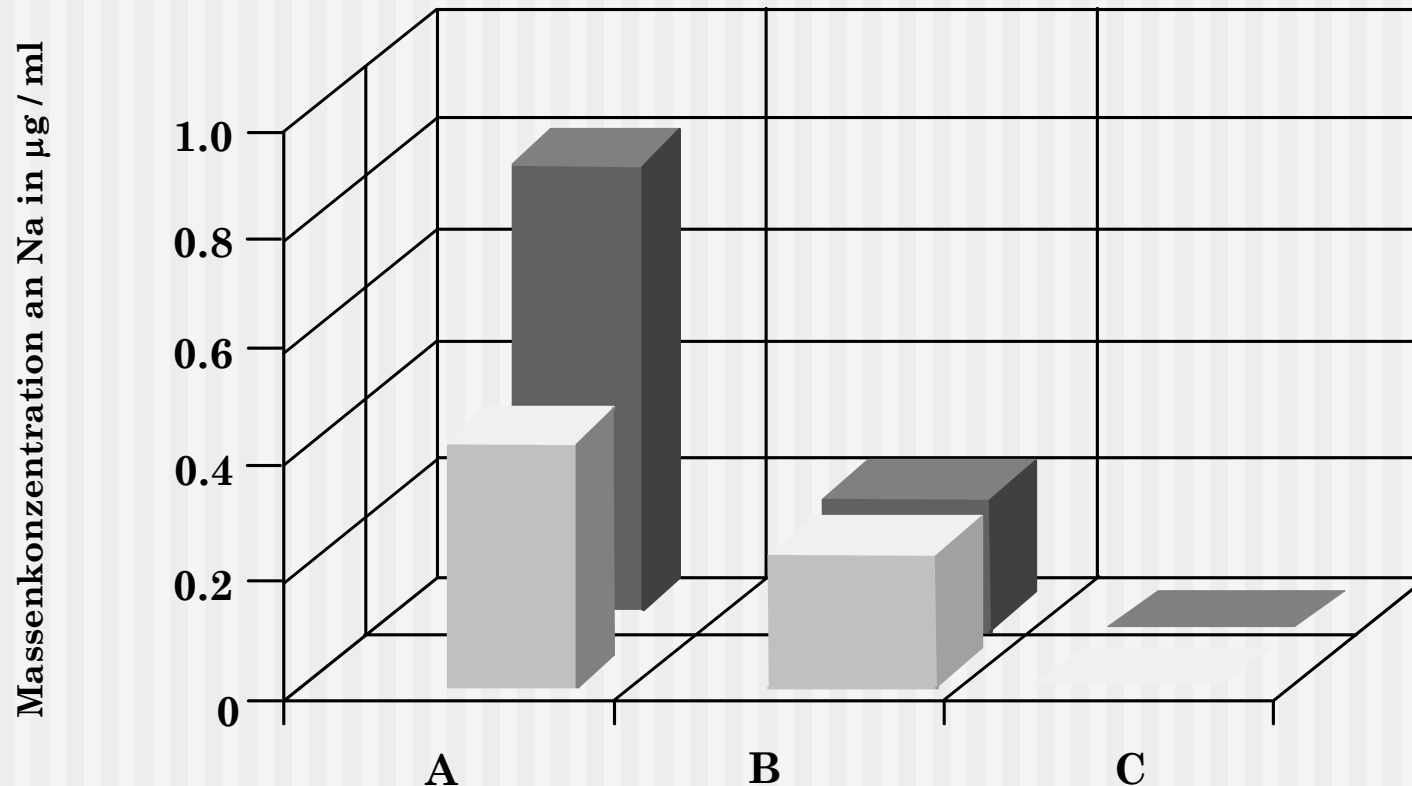
## Kontamination durch Probennahmegefäße

Doppelbestimmung der Natriumkontamination in Abhängigkeit von Gefässmaterial und der Vorbehandlung

A Glasgefäße, gespült mit  $\text{HNO}_3$

B Glasgefäße, ausgedämpft mit  $\text{HNO}_3$

C Quarzgefäße, ausgedämpft mit  $\text{HNO}_3$



# Probenvorbereitung

---

## ■ Aufschlussreagenzien

- Alle Mineralsäuren ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}^*$ ) werden in Abhängigkeit von Analysenmethoden eingesetzt
- Oxidationsmittel ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) zur Entfernung kohlenstoffhaltiger Matrices

## ■ Probleme

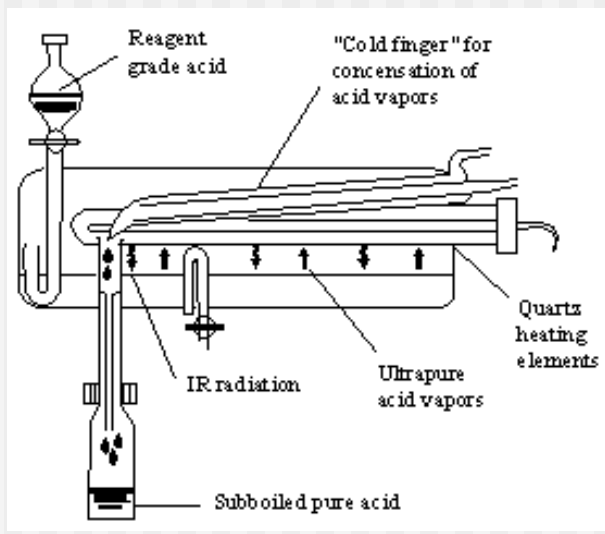
- $\text{HF}$  zum Aufschluss von  $\text{SiO}_2$  bedingt andere Probeneinführungssysteme
- Menge an Probe und Oxidationsmittel kann zu Explosionen führen
- Reinheit der Aufschlussreagenzien muss zertifiziert sein und dem analytischen Problem angepasst werden

\* Umgang mit  $\text{HF}$  erfordert spezielle Vorsicht!



# Probenvorbereitung

## Reinigung von Chemkalien



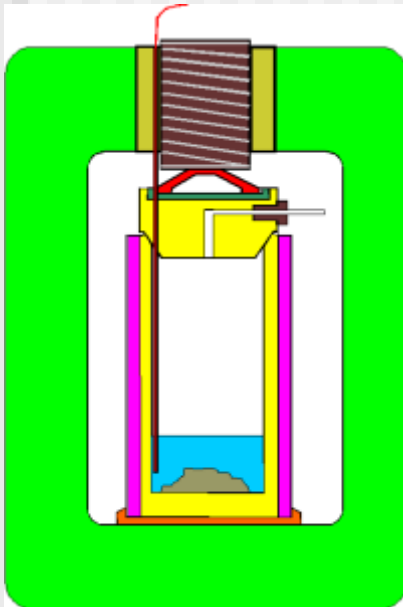
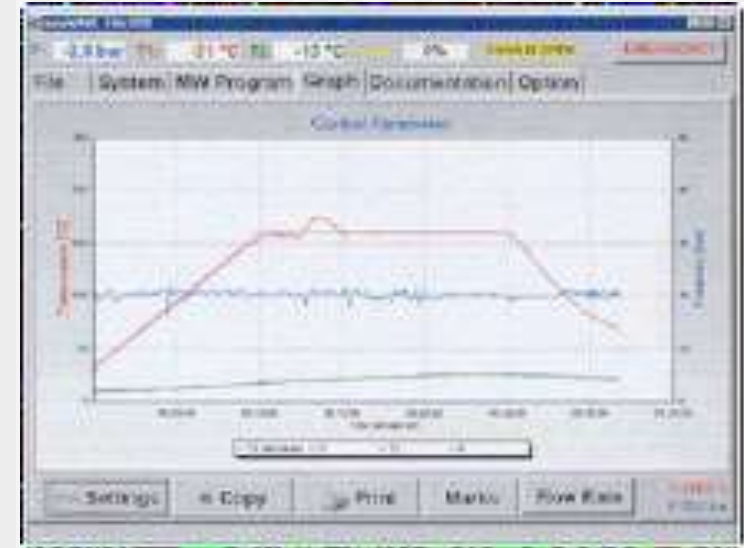
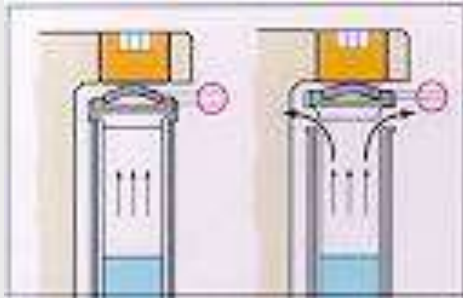
	DuoPUR Double Distilled	Fisher Optima™	Baker Ultrex® II
Ti	5.5 ± 1.1	< 20	< 100
V	0.8 ± 0.4	< 1	< 20
Cr	3.1 ± 0.7	< 10	< 50
Mn	1.4 ± 0.4	< 1	< 20
Co	0.5 ± 0.3	< 1	< 20
Ni	8.1 ± 3.0	< 10	< 100
Cu	10 ± 2.5	< 2	< 50
Zn	12 ± 3.2	< 2	< 100



Säuredestillationseinrichtung zur Nachreinigung von ultra-puren Säuren unter Reinraumbedingungen

# Probenvorbereitung

## Druckaufschluss



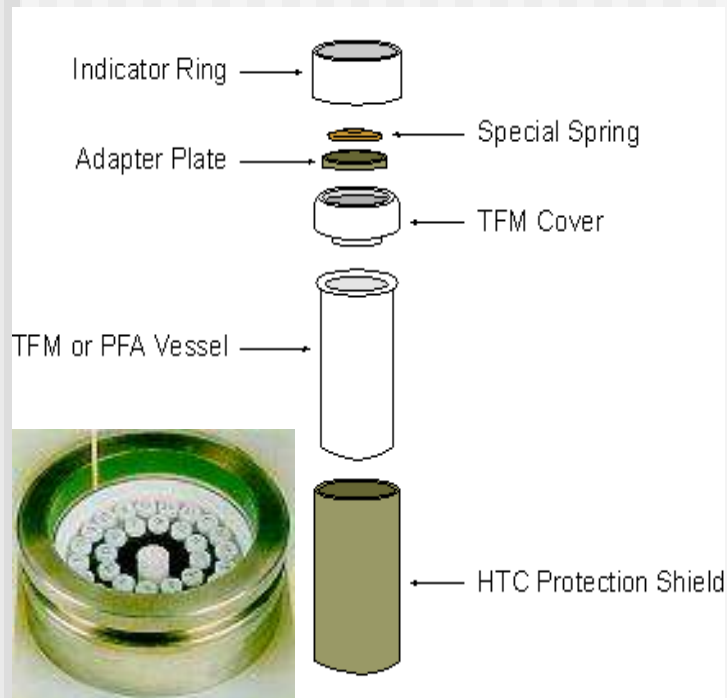
Teflongefäße

Temperatur- und Druckprogramm

Sicherheitsventil

Computersteuerung

Mikrowellensystem zum Aufschluss fester Proben oder auch Flüssigkeiten  
Aufschluss durch Mineralsäuren unter Druck und Temperatur



Aufschluss in einzelnen Gefäßen

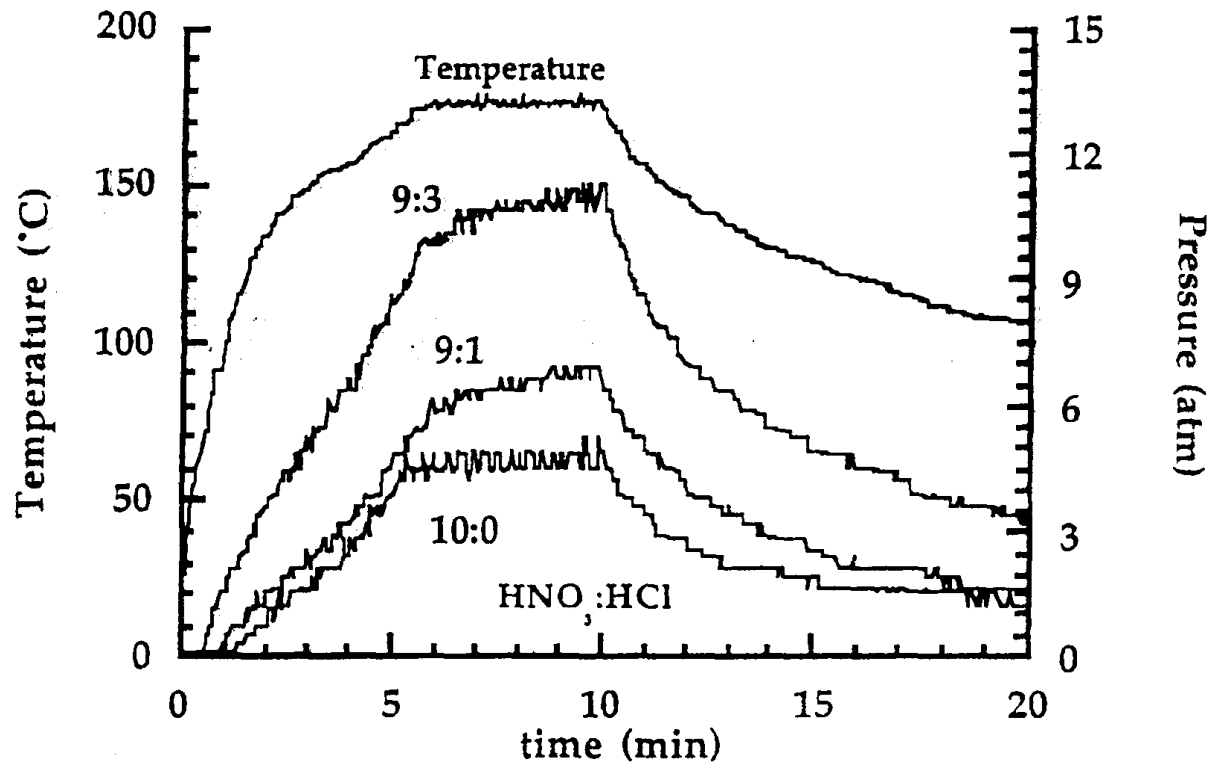
Gefäße in einzelnen Segmenten

Neuere Methode: Gefäße direkt in Autoklav. Anlegen eines Vordruckes

Aufschlussapparatur für Routineanalytik: Um hohen Probendurchsatz zu bekommen, können mit dieser Technik 40 Proben gleichzeitig aufgeschlossen werden.

T- und p- Kontrolle erfolgt in einem Aufschlussbehälter

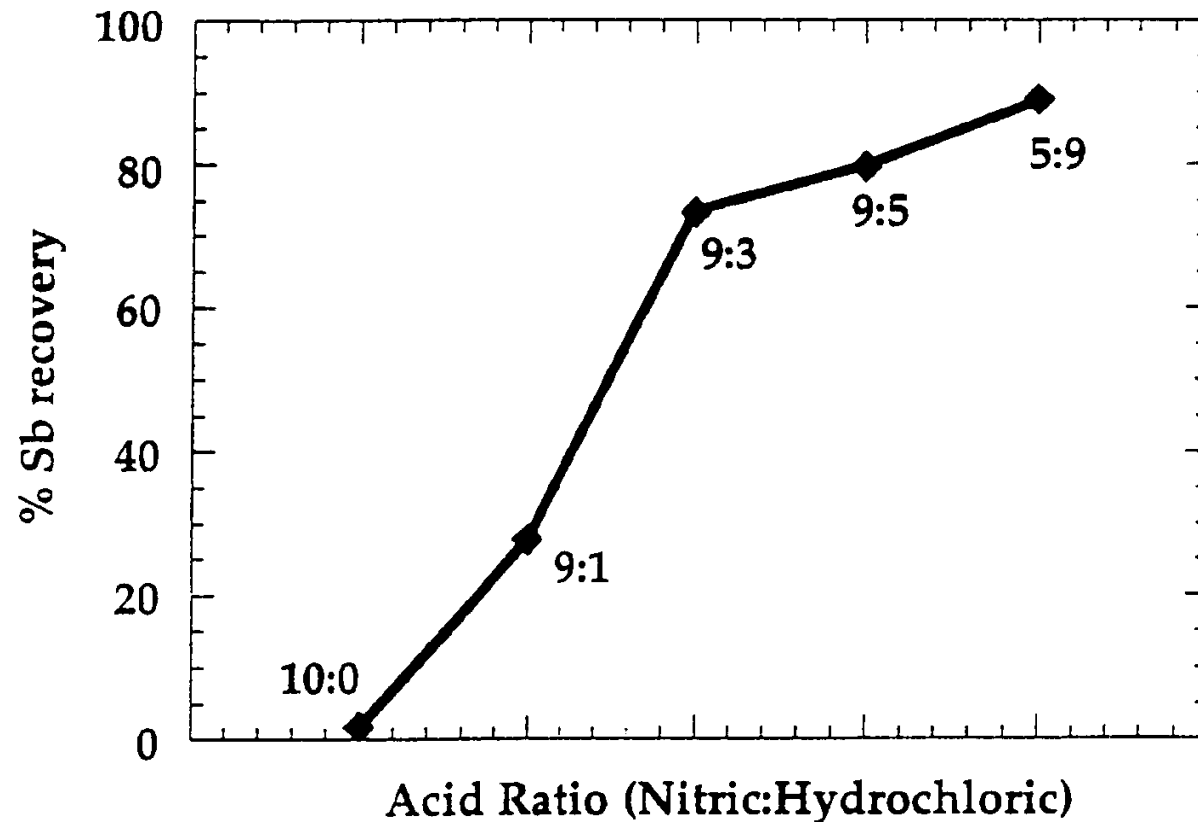
## Temperatur- und Druckprofile



- Temperatur und Druckprofile für den Aufschluss unterschiedlicher Mischungen von HCl und HNO<sub>3</sub> unter Verwendung der Methode 3051
- Reine HNO<sub>3</sub> erreicht geringsten Druck und reicht für einen vollständigen Aufschluss nicht aus

## Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungsrate gibt an, wieviel % des im Materials vorhandenen Elementes gemessen werden kann.



Wiederfindungsrate für Sb aus dem NIST SRM 2710 (Montana Soil) in Abhängigkeit von den gewählten Aufschlussreagenzien

5:9 gibt mit 90% beste Wiederfindungsrate für dieses Element

- Quantitative Kontrolle der Aufschlussmethoden

Vor dem Aufschluss kann eine bekannte Konzentration eines nicht in der Probe enthaltenen Elementes zugesetzt werden, um Fehler beim Aufschluss zu erkennen (sogenannte **Spikes**). Dieser wird für jede Probe mitgemessen und anhand dieser Messwerte kann man den Verlust durch den Aufschluss erkennen - Wiederfindungsrate. (Ein Spike ist kein interner Standard!)

Besser: Zertifiziertes Referenzmaterial wird eingesetzt zur Validierung der Methode

### ■ Referenzmaterialien

- Materialien mit bekannter Konzentration, die käuflich erworben werden können (BAM (D), NIST (USA), IRMM (B))
- Materialien die auf die **zertifizierten** Konzentrationen mit mehreren elementanalytischen Methoden\* untersucht worden sind

### ■ Verwendung

- zur Kontrolle des Aufschlussverfahrens
- zur Entwicklung von neuen Aufschlussmethoden
- zur Qualitätskontrolle des Aufschlusses und der Messung

**Beispiele:** Blut, Böden, Sedimente, Seewasser, Seafood, Blätter, Gläser

\* Von speziellen, anerkannten Laboratorien



Optische Emissionsspektrometrie (ICP - OES)

Wellenlängenbereich: 130 – 800 nm  
(UV bis in die Region  
der nahen Infrarotstrahlung)

Grundlage:

$$\Delta E = E_u - E_l = \frac{h \times c}{\lambda}$$

$E_u, E_l$  = oberes (upper) unteres (lower) Energieniveau

$h$  = Planck'sche Wirkungskonstante

$c$  = Lichtgeschwindigkeit

$\lambda$  = Wellenlänge



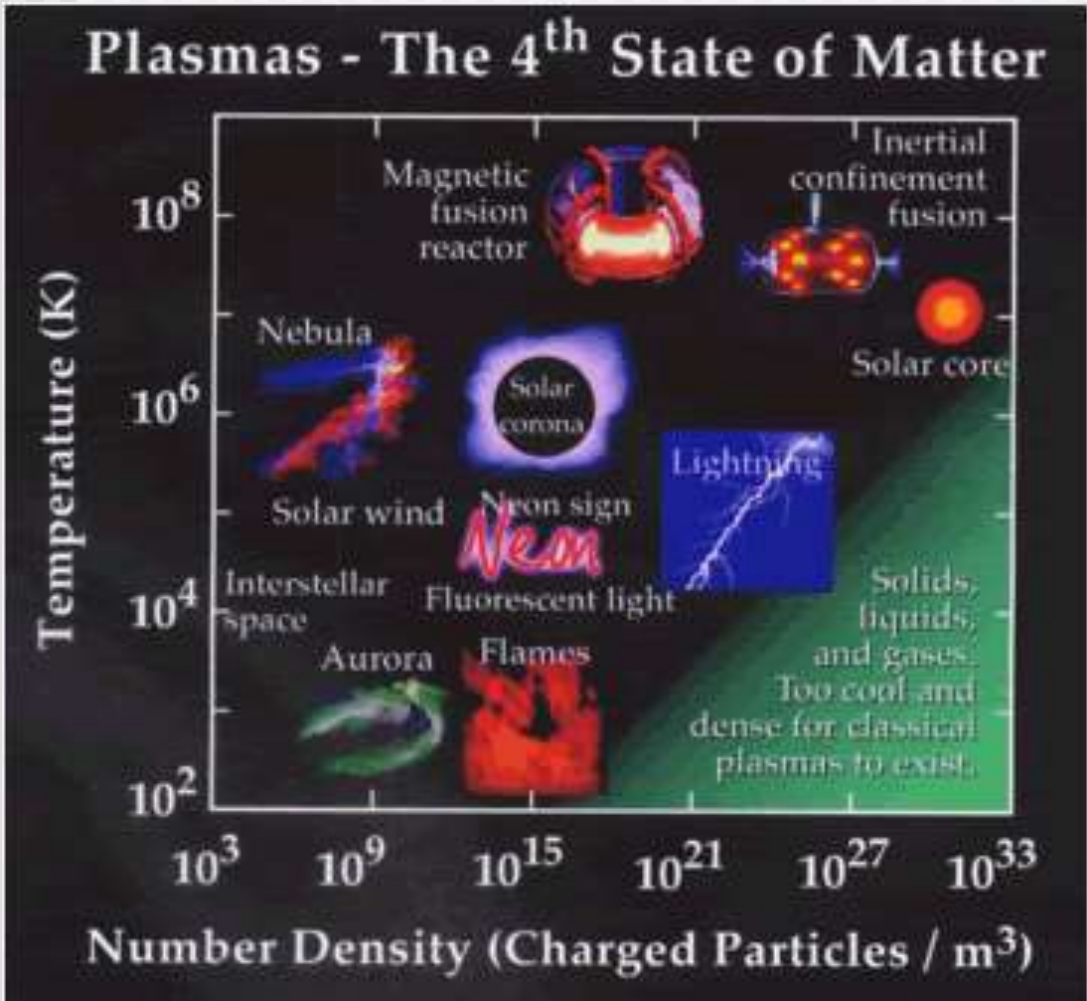
## **Anregungstemperaturen**

Flamme	1900 - 4600° C
Graphitrohrofen	2700° C
Plasma	5000 - 8000° C

# Plasma Spektrometrie

## Plasma 2

Der vierte Aggregatzustand



Solid	Liquid	Gas	Plasma
Example <b>Ice</b> H <sub>2</sub> O	Example <b>Water</b> H <sub>2</sub> O	Example <b>Steam</b> H <sub>2</sub> O	Example <b>Ionized Gas</b> H <sub>2</sub> → H <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>
<b>Cold</b> T < 0°C	<b>Warm</b> 0 < T < 100°C	<b>Hot</b> T > 100°C	<b>Hotter</b> T > 100,000°C I > 10 electron Volts
<b>Molecules Fixed in Lattice</b>	<b>Molecules Free to Move</b>	<b>Molecules Free to Move, Large Spacing</b>	<b>Ions and Electrons Move Independently, Large Spacing</b>

## Plasma - Erzeugung

**Elektronenstöße übertragen Bewegungsenergie auf Atome und Moleküle**



**hohe Temperatur für Atomisierung und Ionisierung**

### **Plasmaerzeugung**

→ **elektrische Energie auf Gase übertragen (Ar, He, N<sub>2</sub>)**

→ **Einschluss des Plasmas wird mit magnetischer oder elektromagnetischer Wellen erreicht**

# Plasma Spektrometrie

---

## Plasma (natürlich)



**Sonne**

**Blitz**

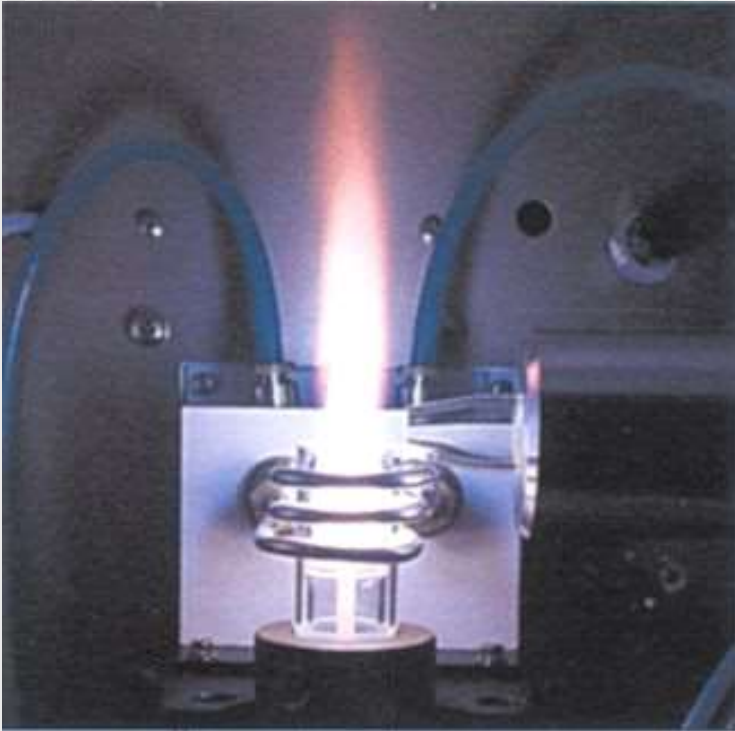


**Aurora**



# Plasma Spektrometrie

## Argon Plasma

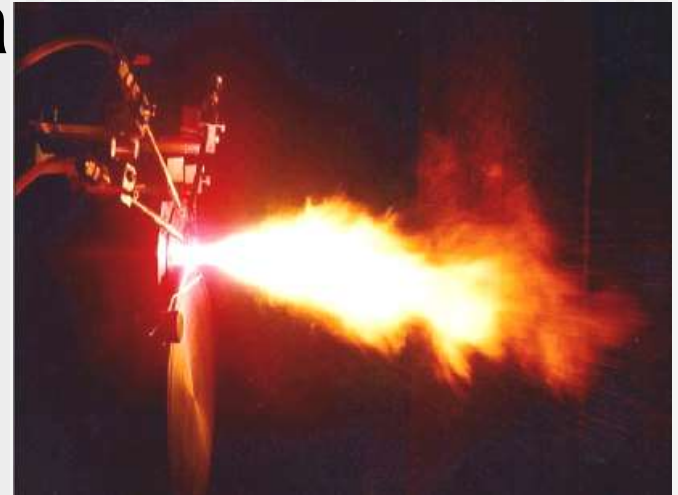


## Plasma (künstlich)



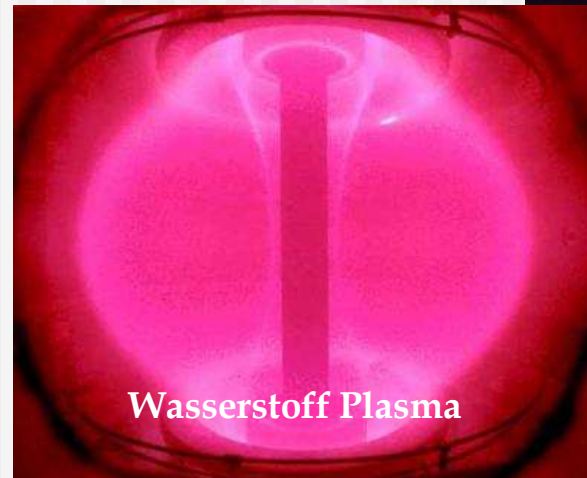
## Neon Plasma

## Plasma Torch



## Technische Anwendungen

- LIBS (Laser-induced breakdown spectroscopy)
- Laser ablation ICP
- Si-wafer ätzen
- Fusion
- Plasmabeschichten



## Das ICP-OES

# Plasma Spektrometrie

## ICP (Inductively Coupled Plasma)

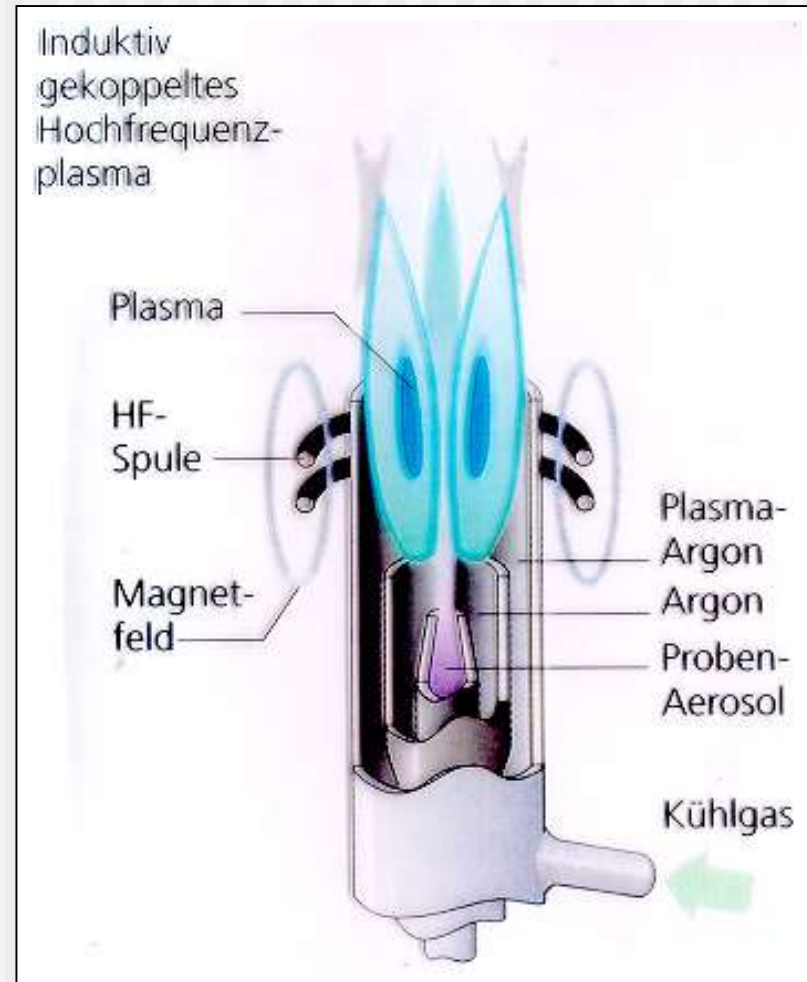
Entstehung von geladenen Teilchen durch Ionisierung in einer Induktionsspule eines Hochfrequenzgenerators, die um ein gasdurchströmtes Quarzrohr gelegt ist.

**Aufbau:** 3-fach zerlegbares Brennersystem

**Ar:** 7000 – 9000K (Zentrum der torodialen Form)

**Verweilzeit der Probe im Plasma:** 1 ms

**Vorteile:** keine kalten Randzonen  
keine Selbstabsorption

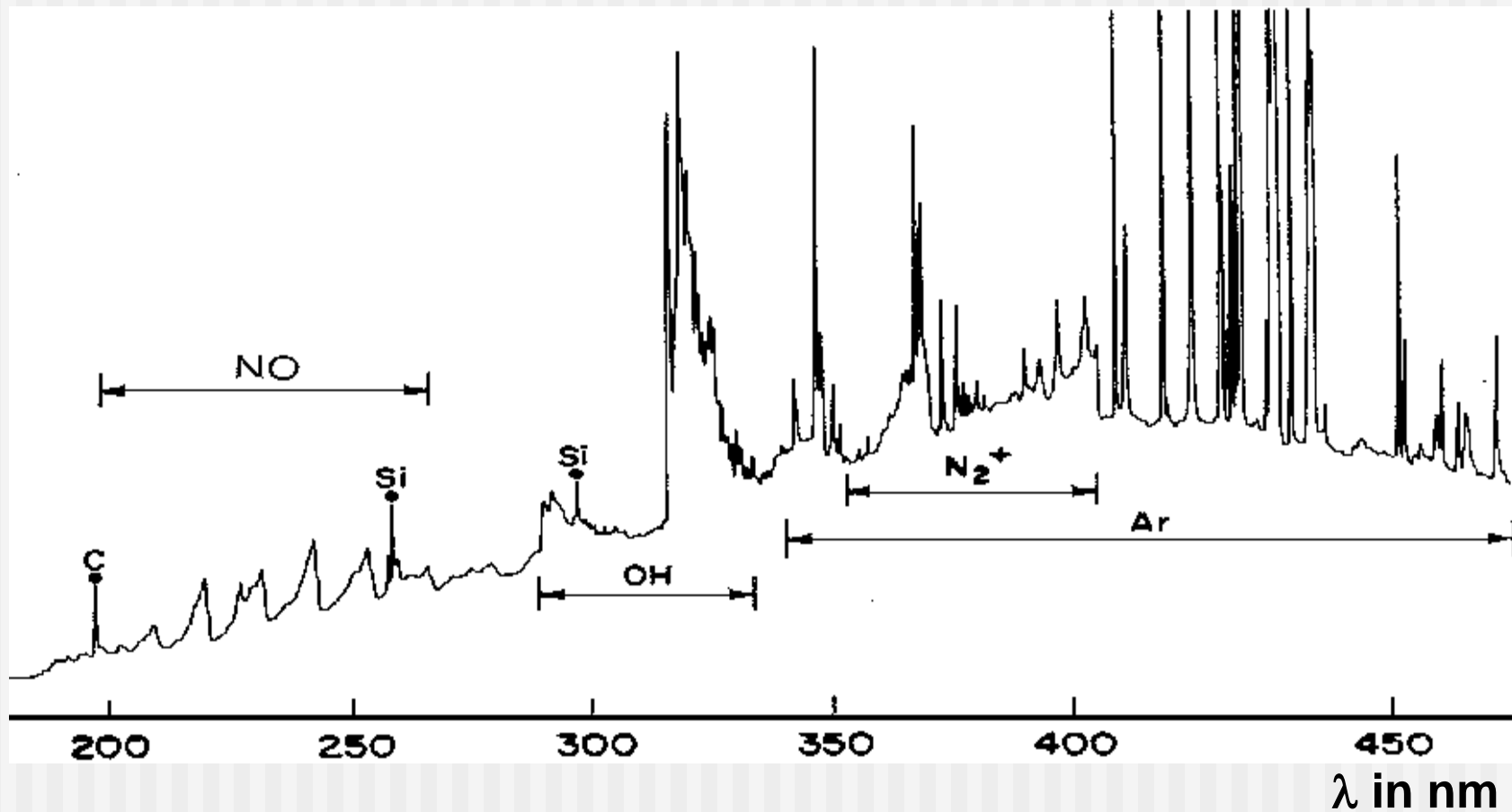




## *Qualitative und Quantitative Information*

- **Spezifität**                      ~                      **Wellenlänge(n)**
  - Linienauswahl
  - Auswertetechnik
  
- **Konzentration**                      ~                      **Strahlungsintensität**
  - Probeneinführungssystem
  - Anregungsbedingungen
  - Optik
  - Detektoreigenschaften
  - ...  
indirektes Verfahren  
→ **Kalibrieren notwendig**

## Untergrundsignal des ICP



(Quelle: Boumans "Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy", New York 1987)

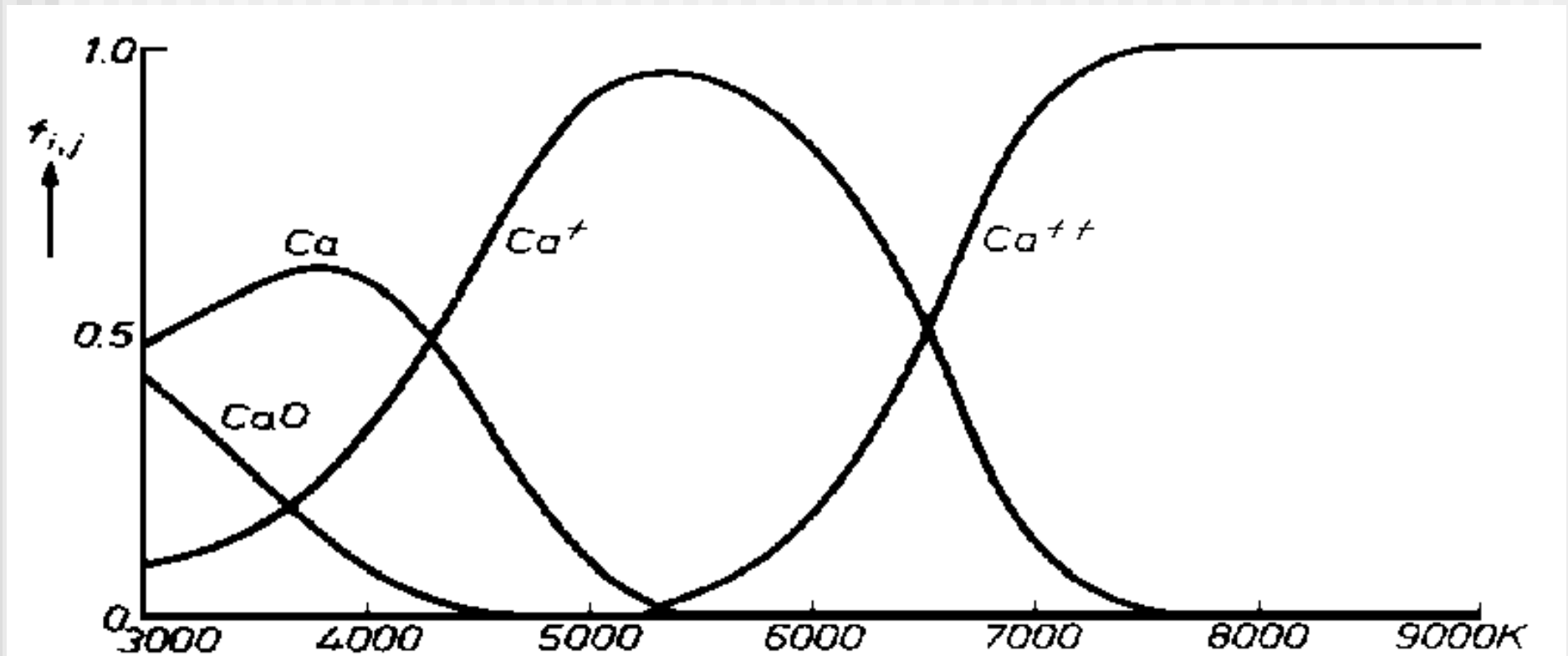
## *Anregungsenergien für Atomlinien*

Element	Wellenlänge [nm]	Anregungs- energie [eV]
S	180.669	6.85
Zn	213.857	5.79
Mg	285.213	4.34
Cu	324.754	3.82
Ca	422.673	2.93
Na	589.598	2.10
K	769.896	1.61

## *Anregungsenergien für Ionenlinien*

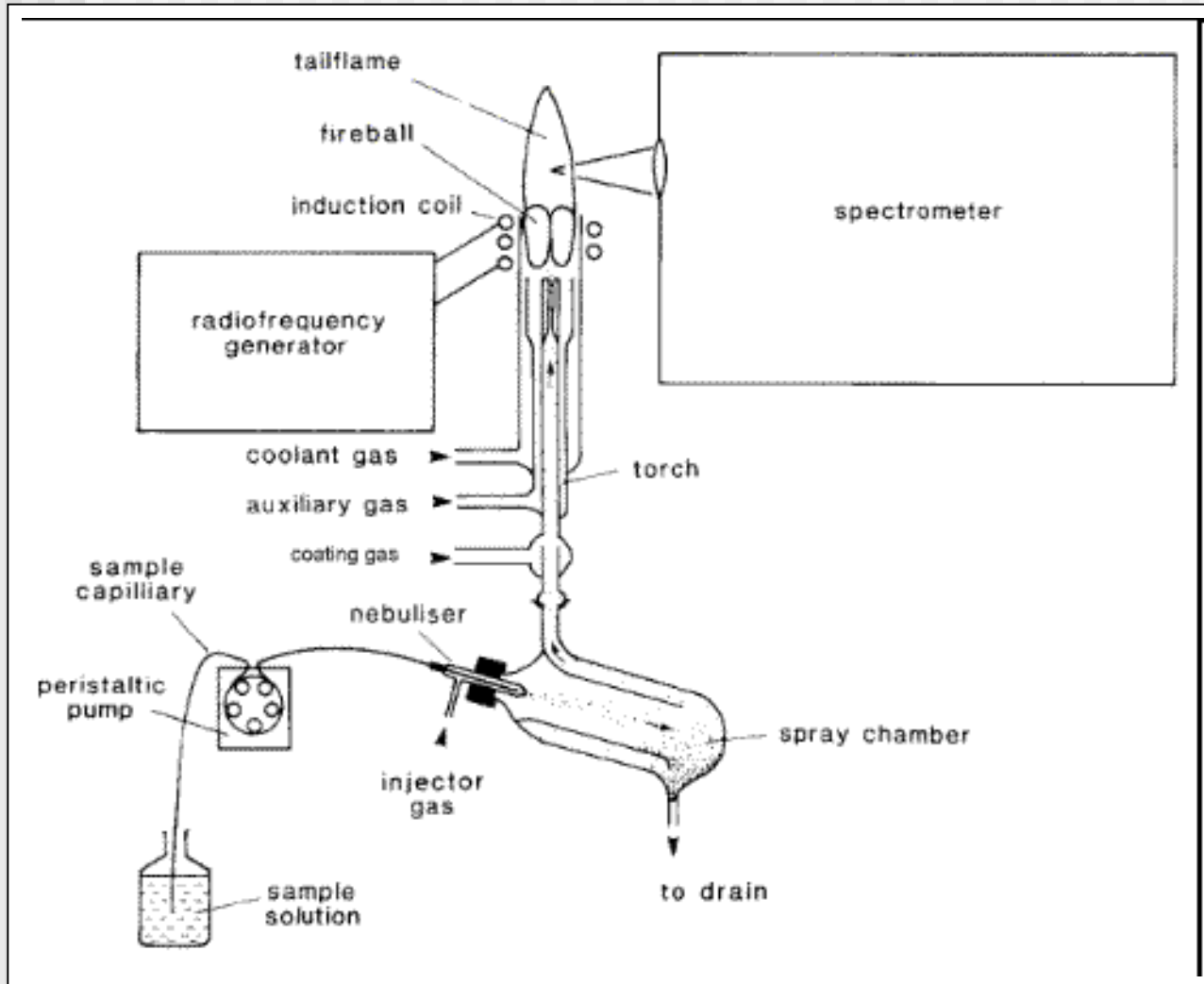
Element	Wellenlänge [nm]	Ionisierungsenergie [eV]	Anregungsenergie [eV]	Gesamtenergie [eV]
Mo	202.030	7.34	6.13	13.47
Cu	224.700	7.73	5.51	13.24
Mn	257.610	7.43	4.81	12.24
Mg	279.553	7.72	4.43	12.15
Zr	339.197	6.95	3.65	10.60
Ba	455.403	5.21	2.72	7.93

## Temperaturabhängigkeit der Spezies



aus: Boumans "Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy", N

## Aufbau



Schematischer Aufbau  
samt

- *Zerstäuber*
- *Sprühkammer*
- *Fackel (Torch)*
- *Spektrometer*

### Vorheizzone

- Flüssigkeit -> Atome

### Plasmakern

- Energielieferant

### Erste Anregungszone

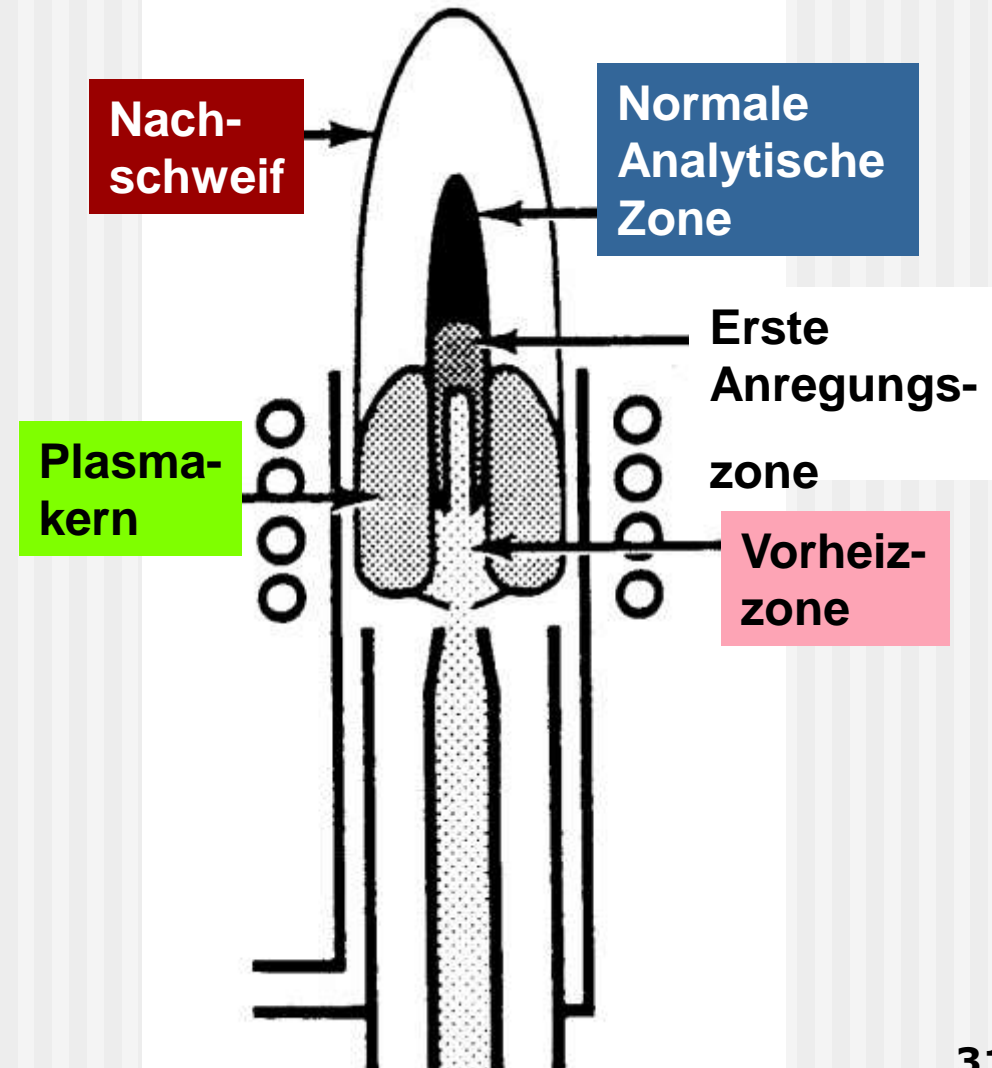
- Anregung der Atome

### Normale Analytische Zone

- überwiegend Ionen

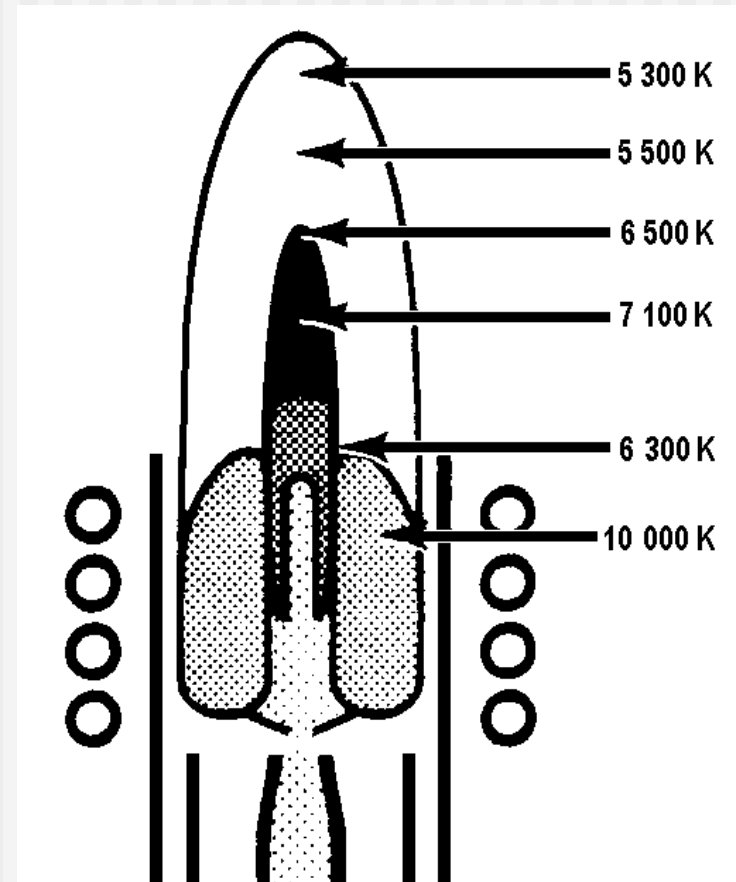
### Nachschweif

- Rekombinationen



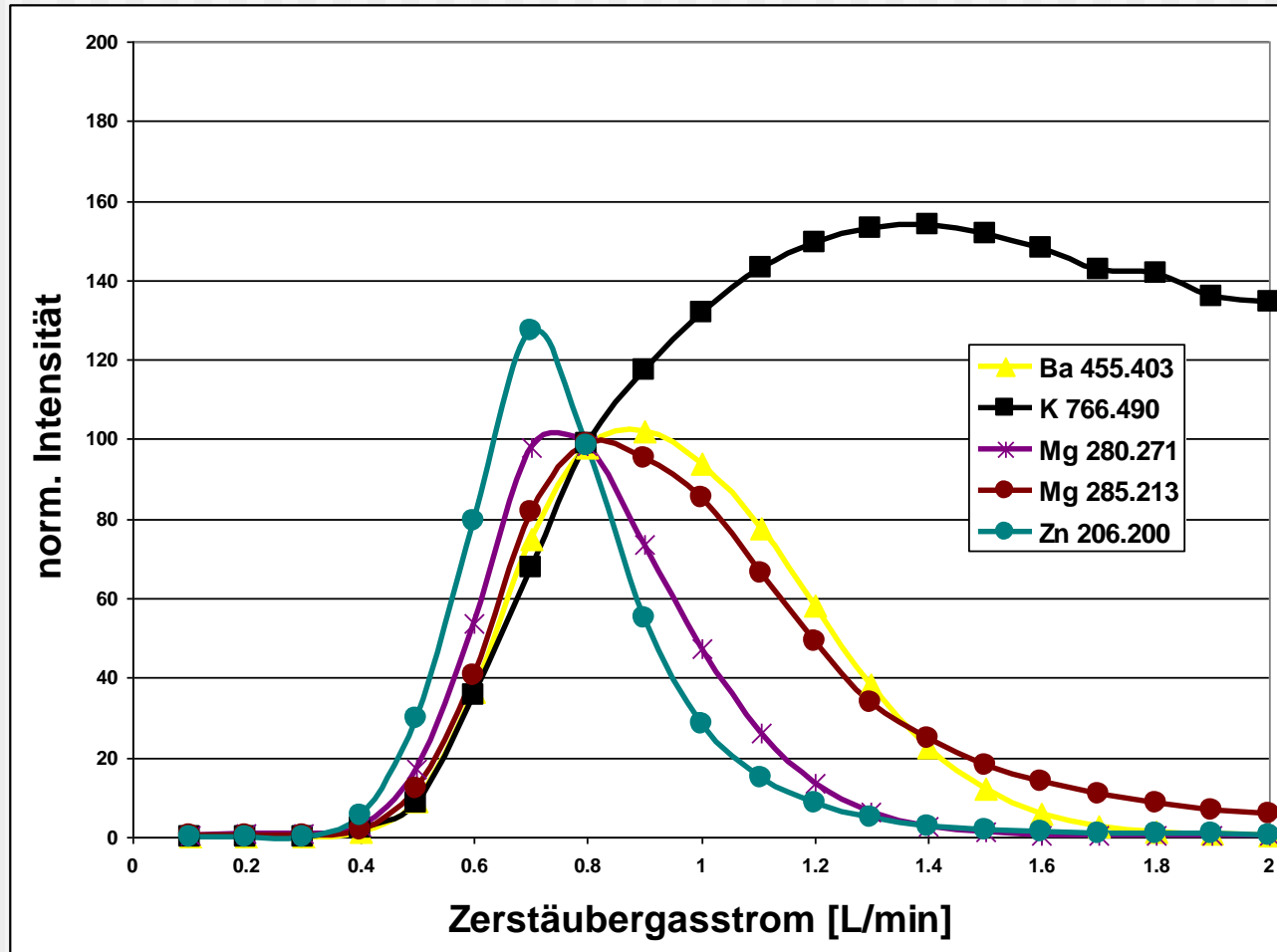
Je **schneller** das Trägergas durch das Plasma strömt, desto

- „kühler“ erscheint es
  - weiter verschieben sich die Zonen nach oben.
- (Quelle: Nölte „ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker“)



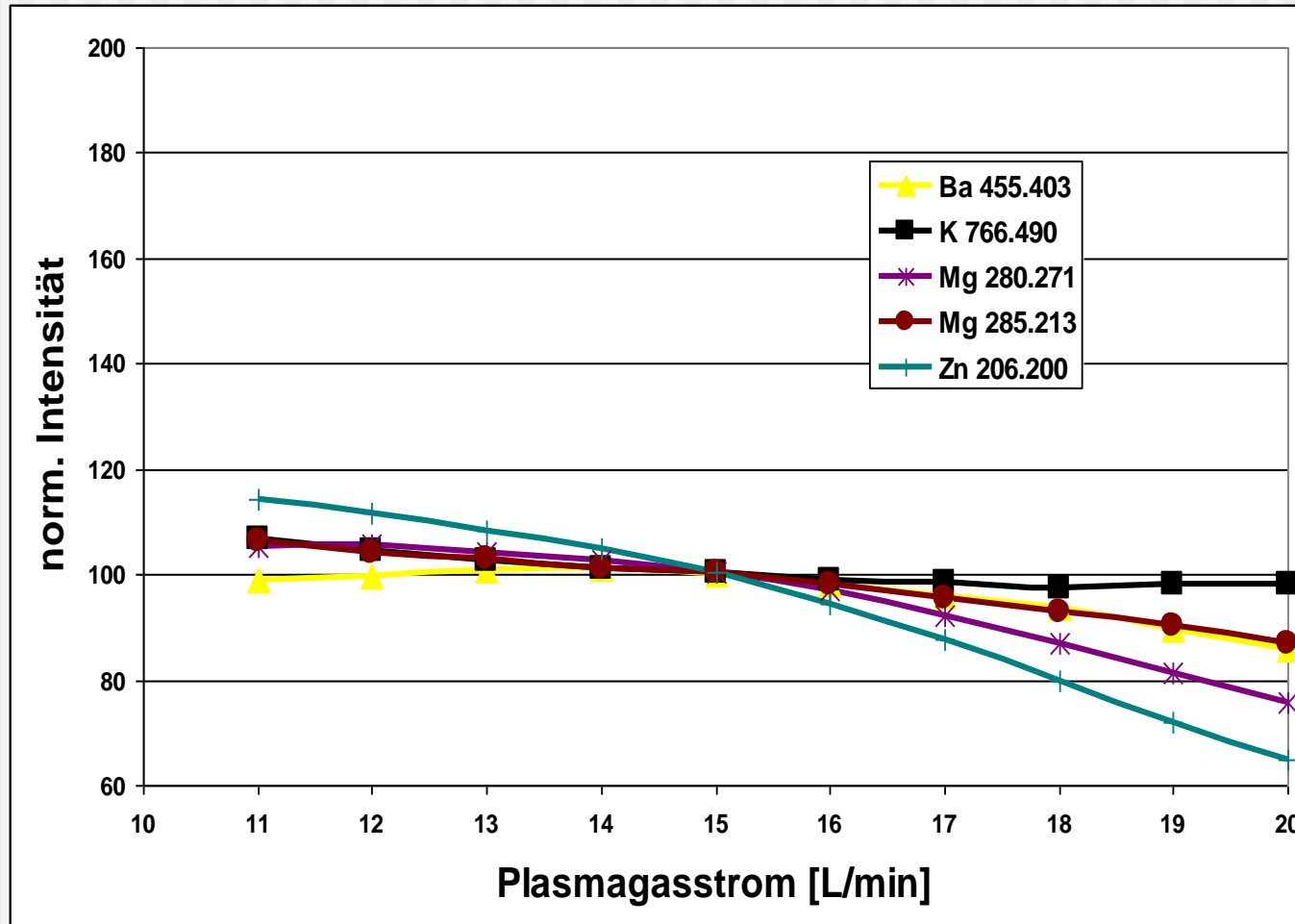


## Intensität vs. Zerstäubergasfluss



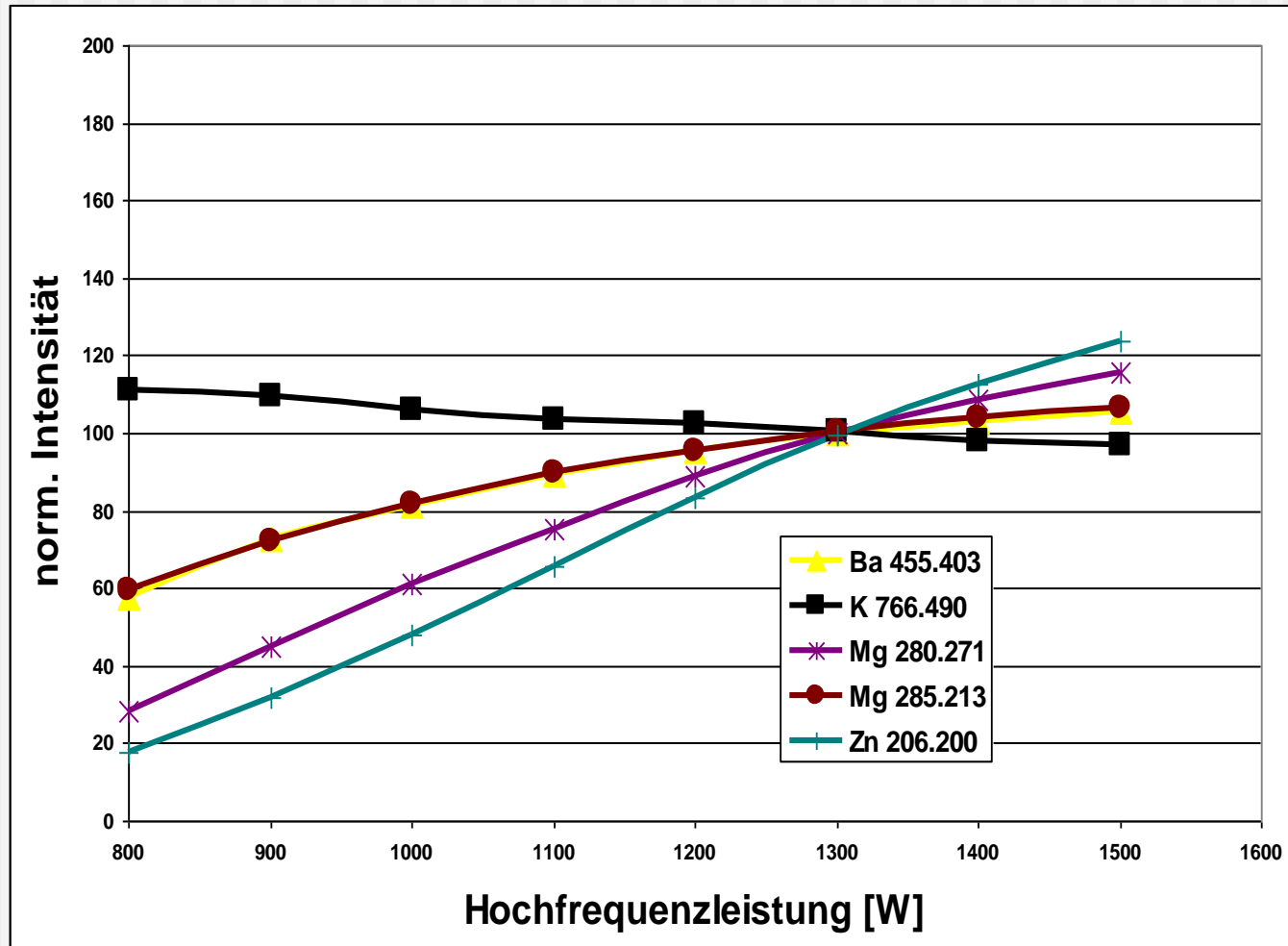
(aufgenommen mit Perkin Elmer Optima 2000 axial)

## Intensität vs. Plasmagasfluss

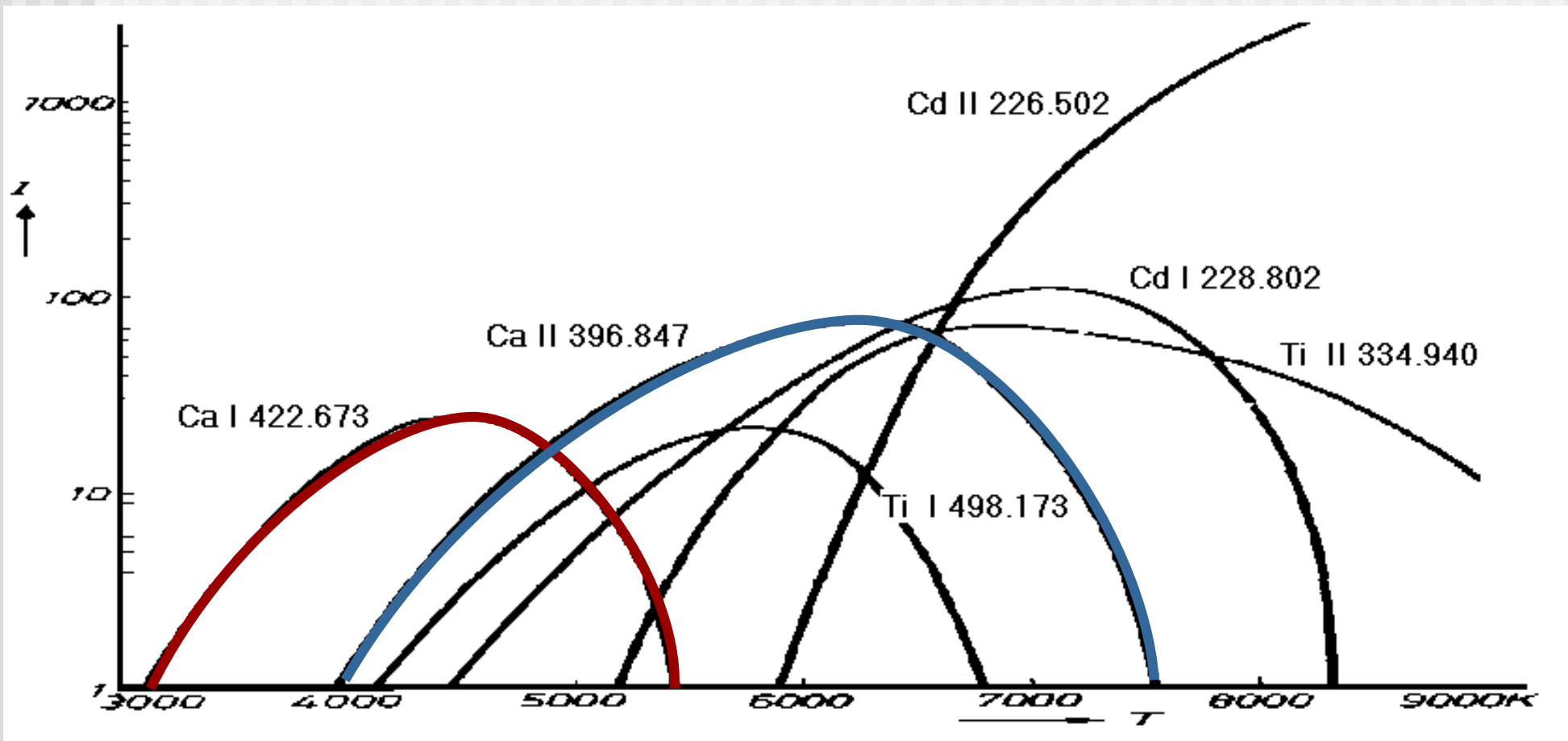


(aufgenommen mit Perkin Elmer Optima 2000 axial)

## Intensität vs. Hochfrequenzleistung



(aufgenommen mit Perkin Elmer Optima 2000 axial)



Boumans "Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy", New York 1987)

# Probeneinführungssysteme

## ***Nebulizer / Zerstäuber***

### **Zerstäuber**

Glass concentric (Meinhardt)

Parallel flow (Burgener)

Cross flow

"V" groove

Micro concentric (MCN)

Ultrasonic (USN)

### **Einsatz**

General purpose

Inert, high dissolved solids

Wear metals in oils/slurries

General purpose

Inert, high dissolved solids

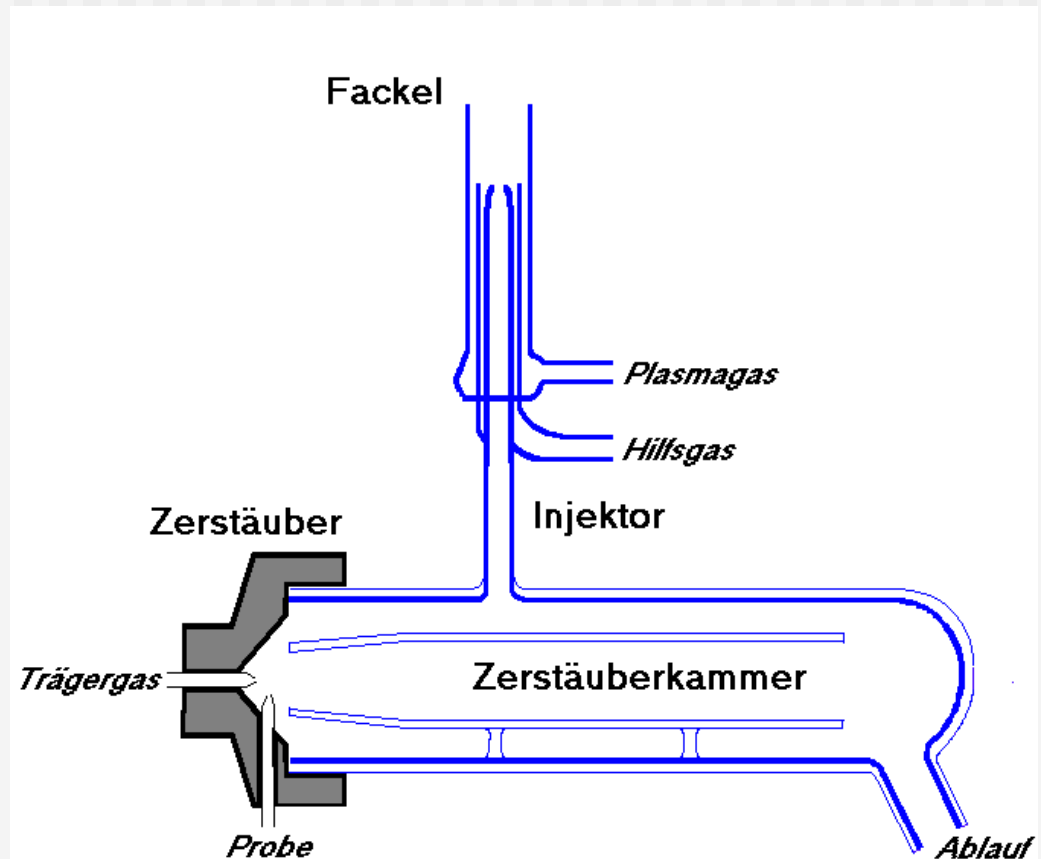
Small sample volumes

Improved detection limits, organics



### Aufgaben

- Überführen der Flüssigkeit in ein Aerosol
- Entfernen größerer Tröpfchen
- Ausgleich von Pulsationen durch Zirkulieren des gebildeten Aerosols
- teilweise: Verdampfen des Lösungsmittels



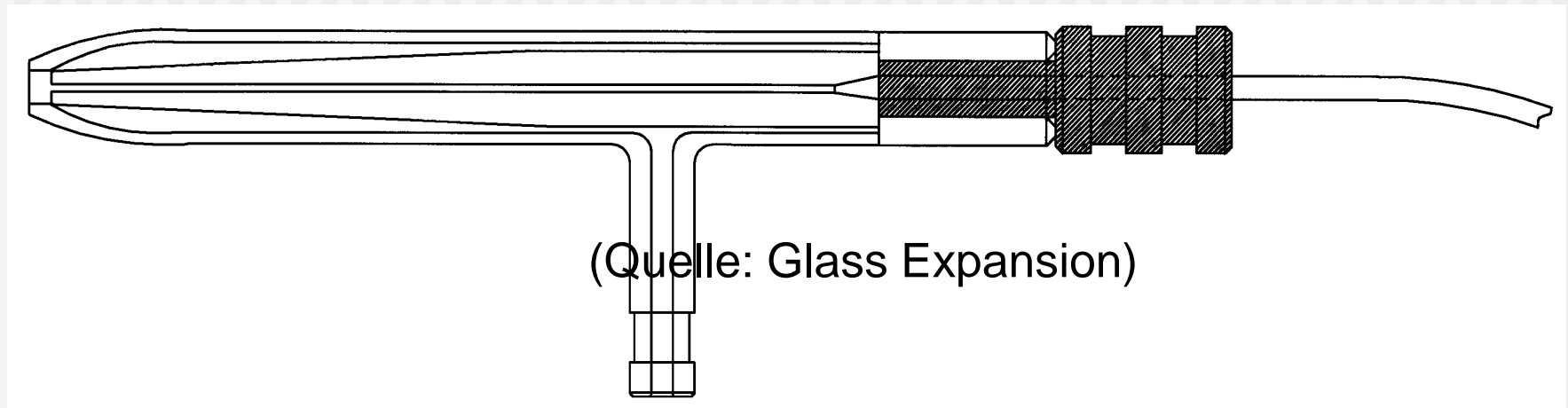
## Torch Systeme

The diagram on the left, titled "ICP-AES", illustrates the vertical structure of the torch. From top to bottom, the zones are: **Plasma Tail** (red emission, YO), **Normal Analytical Zone** (Temperature 5 000 - 8 000 K, blue emission, Y+), **Initial Radiation Zone** (red emission, 'bullet' region, Y, YO), **Induction Zone** (Temperature ≈ 10 000 K), and **Preheating Zone** (desolvation, evaporation, dissociation). The diagram shows a central spray chamber with a central tube and a surrounding outer tube with cooling water ports.

The photographs on the right show various components and assembled systems. The top-left photo shows a spray chamber, a quartz torch tube, and a black metal torch body. The top-right photo shows a complete assembly with a glass nebulizer and a glass spray chamber. The bottom-right photo shows a horizontal view of a quartz torch tube with its internal components.

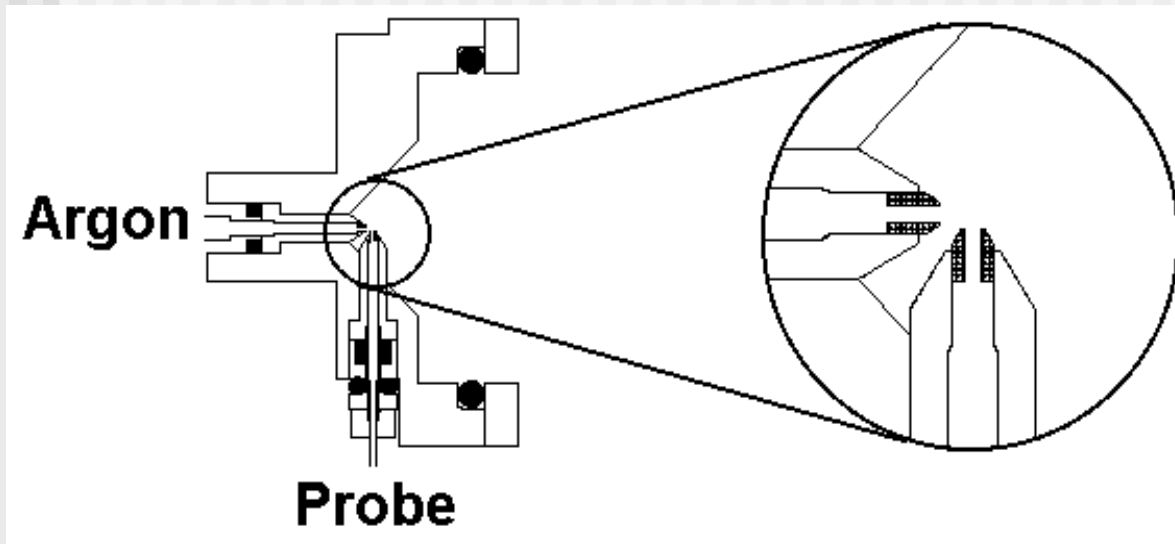


## *Konzentrische Zerstäuber: Meinhard-Type*



- für Proben geringer Matrixbelastung
  - sehr enge Probenkapillare: Verstopfungsgefahr
- gute Nachweisgrenzen (hohe Zerstäubungseffizienz)
- Einsatz für Zyklon-Kammer

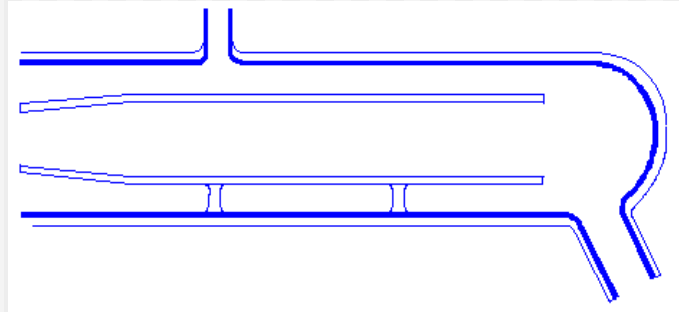
## Cross-Flow (Knierohr) Zerstäuber



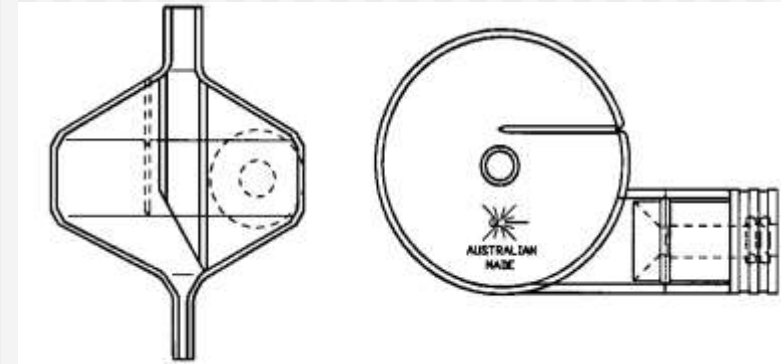
(nach Vorlagen von Perkin Elmer)

- i. d. R. austauschbare Düsen, z.B. aus Aluminiumoxid
- für viele verschiedene Matrices geeignet
  - z. B. Umweltproben

## Zerstäuberkerammer - Typen



(Quelle: Perkin Elmer)



(Quelle: Glass Expansion)

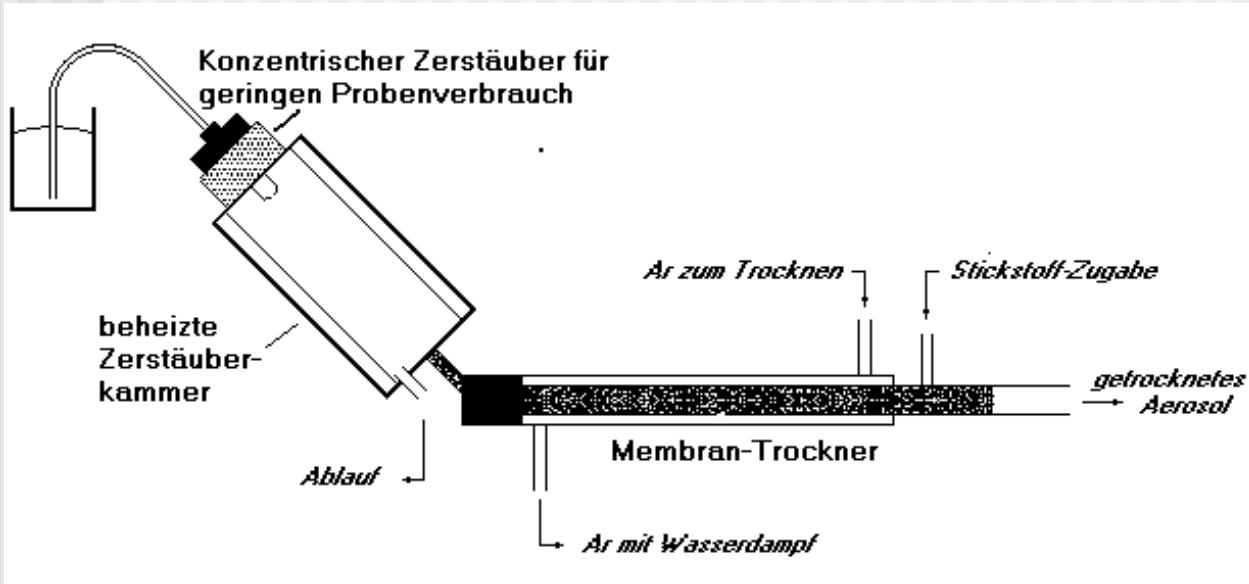
### Scott-Kammer

- bewährt
- großes Volumen
- bessere Dämpfung
- längere Auswaschzeiten

### Zyklon-Kammer

- kleines Volumen
- höhere Aerosolausbeute
- kürzere Auswaschzeiten

## Mikrokonzentrischer Zerstäuber

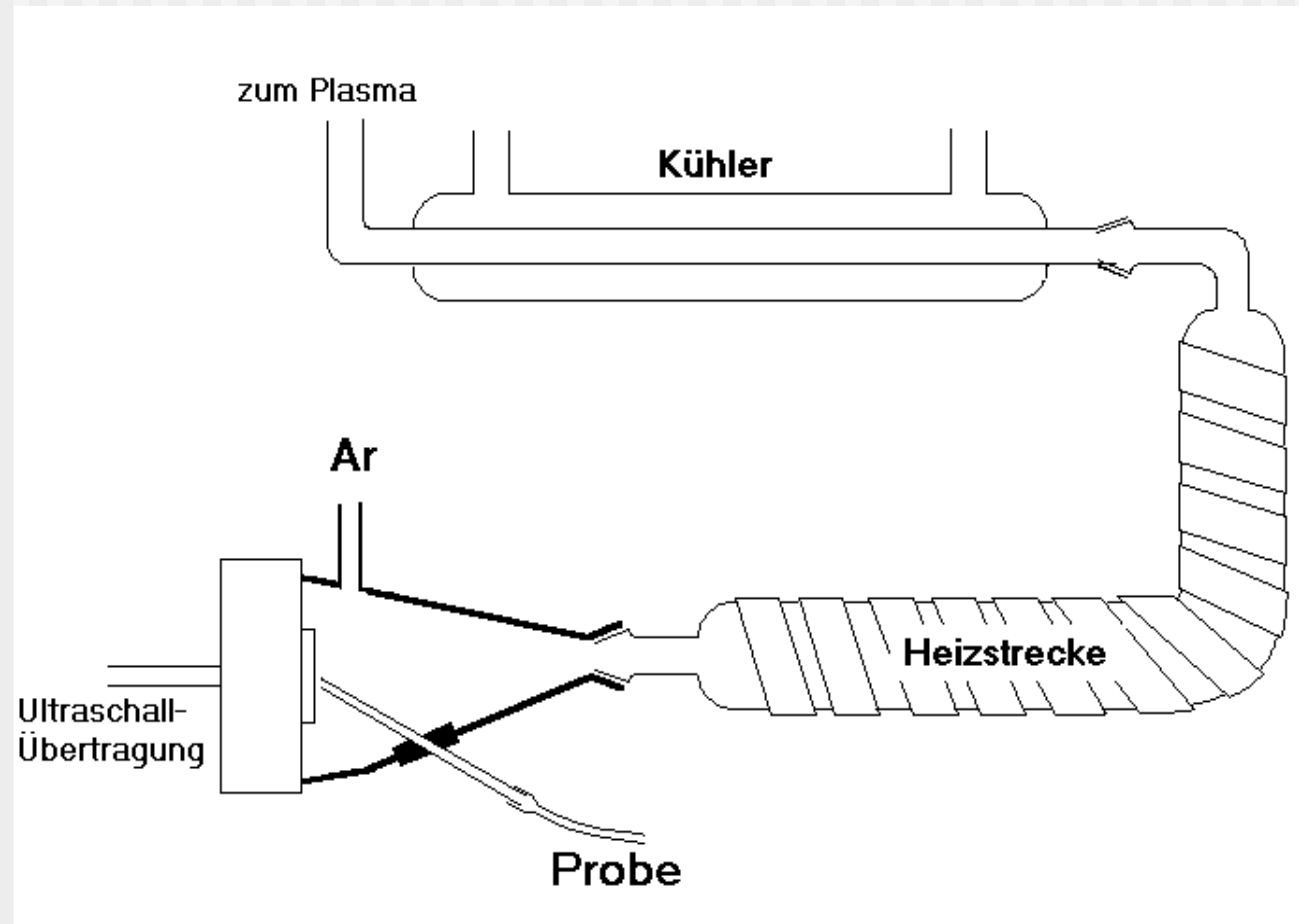


gen von CETAC Technologies)

- für kleine Probenmengen (Flussraten: 10 – 100  $\mu\text{L}/\text{min}$ )
- häufig komplette Einheit mit Zerstäuber-kammer
- hohe Zerstäubungseffizienz
- Möglichkeit der **Membran-Desolvatisierung** zum Entfernen des Lösungsmittels (sonst „Überladen“ des Plasmas; nur für ICP-MS empfehlenswert)

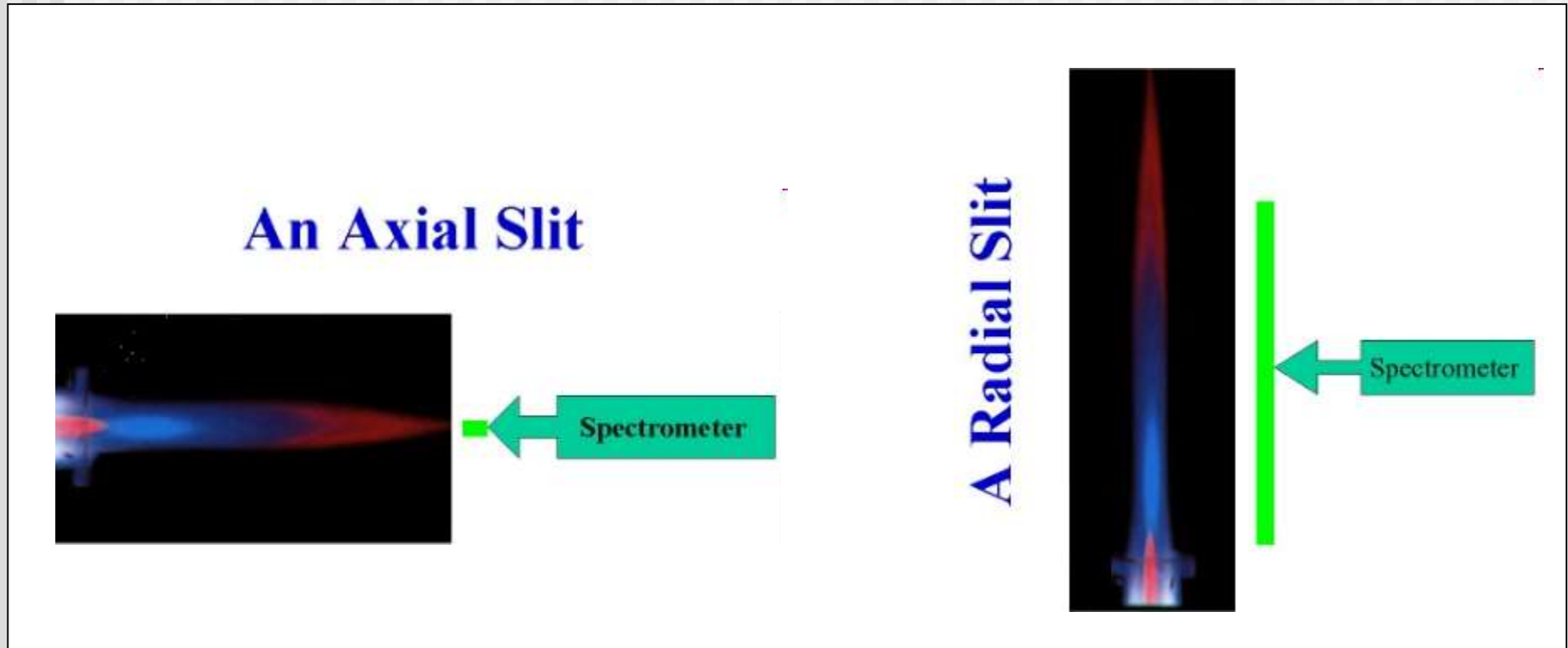
## Ultraschallzerstäuber

- hohe Zerstäubungseffizienz
- grössere Partikel möglich



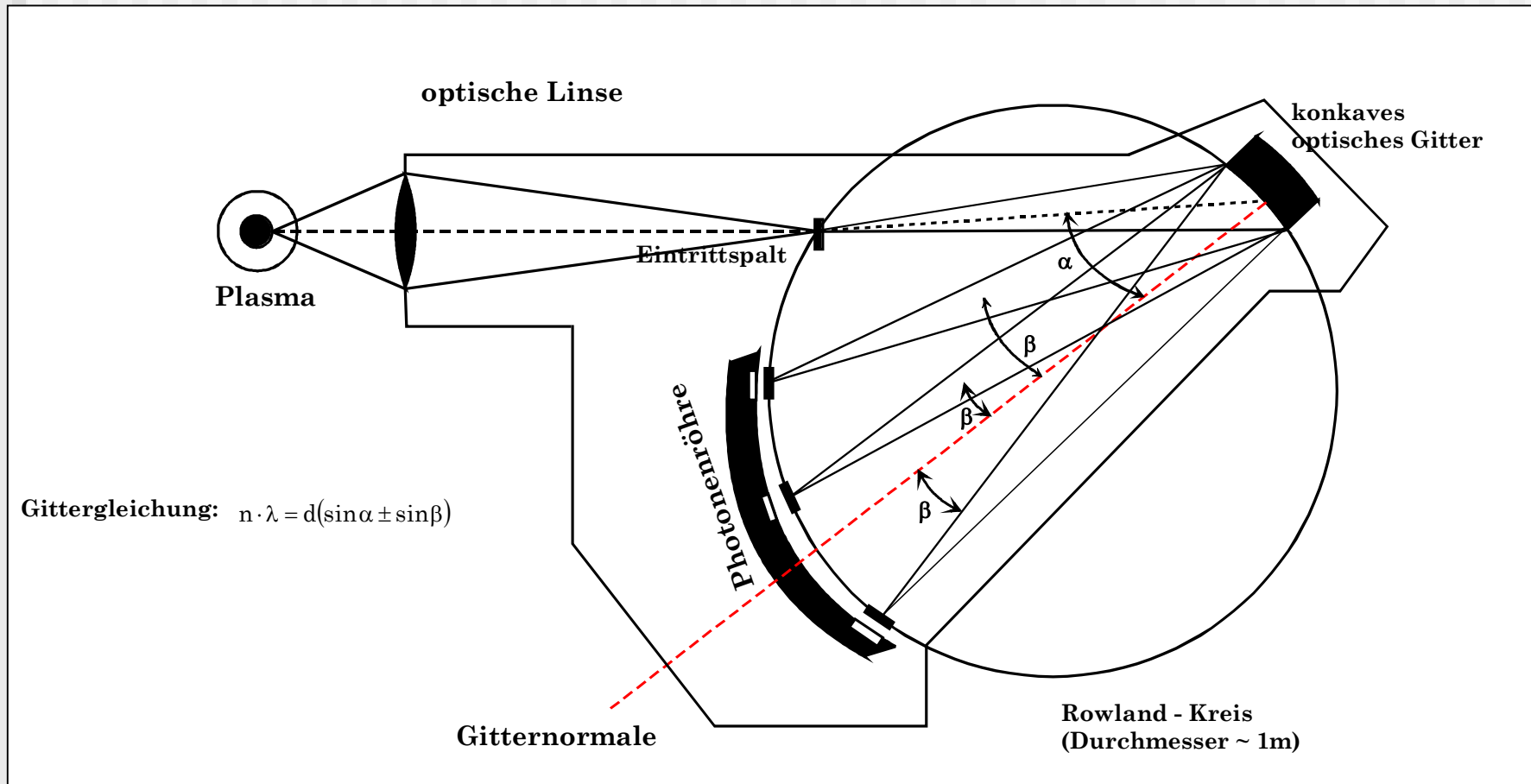
(nach Vorlagen von CETAC Technologies)

## *Axiale und radiale Beobachtungsrichtung*

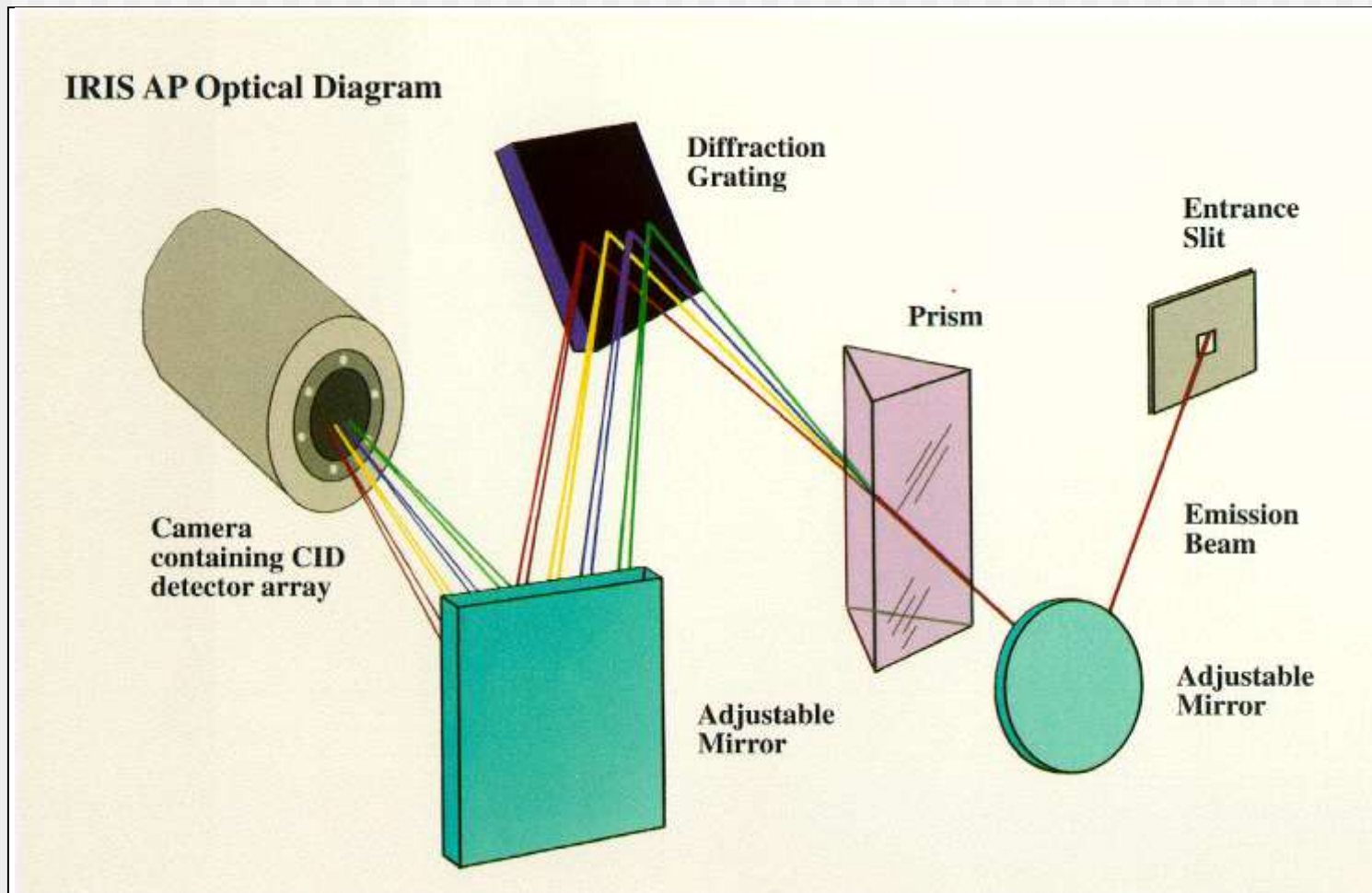


## Paschen - Runge Anordnung

Simultanes Emissionsspektrometer mit optischer Paschen - Runge Anordnung und Fokussierungsebene der aufgetrennten Emissionslinien auf dem Rowland - Kreis



## Echelle-Spektrometer

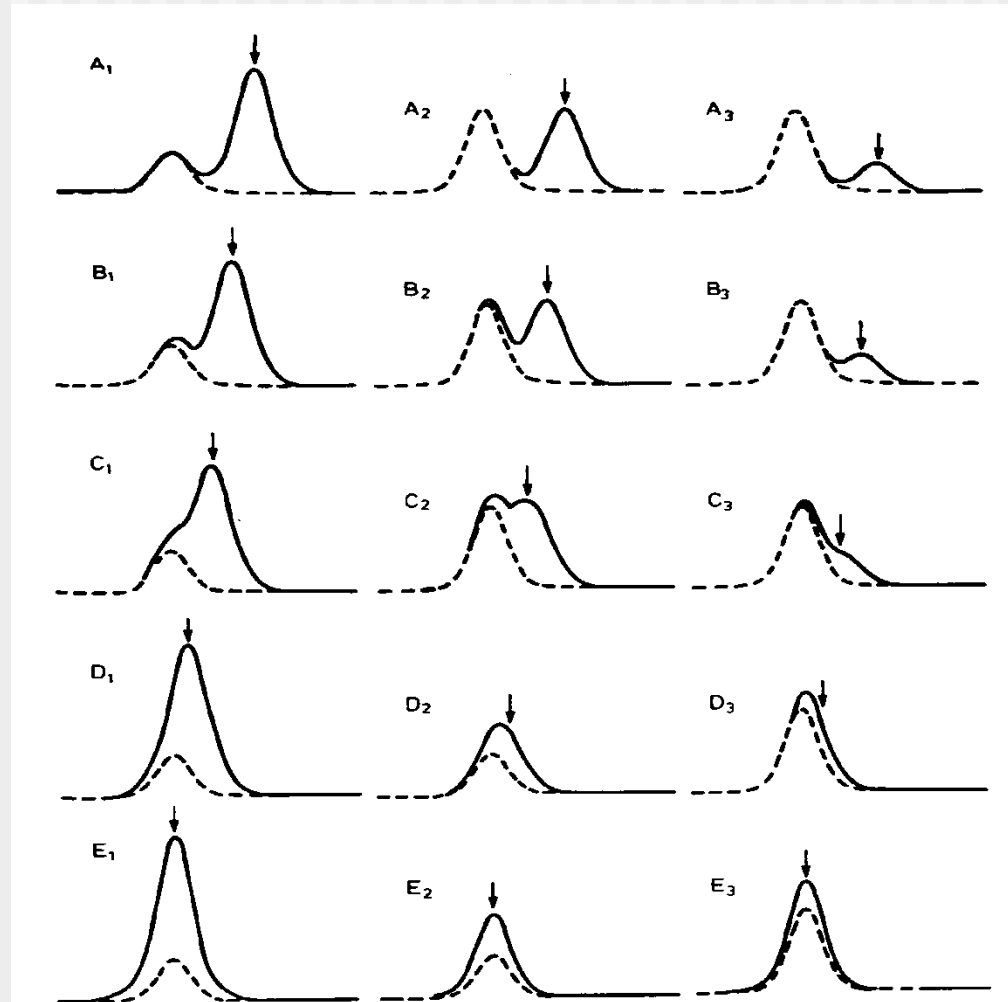




# Quantitative Analyse

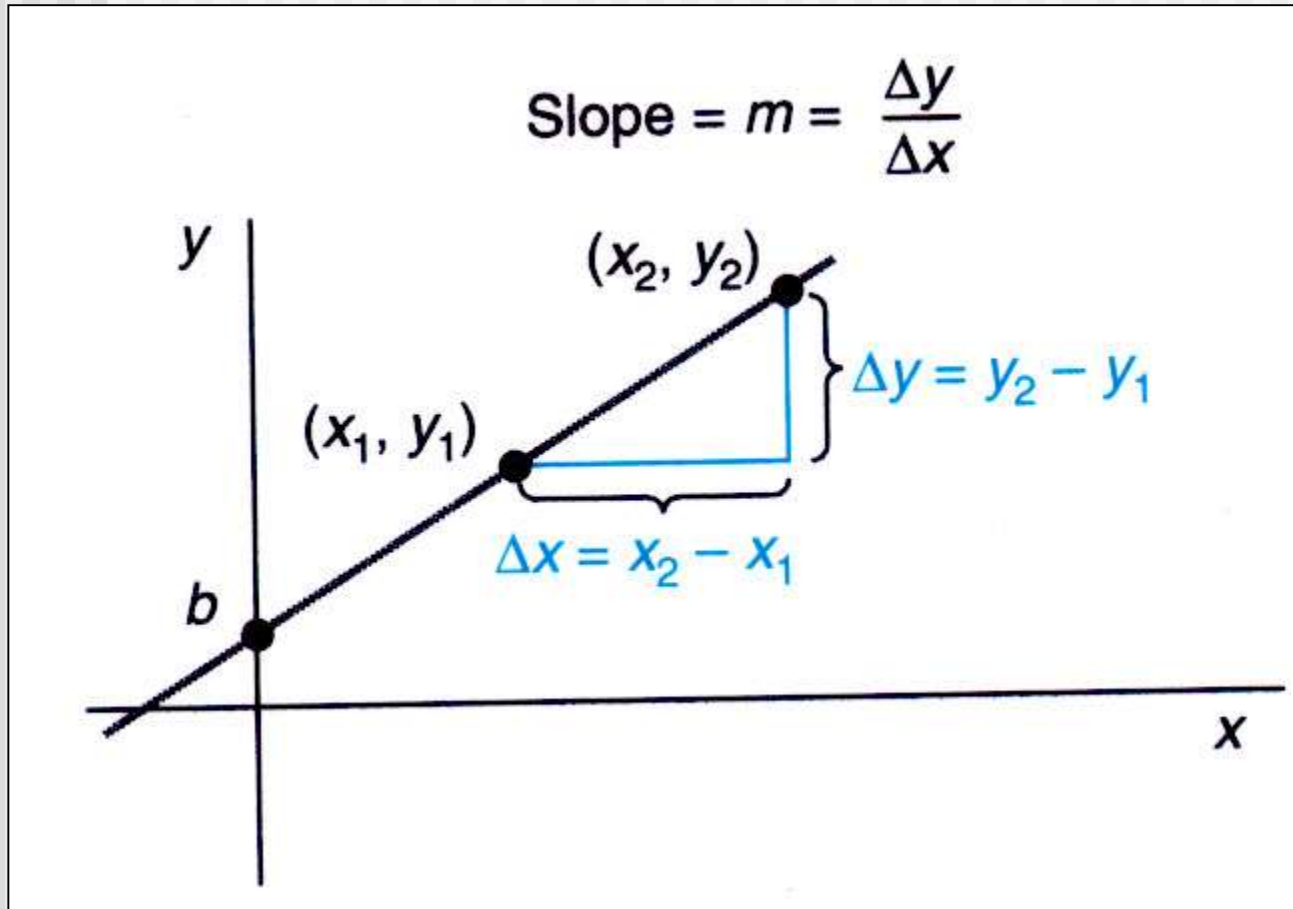
### Spektrale Störungen

- Linienbreite
  - Auflösung
- Linienabstand
- Intensitätsverhältnisse



(Quelle: Boumans „Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy“, New York 1987)

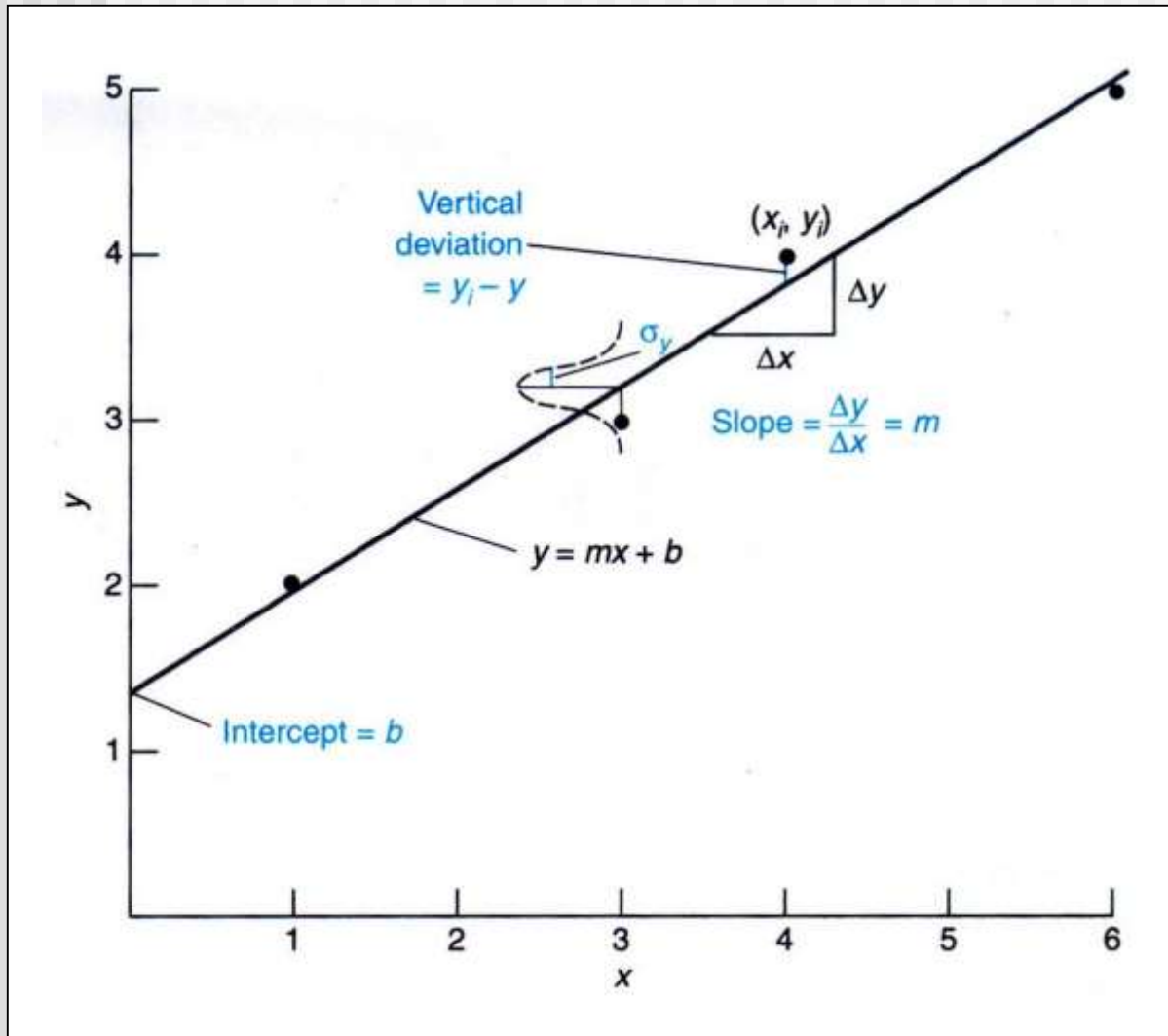
## Steigung (Sensitivität)



Die Steigung der Kalibrationskurve ist ein Mass für die **Sensitivität** (**Empfindlichkeit**) eines Signales.

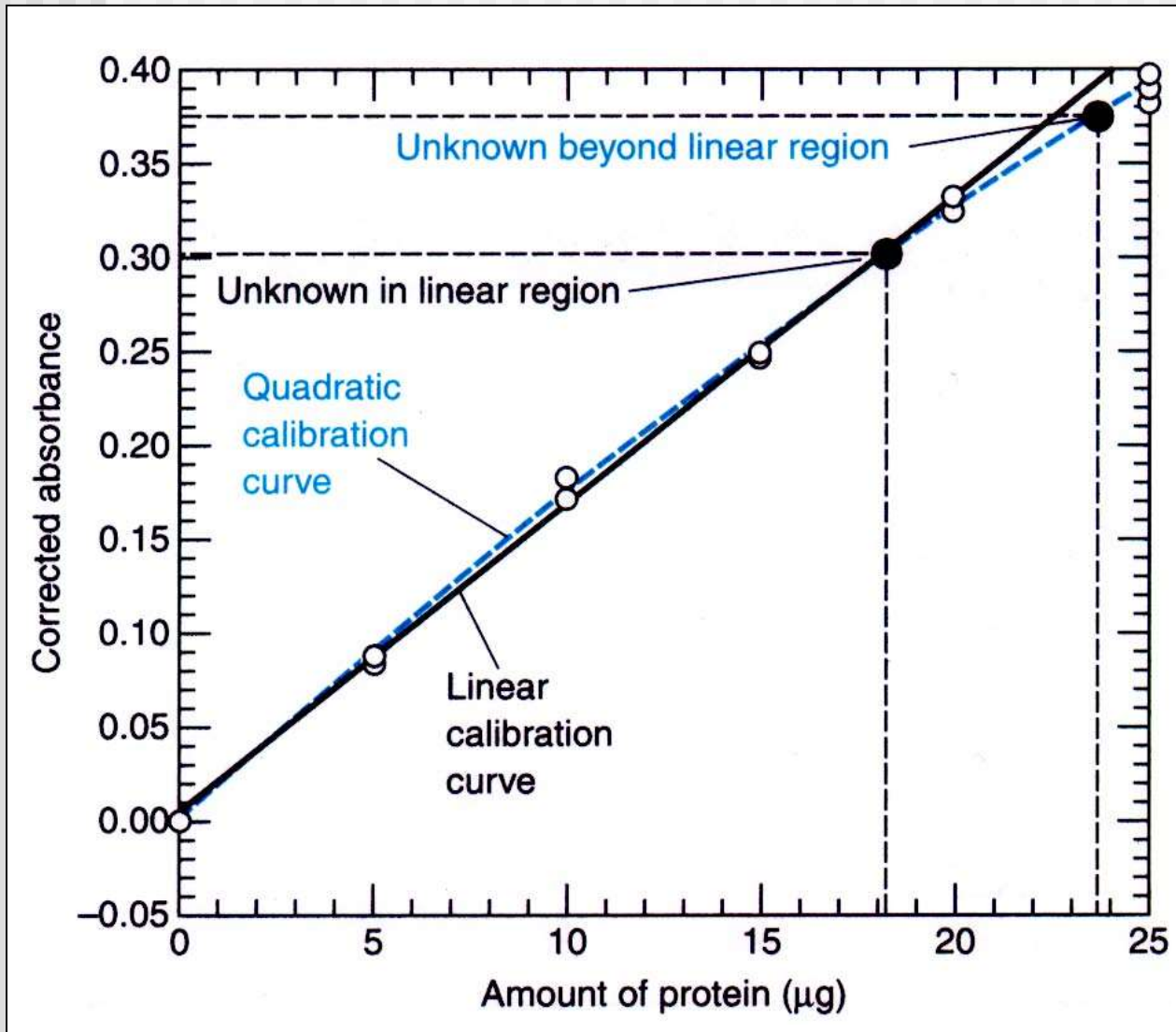
# Quantitative Analyse

## Kalibrationskurve



# Quantitative Analyse

## Interpolation von Messpunkten



### Linearer dynamischer Bereich

(kann sich bei manchen Verfahren über **mehrere Größenordnungen** (~8) erstrecken)

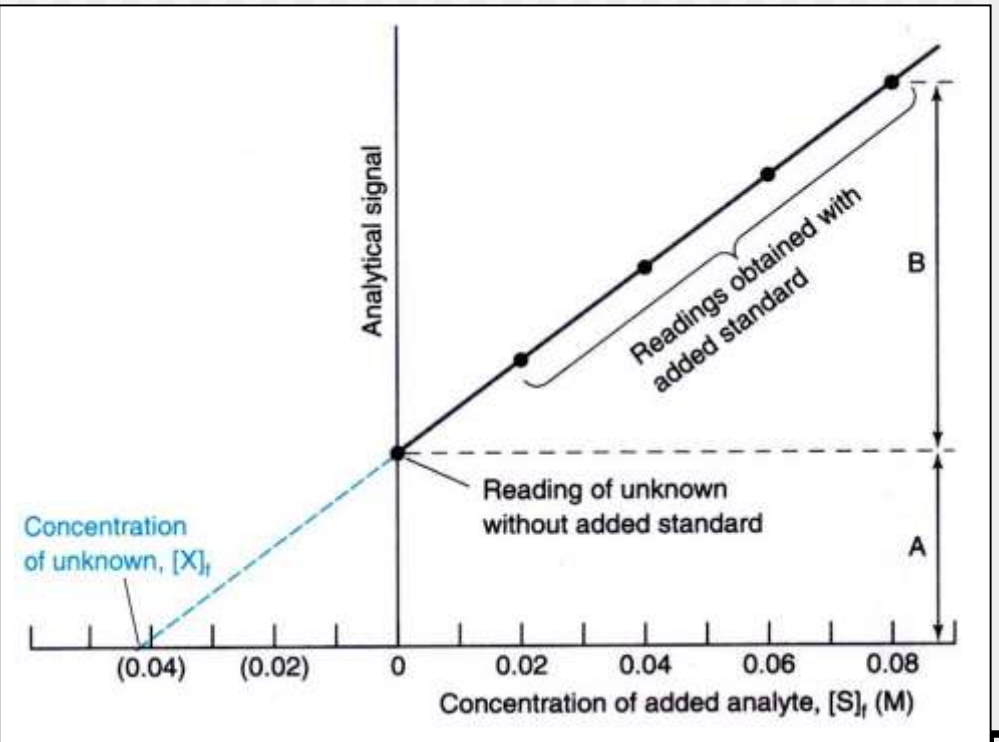
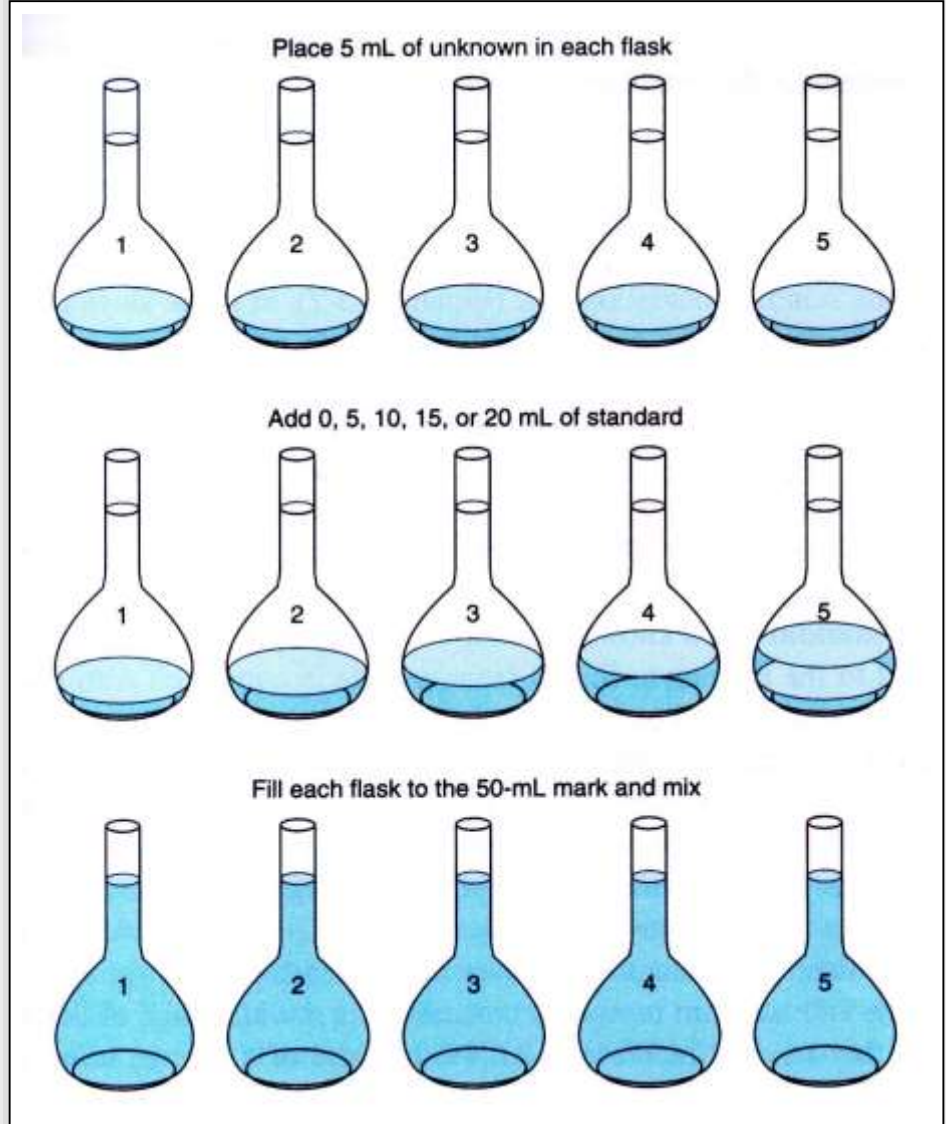
Verschiedene Interpolationen durch Messpunkte möglich (Linear, quadratisch, logarithmisch)

# Quantitative Analyse

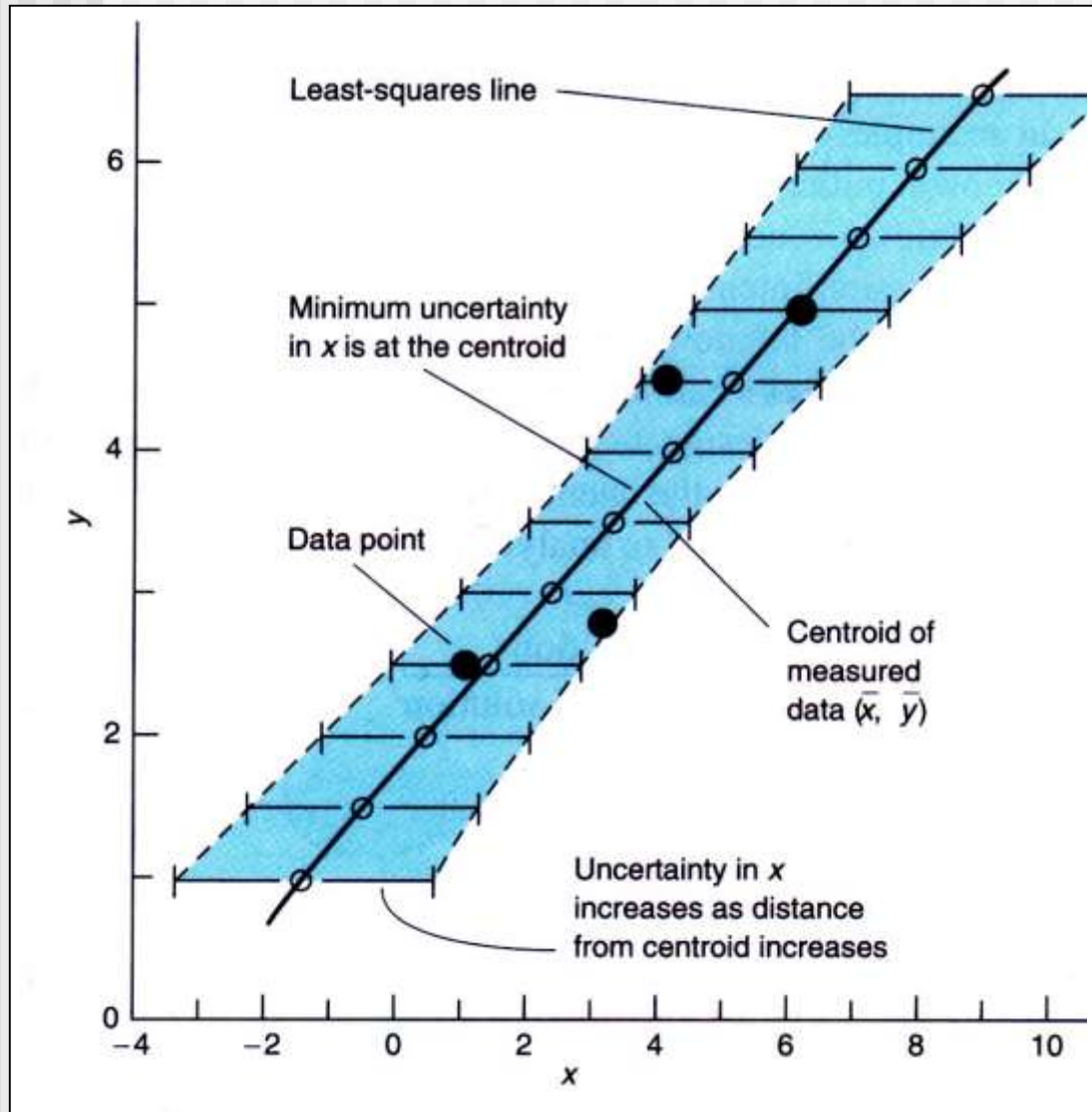
## Standardaddition

Zusatz bekannter Mengen eines Analyten zur Probe mit unbekannter Konzentration.

Anwendung, wenn die Probenzusammensetzung unbekannt oder sehr komplex ist und das analytische Signal beeinflusst → **Matrixeffekte**



## Unsicherheit / Uncertainty



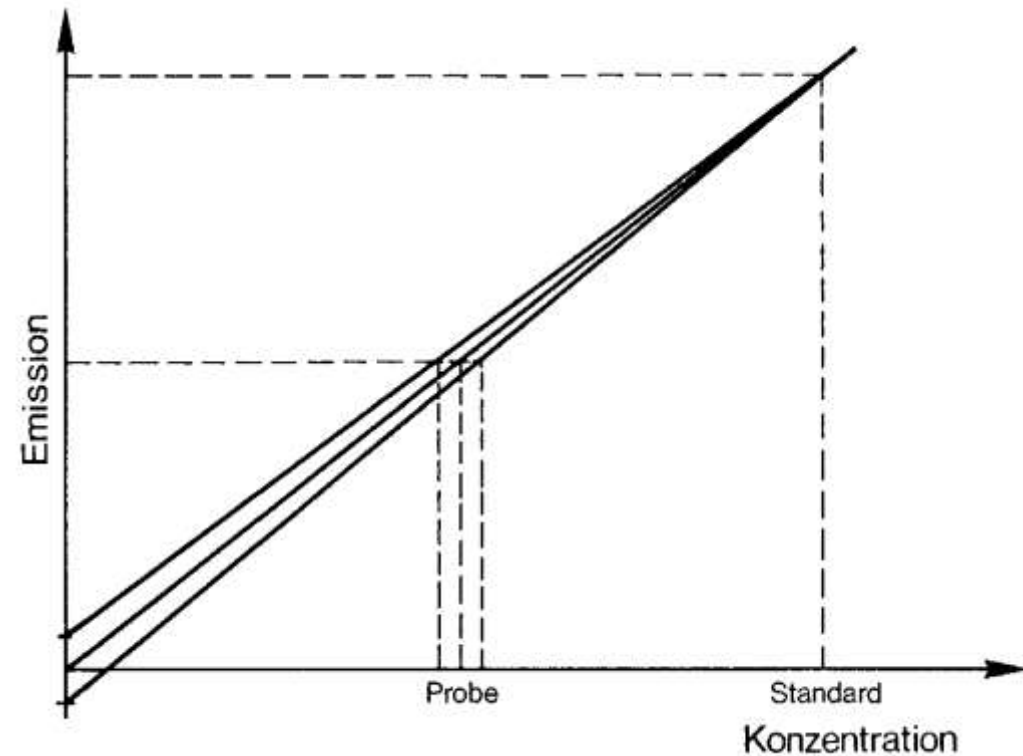
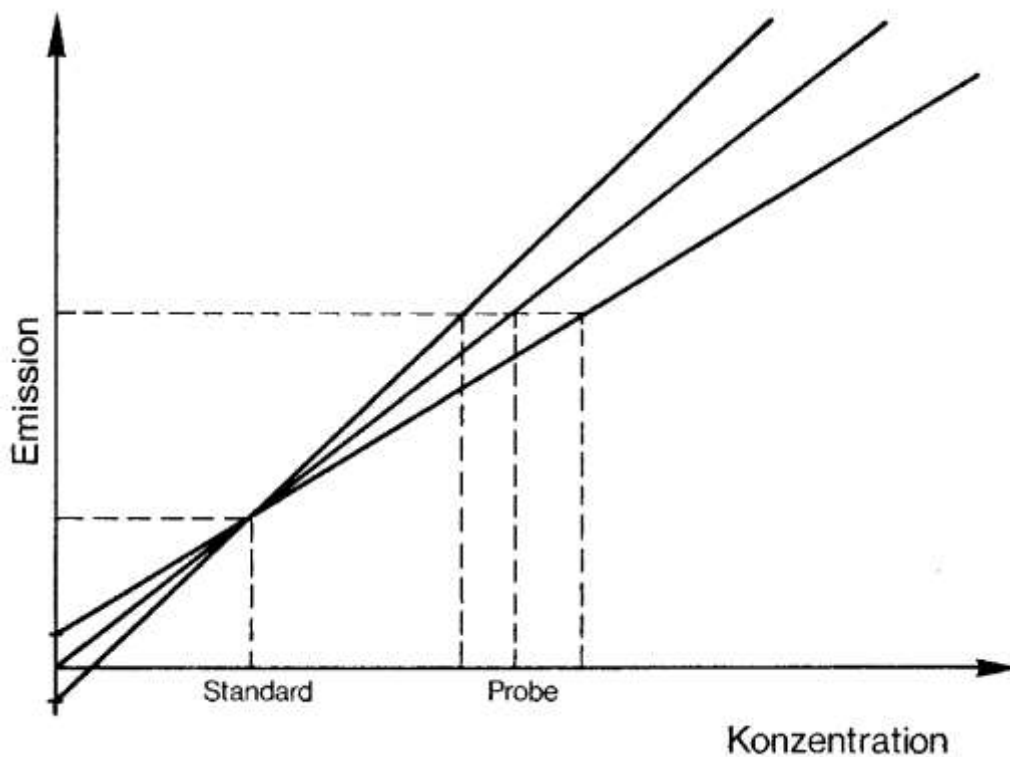
Die **Unsicherheit** eines Messpunktes ist im Zentrum der Kalibrationskurve am geringsten.

Am unteren und oberen Ende der Kalibrationskurve ist die Unsicherheit 60% grösser als im Zentrum.

→ die zu erwartende Konzentration eines Elements sollte im **Median der Kalibrationskurve** liegen



Schwankungen des Untergrundsignals erzeugen bei kleinen Standardkonzentrationen einen grösseren Analysenfehler





## Signal/Untergrund Verhältnis

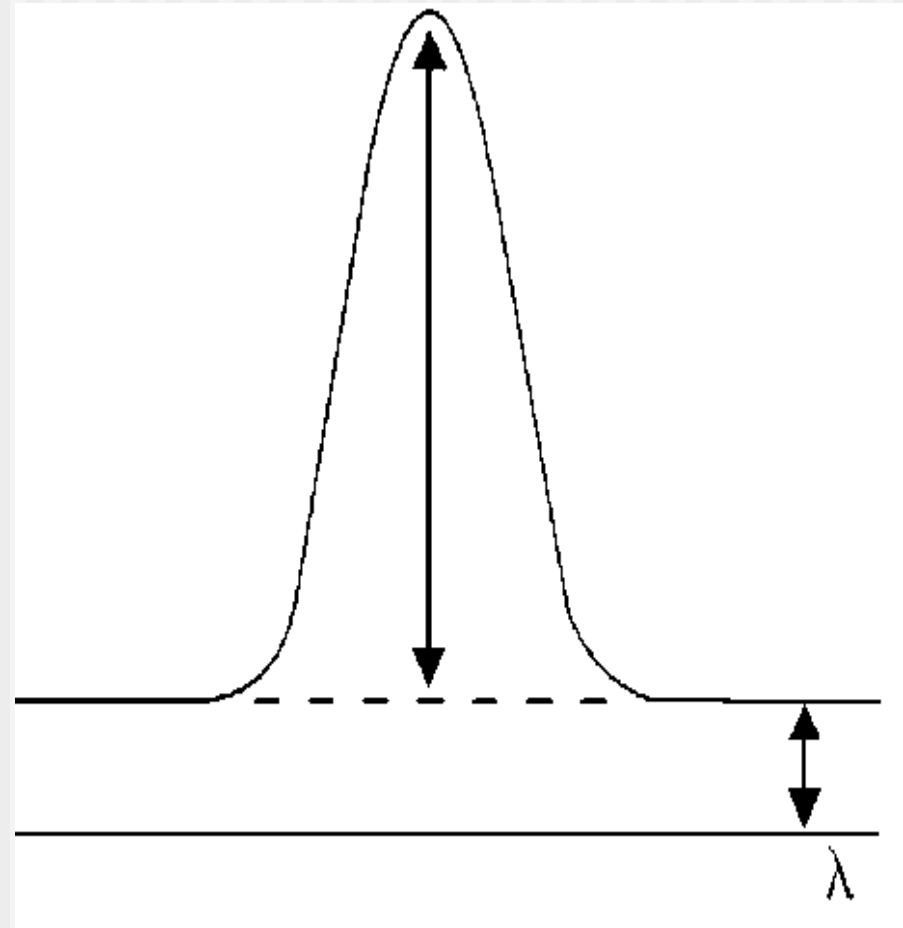
- Kriterium für die Nachweisgrenze (NWG)
- Betriebsbedingungen des ICP

$$\text{BEC} = I_{\text{Untergrund}} / I_{\text{netto}} * C_{\text{Analyt}}$$

$$\text{NWG} = t * \text{RSD}_{\text{Untergrund}} * \text{BEC}$$

**t:** Student-t-Fraktile, hängt von der Wahrscheinlichkeit ab, mit der ein Signal als vom Untergrund verschieden angesehen werden soll, beispielsweise ist bei 95% Unsicherheit und 3 Wiederholungen  $t \approx 3$

**RSD<sub>Untergrund</sub>:** relative Standardabweichung Untergrundsignal



## Typische Nachweisgrenzen

Pneumatischer Zerstäuber, Radiale Plasmabeobachtung

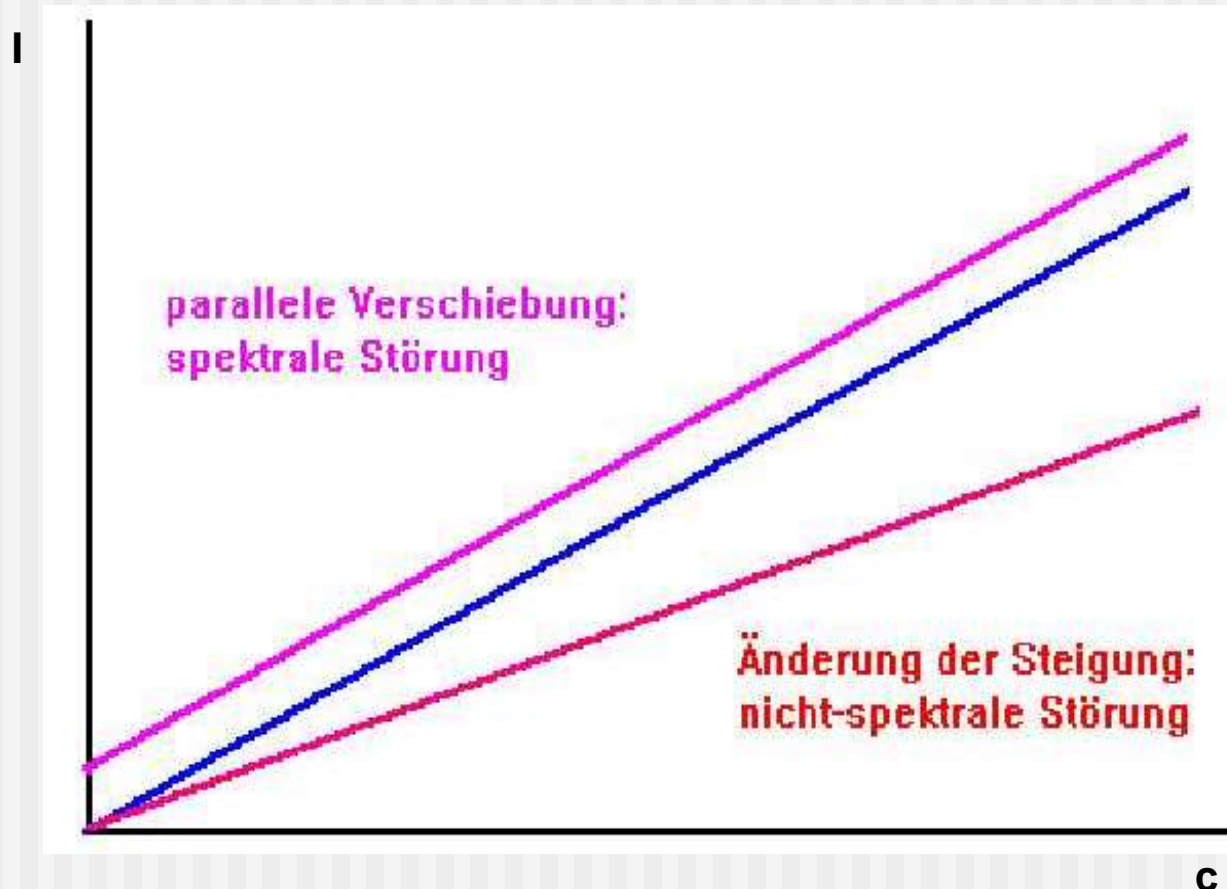
> 10 µg/l  
 1- 10 µg/l  
 0.1 - 1 µg/l

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

# Fehlerhafte Ergebnisse durch Matrix-Einflüsse

- spektrale Störungen
  - Effekt ist **additiv**
- nicht-spektrale Störungen
  - Effekt ist **multiplikativ**

## Einfluss der Störungsart auf die Kalibrationsfunktion



c

(Quelle: Nölte „ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker“)

### ■ Ursachen

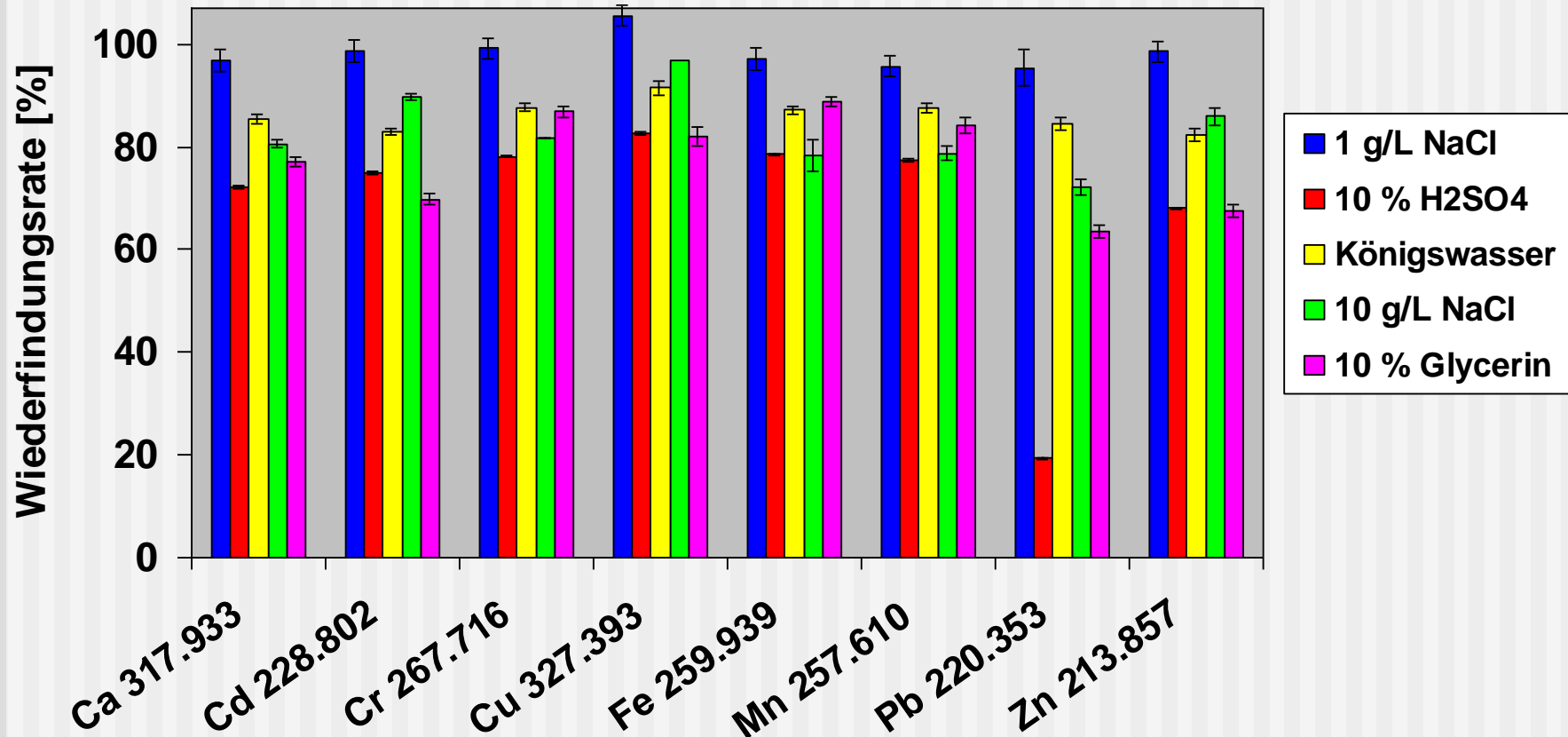
- Eigenschaften der Probe (Auswirkung auf Probentransport)
  - Viskosität
  - Oberflächenspannung
  - Dichte
- Anregungsbedingungen im Plasma
  - Temperatur
  - Elektronendichte

### ■ Erkennen durch

- **Verdünnen** und Wiederfindungsrate ermitteln
- **Aufstocken** und Wiederfindungsrate ermitteln
- Abweichungen bei Vergleich mit Referenzwert (sofern keine spektrale Störung vorliegt)

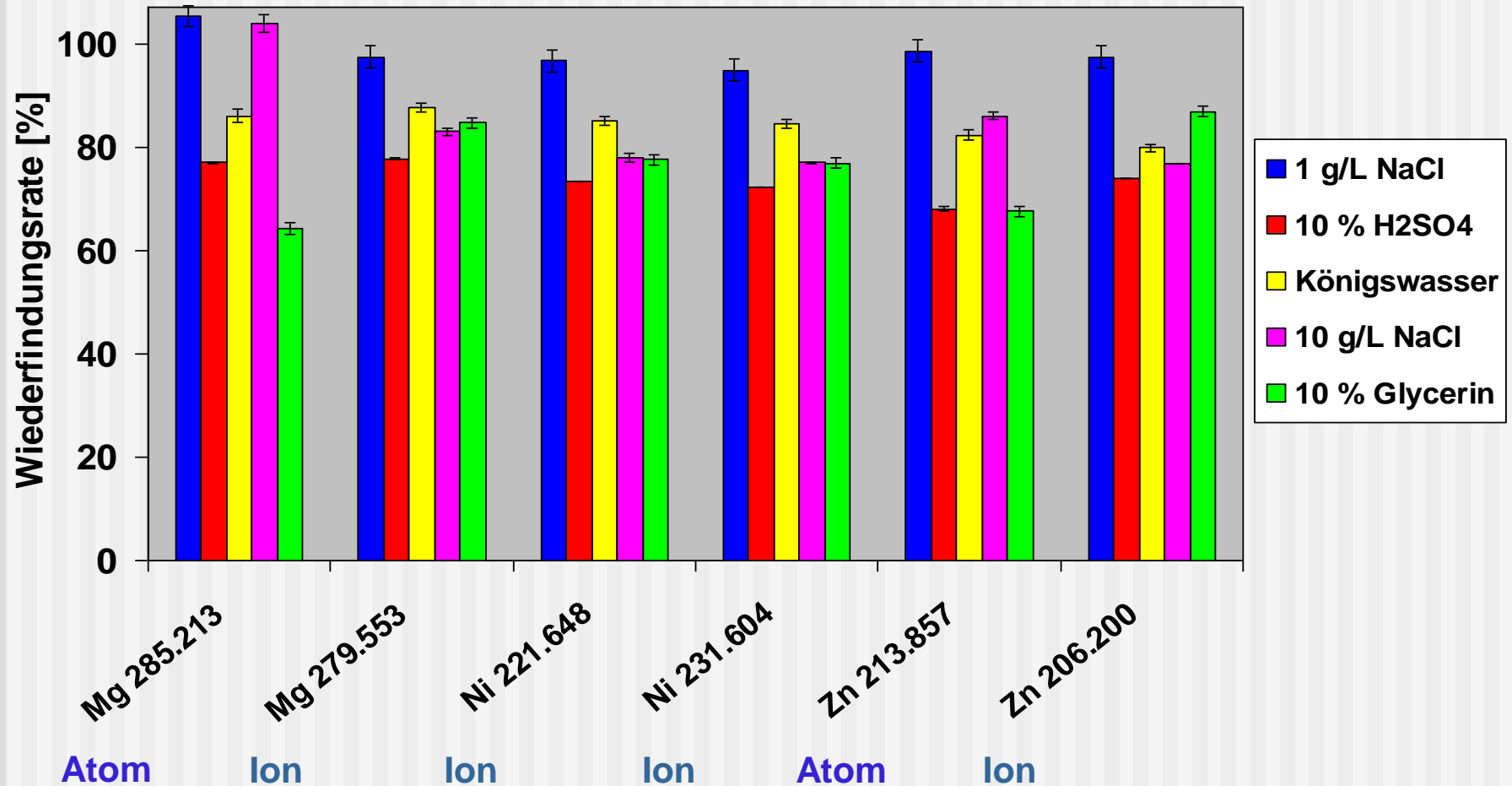
## Matrixabhängigkeit: Zerstäubereffizienz

Kalibration mit wässrigen Standards (Cross-Flow und Scottkammer), axial



## Matrixabhängigkeit: Anregungsstörungen

Kalibration mit wässrigen Standards (Cross-Flow und Scottkammer), axial



## *Nicht-spektrale Störungen: Massnahmen*

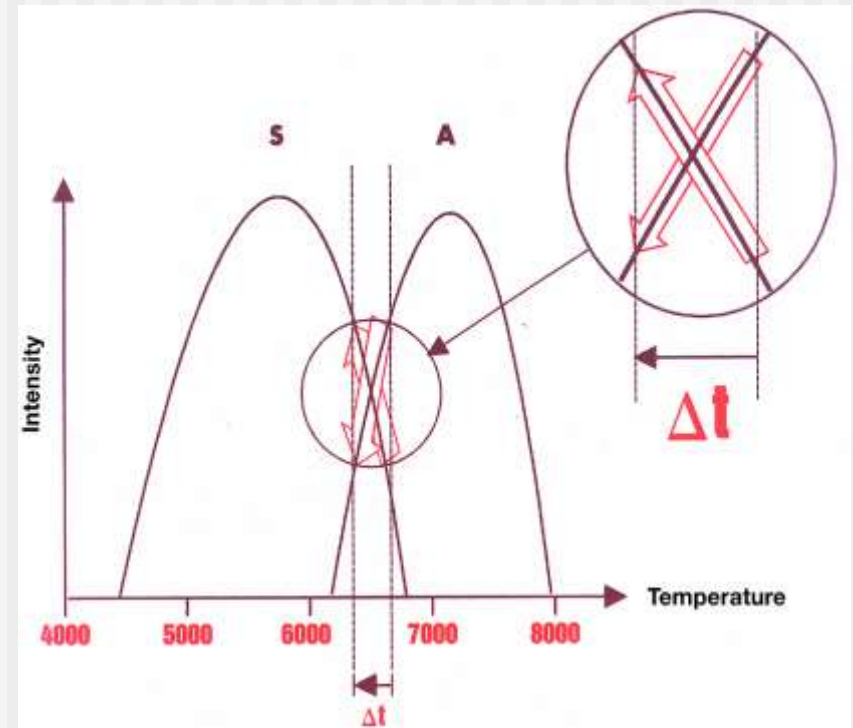
- **Matrixanpassung**
  - Proben transport und Anregung
    - Bezugslösungen an Proben anpassen
    - Proben an Bezugslösungen anpassen (verdünnen)
- **Interner Standard**
  - Proben transport (und Anregung in Sonderfällen)
- Kalibrieren mit **Standardadditionsmethode**
  - Proben transport und Anregung
- Zugabe von **Netzmitteln**
  - Proben transport (in Sonderfällen)
- **Ionisierungspuffer**
  - Anregung



- Zur optimalen Matrixanpassung müsste die Probe zum Kalibrieren verwendet werden.
- 3 Stufen der **Matrixanpassung**
  - 1. Stufe:  
Zugabe der Aufschluss-Säuren bzw. Reagenzien
  - 2. Stufe:  
Zugabe der Aufschluss-Säuren bzw. Reagenzien  
und  
der Matrixbestandteile
  - 3. Stufe:  
Nutzen einer gut charakterisierten (aufgestockten)  
Probe oder eines Standardreferenzmaterials

## Interner Standard

- Zusatz eines Elementes
  - Mit gleicher Konzentration in allen Lösungen
    - $c > 100 * c_{\text{NWG}}$
  - Quotient aus Intensität von Analyt und internem Standard
- Korrektur von nicht-spektralen Störungen
  - Proben-transport
  - Anregungsstörungen (sofern Normtemperaturen übereinstimmen)



## *Interner Standard: Anforderungen*

- fehlt in Proben
- ähnliche physiko-chemische Eigenschaften wie Analyt
- ähnliche Normtemperatur wie Analyt
- löslich in Proben und Bezugslösungen
- hohe Reinheit
  - Kontaminationsgefahr wegen relativ hoher Konzentration des Zusatzes
    - Kosten
- **KEINE** spektralen Störungen!!
  - der Analyten auf Wellenlänge des internen Standards
  - des Elementes auf Analysenlinie

- Konzentration in höchstkonzentrierter Bezugslösung
  - gut messbar (mind. 100 \* Nachweisgrenze)
  - nicht zu hoch, besonders bei Verschleppungsgefahr
  - entspricht typischerweise der oberen Anwendungsgrenze
- in der Regel:
  - linear
  - 2-Punkte
    - obere Bezugslösung
    - untere Bezugslösung  
(in der Regel: Blindlösung = Kalibrierlösung ohne Analyt)