

Analysentechniken in der Atomspektrometrie

Analysentechniken in der Atomspektroskopie

Teil 1:

MP-AES - Technologie
Mikrowellenplasma-
Atomemissionsspektroskopie:
Messen mit Luft

Teil 2:

Welche Analysenmethode ist die Richtige?

Dr. Andreas Stroh, Dr. Dieter Projahn
Agilent Technologies Deutschland

Stefan Weiland, Beratung und Verkauf
Deutschland Nord/Ost



Inhalt

Key Features 4100 MP-AES

Mikrowellenplasma: Vorteile, Erzeugung, Funktion

Lösungsansatz von Agilent: Theorie, Umsetzung

Überblick MP-AES

– Plasmagenerator, Optik, Torchladesystem, Software

Leistungsdaten (NWG, Langzeitstabilität)



Page 1

Analysentechniken in der Atomspektrometrie

Agilent 4100 MP-AES

Systembedingte Vorteile

Höhere Leistung im Vergleich zur Flammen-AAS

- Freie Element/Linienauswahl
- Mehr als doppelt so schnell wie Flammen-AAS
- Bessere Nachweisgrenzen
- Erweiterter Arbeitsbereich

Geringe Betriebskosten – höhere Sicherheit:

- Keine brennbaren/teuren Gase (Acetylen, Lachgas, Argon usw.)
- Keine Lichtquellen, Hohlkathoden/Xenonlampen etc.

Einfache Bedienung ohne Justierarbeiten:

- Intuitive Software, Torch-Ladevorrichtung
- Automatische Optimierung oder Vorgabeeinstellungen



Agilent Elementspektroskopie



ICP-OES

ICP-MS



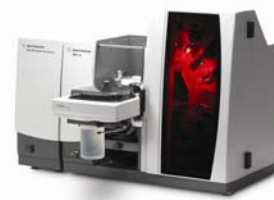
4100 MP-AES



Flammen-AAS



Graphitrohr-AAS



Flamme/Graphitrohr simultan:
DUO

Analysentechniken in der Atomspektrometrie

Stickstoff-Mikrowellenplasma – Vorteile?

Erzeugung von Mikrowellen hoher Leistung: **Magnetron** (ähnlich Haushalts-Mikrowellenherd)

Magnetron als Energiequelle:

klein – einfache Bauart – preiswert – extrem robust

Stickstoff: preiswert, kann über N₂-Generator aus der Luft gewonnen werden → Messen mit Luft: Gaskosten Null.

Seit Jahrzehnten zahlreiche Versuche, das Magnetron als Energiequelle für die Elementanalytik zu nutzen

Leistungsfähigkeit aller bisherigen Konstruktionen deutlich schlechter im Vergleich zu bestehenden Techniken

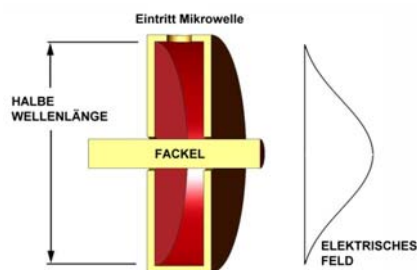
Warum?

Erzeugung eines Mikrowellenplasmas

Plasma: ionisiertes Gas (Elektronen/Atomkerne völlig getrennt)

Typisches induktiv induziertes Plasma (Beenakker-Aufbau):

- Erzeugung einer stehenden Welle in einem Hohlleiter
- Plasma entsteht an der Stelle höchster Energiedichte



Schema eines
Beenakker –
Hohlraumresonators

- Maximale Energieeinkopplung in Zentrum – "stift"förmiges Plasma
- für Analytik kaum einsetzbar, da Probenzufuhr problematisch

Analysentechniken in der Atomspektrometrie

Die bisherigen Versuche ...

Alle früheren Anordnungen basieren darauf, die Energie des elektrischen Feldes der MW zur Plasmaerzeugung zu nutzen

Ergebnis: schlechte Nachweisgrenzen, nur für einige Elemente einsetzbar, kein robustes Plasma, geringe Matrixtoleranz (Desolvatisierungsstufen erforderlich) usw.

Keine routinetaugliche Technik

Der Lösungsansatz von Agilent

- Eine Mikrowelle hat aber ein elektromagnetisches Feld – kann die Energie des *Magnetfeldes* zur Plasmaerzeugung genutzt werden?



Der Lösungsansatz von Agilent:

Nutzung des Mikrowellen-Magnetfeldes

Ein variables Magnetfeld erzeugt ein elektrisches Feld (Faraday'sches Induktionsgesetz):

$$\text{Induzierte Spannung } U = A \cdot dB/dt = R^2 \pi \cdot dB/dt$$

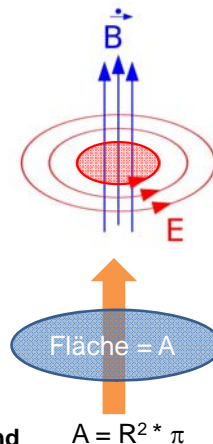
$$\text{Elektrische Feldstärke } E = \text{Spannung/Abstand} = U / (2 R \pi)$$

$$\rightarrow E = R^2 \pi \cdot dB/dt / 2 R \pi = 0.5 R \cdot dB/dt$$

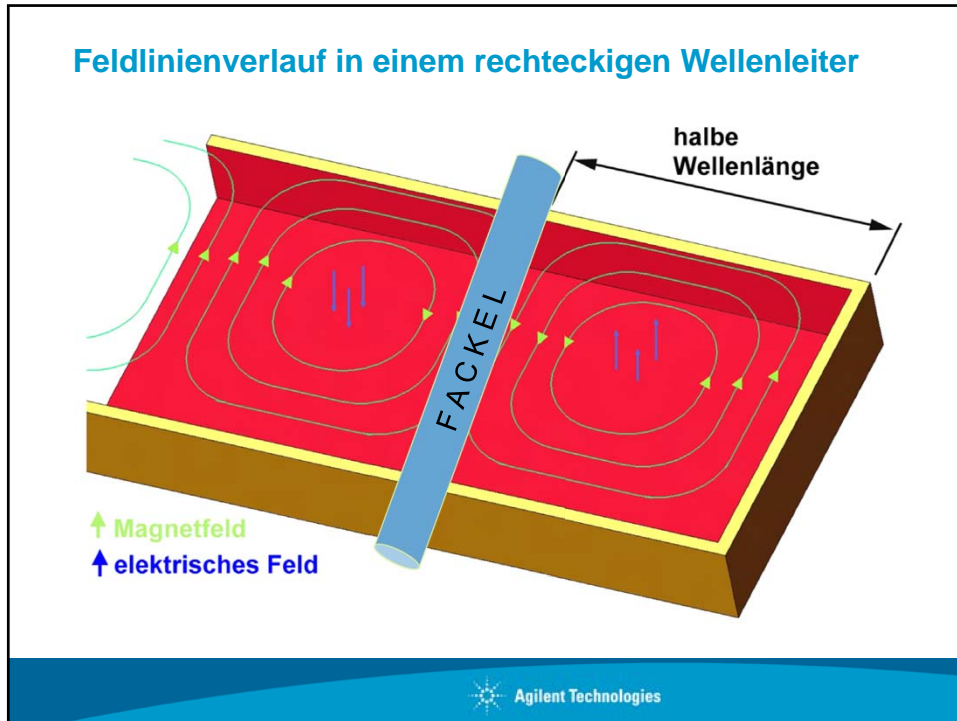
d.h. Feldstärke steigt proportional zum Radius

Das induzierte elektrische Feld wird nach außen stärker, das Plasma dehnt sich aus, statt nach innen zusammenzubrechen.

Ordnet man die Fackel entlang der Magnetfeldlinien an, sollte ein ringförmiges Plasma erzeugt werden, **das außen HEISSER ist und einen kälteren Zentralkanal besitzt** (ähnlich der Form eines ICP-Plasmas), in den Proben aerosol eingeführt werden kann.



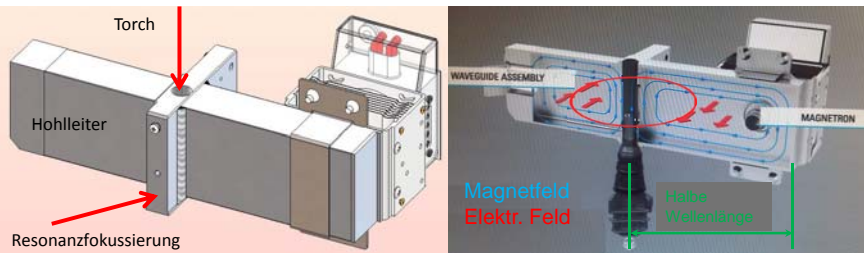
Analysentechniken in der Atomspektrometrie



Plasmagenerator des Agilent MP-AES

Agilent – Patent: Mikrowellen – Hohlleiter-Technologie

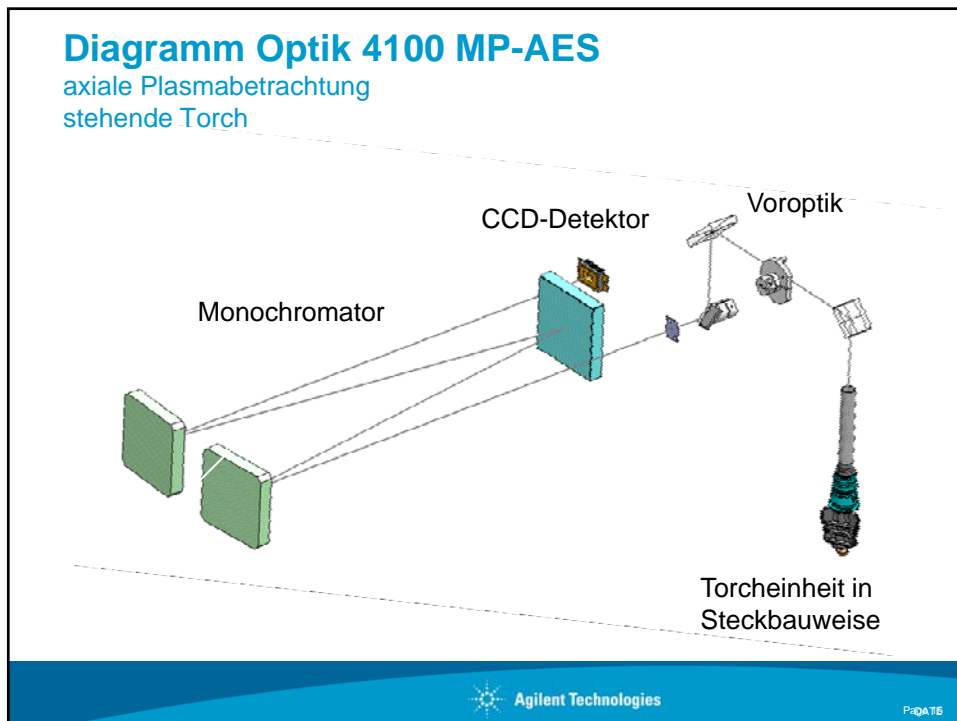
- Axiales **Magnetfeld** hoher Flussdichte um das Plasma
- Mikrowellen-Hohlleiter (Patent): verstärkt Mikrowellenenergie durch **Resonanzfokussierung**
- Energie wird exakt in obere Torchzone *eingekoppelt*
- Erzeugung eines toroidalen (**ringförmigen**) Plasmas mit **kälterem Zentralkanal** (ähnlich zum Argon-Plasma der ICP-OES)
- Stabile Plasmabedingungen: Eintrag von aerosol-beladenen Proben über *konventionelle Probenzufuhrsysteme*



Agilent Technologies




Analysentechniken in der Atomspektrometrie



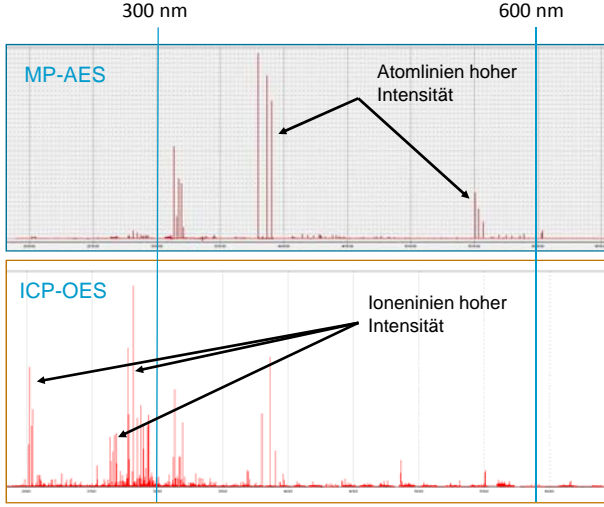
Analysentechniken in der Atomspektrometrie

Emissionsspektren MP / ICP Molybdän

ICP: 7-8000 K → Ionenlinien, komplexe Spektren
 MP: 5000 K →
 Atomlinien, relativ einfache Spektren



N₂ MP-AES
 Plasmakegel



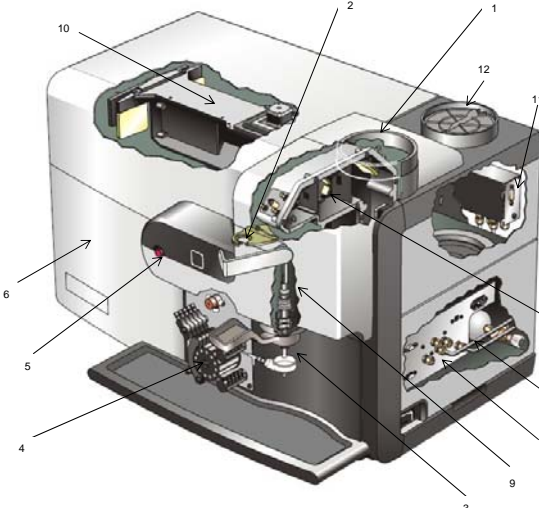
300 nm 600 nm

MP-AES Atomlinien hoher Intensität

ICP-OES Ionenlinien hoher Intensität

Agilent Technologies DATE

Schema 4100 MP-AES



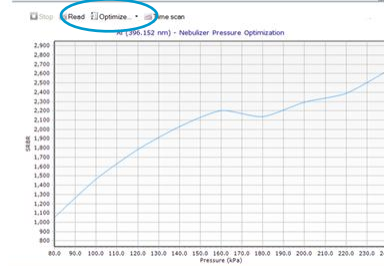
1. Abluft
2. Voroptik-Fenster
3. Torch-Ladeeinheit
4. Peristaltische Pumpe
5. Sicherheitsschalter Plasma
6. Hochspannungsnetzteil
7. Elektronik (Kontrollboard)
8. Voroptik
9. Torch (Magnetron)
10. Monochromator mit CCD-Detektor
11. Steuergerät für Gaszufuhr
12. Einlass Kühlluft
13. Anschlüsse Gaszufuhr

Agilent Technologies P:QA7B

Analysentechniken in der Atomspektrometrie

MP Expert – die neue Software-Generation

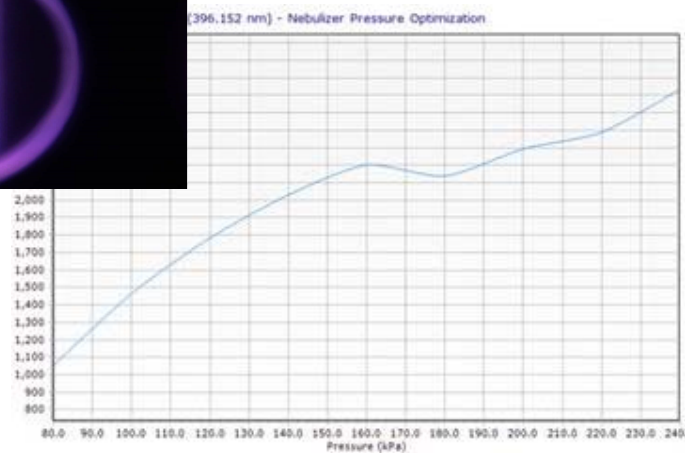
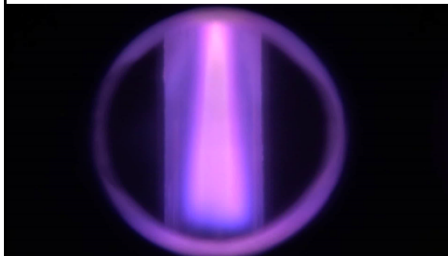
- Deutsche Benutzeroberfläche
- Worksheet (Arbeitsblatt) – Software
- Windows 7 64 Bit – Version
- USB-Steuerung
- Übersichtliche, anwenderfreundliche Oberfläche
- “Routine”-Modus (über “Apps”) und “Experten”-Modus umschaltbar
- Innovative, einfach anwendbare automatische Untergrundkorrektur
- Umfangreiche Hilfe
- Automatische Optimierungsroutinen für Zerstäubergasdruck und Beobachtungsposition



Page 19

MP Expert – automatische Optimierungsroutinen

Auto – Optimierung des Zerstäubergasdrucks



Page 20

Analysentechniken in der Atomspektrometrie

MP Expert – die neue Software-Generation

Benutzerfreundliche Arbeitsblatt-Umgebung ähnlich AAS- und ICP-Software

The screenshot displays the MP Expert software interface. On the left, there is a sidebar with 'Analyze' selected. The main window shows a data table with columns for Tube, Solution Label, Ge, Ge2, and Mo. Below the table is a 'Mo2 (386.410 nm) Calibration' table. To the right, there are two plots: 'Mo2 (386.410 nm), Kontrolle' showing a single peak and 'Mo2 (386.410 nm) Calibration' showing a linear relationship between intensity and concentration.

Tube	Solution Label	Ge 209.253 nm ppm	Ge2 285.117 nm ppm	Mo 379.826 nm ppm
2	Standard 1	0.01	0.01	-
3	Standard 2	0.05	0.05	0.05
4	Standard 3	0.10	0.10	0.10
5	Standard 4	0.50	0.50	0.50
6	Standard 5	1.00	1.00	1.00
7	Standard 6	5.00	5.00	5.00
8	Standard 7	10.00	10.00	10.00
9	Standard 8	-	-	-
10	Standard 9	-	-	-
11	BK	0.02	0.01	-0.01 µ
12	BK	0.03	0.01	-0.02 µ
13	Kontrolle	0.99	1.00	1.02

Standards	Intensity	Method Concentration	Actual Concentration	% Err
Blank	0.06	0.00	0.00	N/A
Standard 1	164.33	0.01	0.01	0.00
Standard 2	762.53	0.05	0.05	0.00
Standard 3	1612.34	0.10	0.10	0.00
Standard 4	8094.62	0.50	0.49	2.00
Standard 5	16381.95	1.00	0.99	1.00
Standard 6	82464.94	5.00	4.97	0.60
Standard 7	168256.22	10.00	10.14	1.40

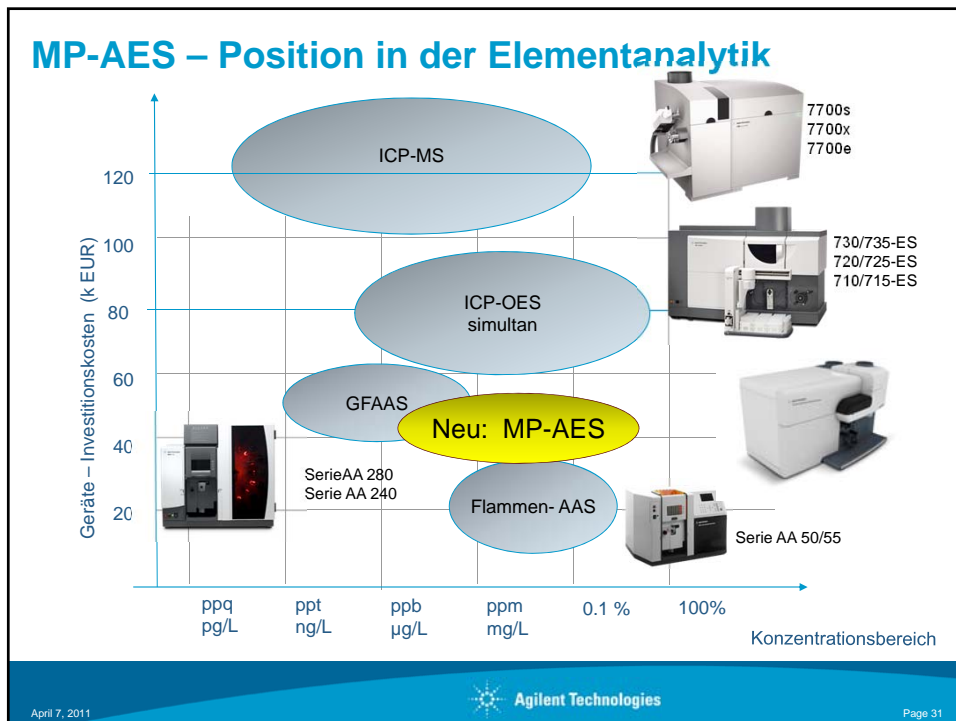
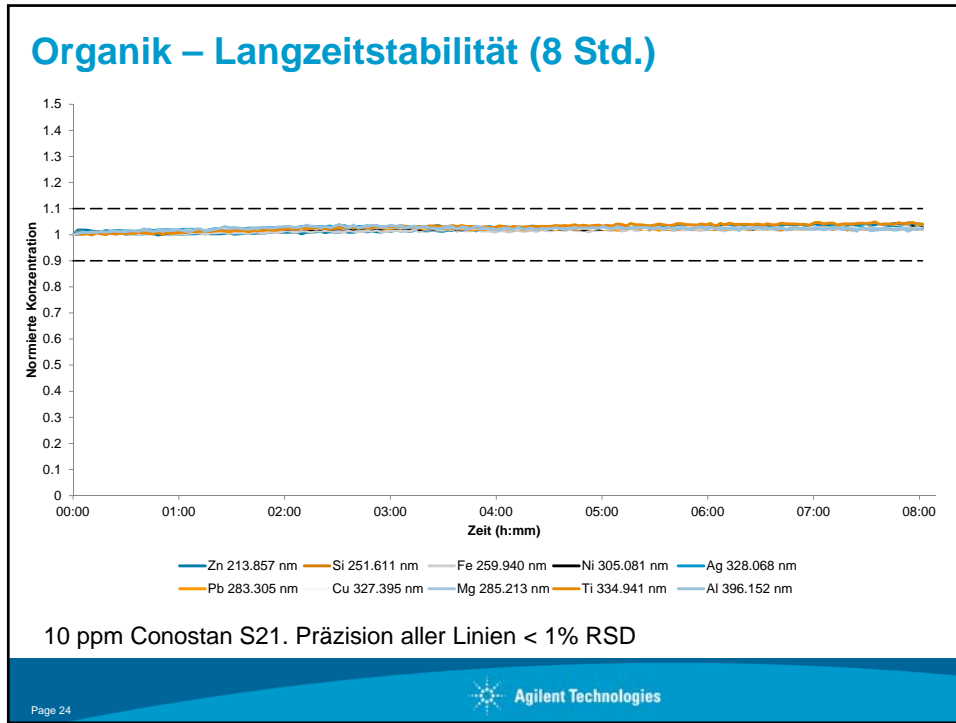
Mo2 (386.410 nm)
4.88 ppm
%RSD: 0.20
1 Kontrolle (13)

Mo2 (386.410 nm) Calibration
Intensity = 16595.37 * Concentration - 43.47
Correlation coefficient: 0.99996

Vergleich Nachweisgrenzen 3 Sigma - NWG in µg/L, Wasserproben

Element	Flammen-AAS	MP-AES	Element	Flammen-AAS	MP-AES
K	4	0.6	As	300	45
Ca	1	0.05	Cd	2	1.4
Mg	0.3	0.1	Bi	31	16
Na	0.3	0.1	Cr	6	0.5
Au	11	1.8	Mn	2	0.2
Pt	100	5.0	Pb	15	4
Pd	10	3.5	Sb	40	12
Ag	3	0.3	Se	500	70
Rh	5	0.5	Sn	140	10
Si	70	2	Ti	50	1
P	26000	130	B	475	7
S	-	270	Zn	2	1

Analysentechniken in der Atomspektrometrie



Analysentechniken in der Atomspektrometrie

Zusammenfassung

Agilent 4100 MP-AES

- Das über ein Magnetfeld erzeugte Mikrowellenplasma ist robust und kann auch Proben mit schwieriger Matrix messen
- Nachweisgrenzen und dynamischer Bereich (vor allem für Lachgaselemente) wesentlich besser als Flammen-AAS
- Höhere Sicherheit – keine brennbaren Gase, unbeaufsichtigte Analytik über Nacht
- Zum Betrieb ist nur eine minimale Laborinfrastruktur erforderlich (Druckluft, 240V), geringe Abmessungen
- Keine Lampen, keine teuren Gase: die niedrigsten Betriebskosten aller Techniken in der Elementspektroskopie

Page 32

 Agilent Technologies

Analysentechniken in der Atomspektroskopie

Teil 2:
Theoretische und praktische Aspekte im Vergleich:

Welche Analysenmethode ist die Richtige?



34

 Agilent Technologies

Confidentiality Label
November 15, 2012

Analysentechniken in der Atomspektrometrie

Welche Techniken werden verglichen ?

- AAS
 - Atom-Absorptions-Spektroskopie
- MP-AES
 - Mikrowellenplasma-Atomemissions-Spektroskopie
- ICP-OES
 - Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
- ICP-MS
 - Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

38

Agilent Technologies

November 15, 2012

Weltweit erstes AAS

Das *Techtron AA-3*: weltweit erstes kommerzielles AAS, 1964 auf der Pittsburgh Conference vorgestellt.

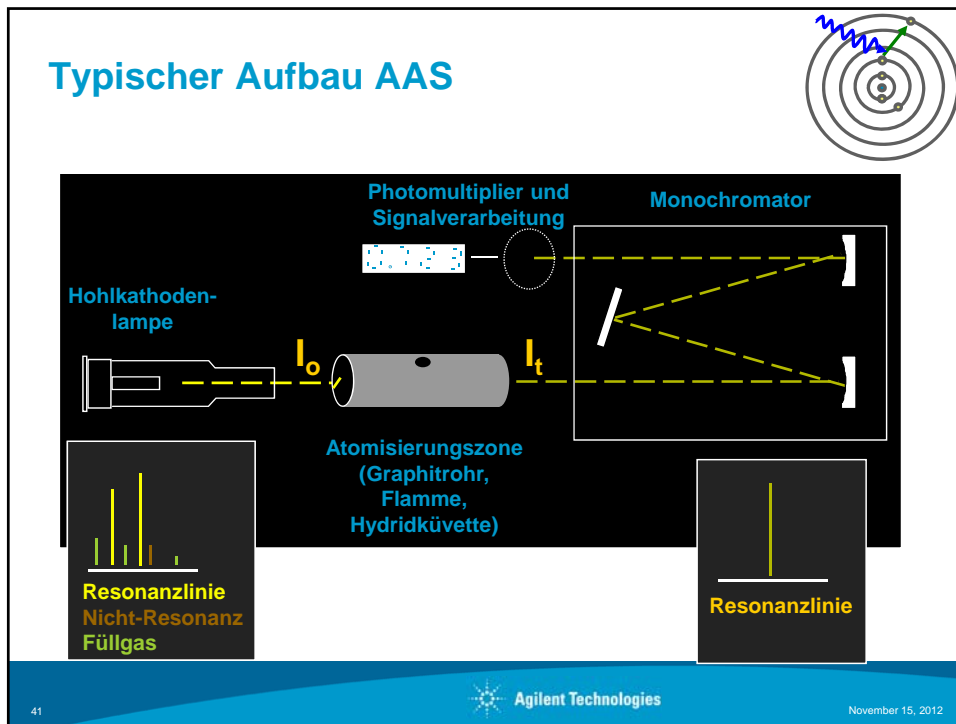


40

Agilent Technologies

November 15, 2012

Analysentechniken in der Atomspektrometrie



Analysentechniken in der Atomspektrometrie

MP-AES

Mikrowellenplasma - Atomemissionsspektroskopie



44

 Agilent Technologies

ICP-OES

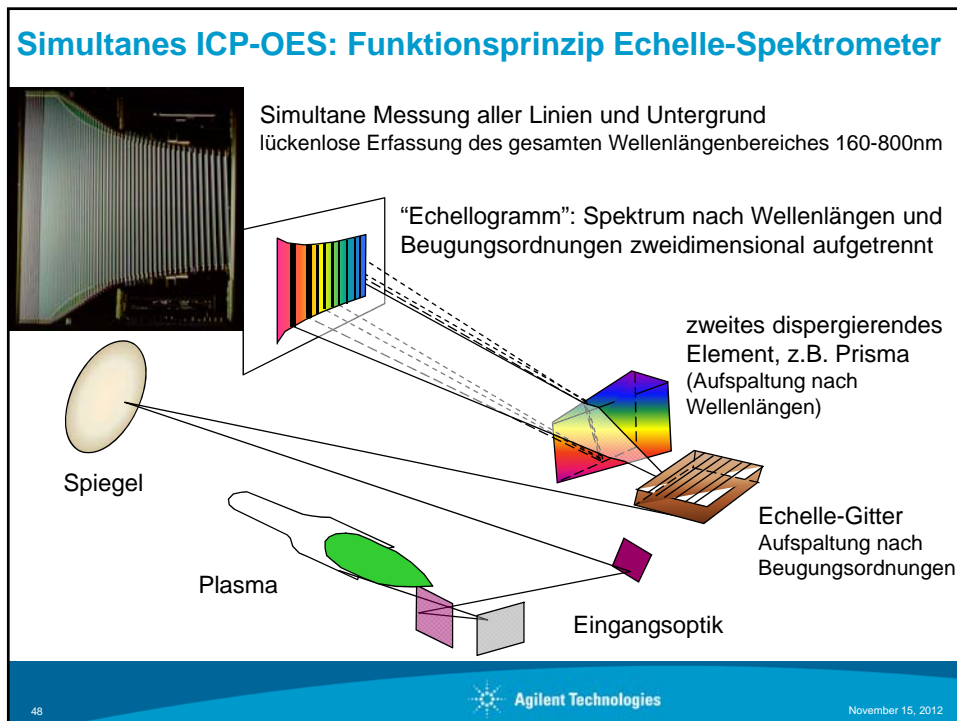
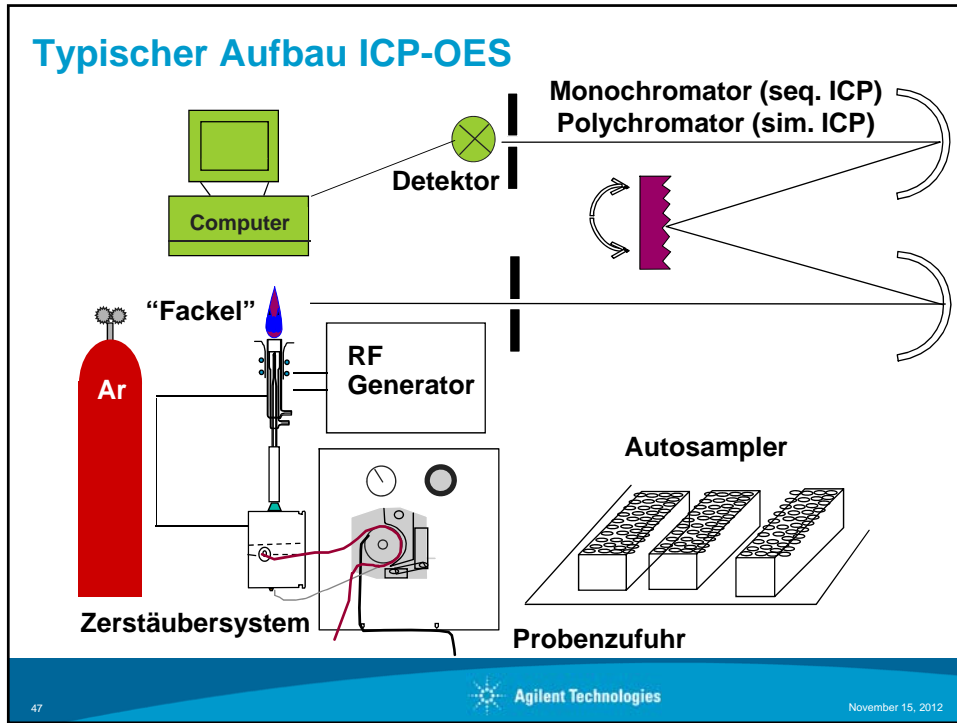
inductive coupled plasma -
optical emission spectroscopy

45

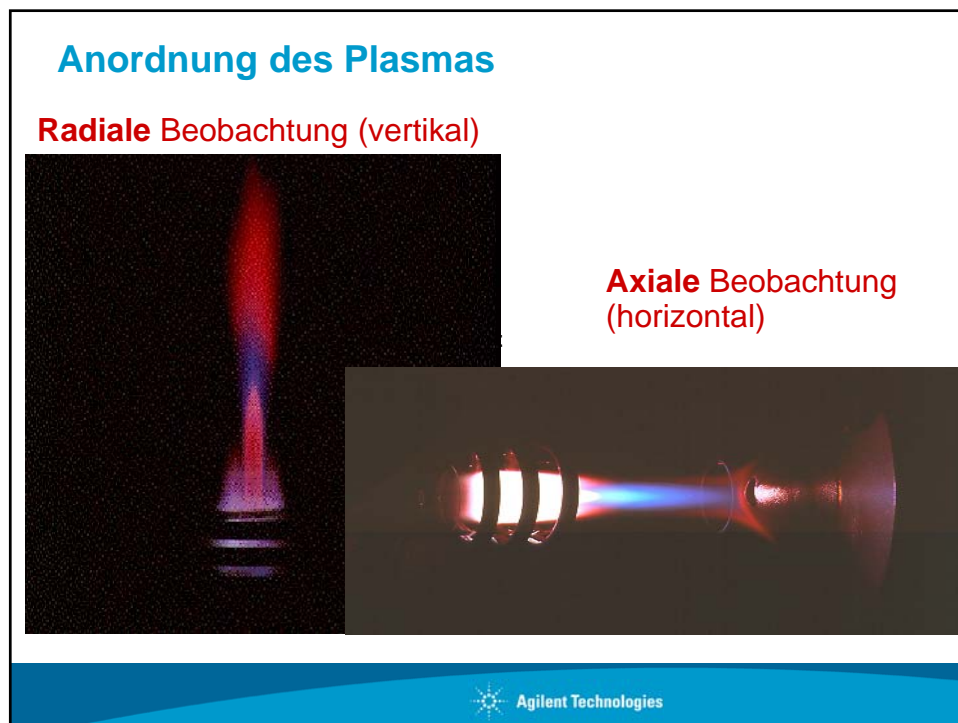
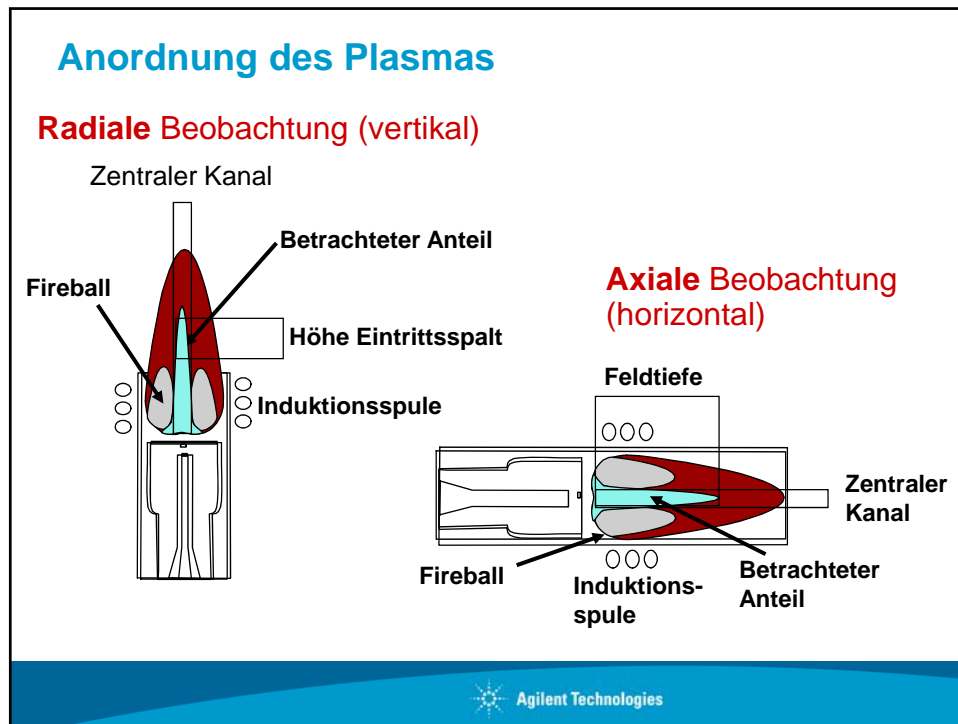
 Agilent Technologies



Analysentechniken in der Atomspektrometrie



Analysentechniken in der Atomspektrometrie



Analysentechniken in der Atomspektrometrie

Neue ICP Produktfamilie



Serie
700-ES

52

 Agilent Technologies

November 15, 2012

ICP-MS

ICP-Massenspektrometrie

53

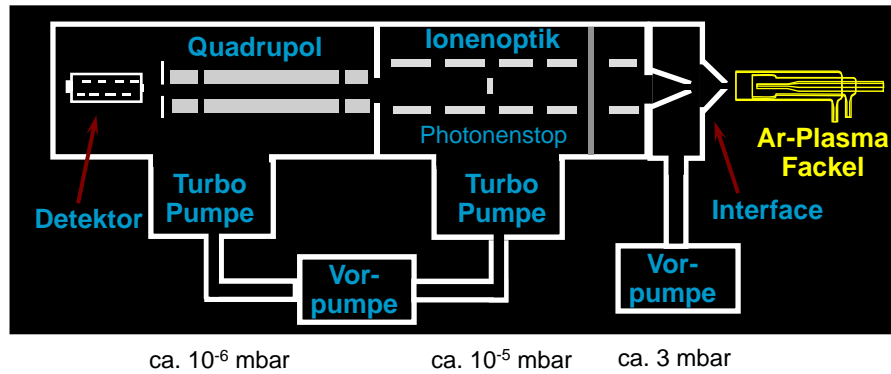
 Agilent Technologies



Analysentechniken in der Atomspektrometrie

Typischer Aufbau ICP-MS (1)

Zerstäuber → Probenaerosol → Argon-Plasma
Hohe Plasmatemperaturen → Ionisierung der Elemente



Agilent Technologies

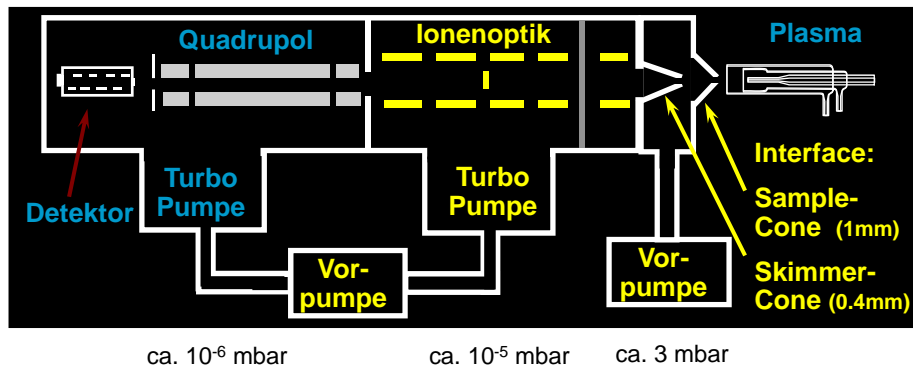
Typischer Aufbau ICP-MS (2)

Überführung der Ionen ins Hochvakuum

Aufgabe der Ionenoptik (elektromagnetische Felder, "Ionenlinsen"):

Fokussierung nur von Ionen in den Quadrupol-Massenfilter

- Neutralteilchen, Atome, Photonen erzeugen Untergrundsignal



Agilent Technologies



Analysentechniken in der Atomspektrometrie

Agilent Omega-Linse: "off-axis"-System

Photonen und Neutralteilchen werden vollständig entfernt

Ionen gelangen mit hoher Effizienz ins Quadrupol: sehr gute Empfindlichkeit

Ionenstrahl wird durch das Magnetfeld einer einzigen Linse fokussiert

Agilent Technologies

November 15, 2012

Typischer Aufbau ICP-MS (3)

Quadrupol-Massenfilter → Auftrennung des Ionenmix nach Masse/Ladung
Schnelles Durchscannen der Massen von ca. 3-300 amu (50 Scans/s)

Detektor: Umwandlung der einzelnen Ionen in eine Elektronenlawine

ca. 10^{-6} mbar ca. 10^{-5} mbar ca. 3 mbar

Agilent Technologies

November 15, 2012

Analysentechniken in der Atomspektrometrie

Weg der Probe durch ein Agilent ICP-MS 7700



59

Agilent Technologies

November 15, 2012

ICP-MS Instrument

Agilent
Serie 7700



60

Agilent Technologies

November 15, 2012

Analysentechniken in der Atomspektrometrie

Wichtige Faktoren für eine Analysentechnik

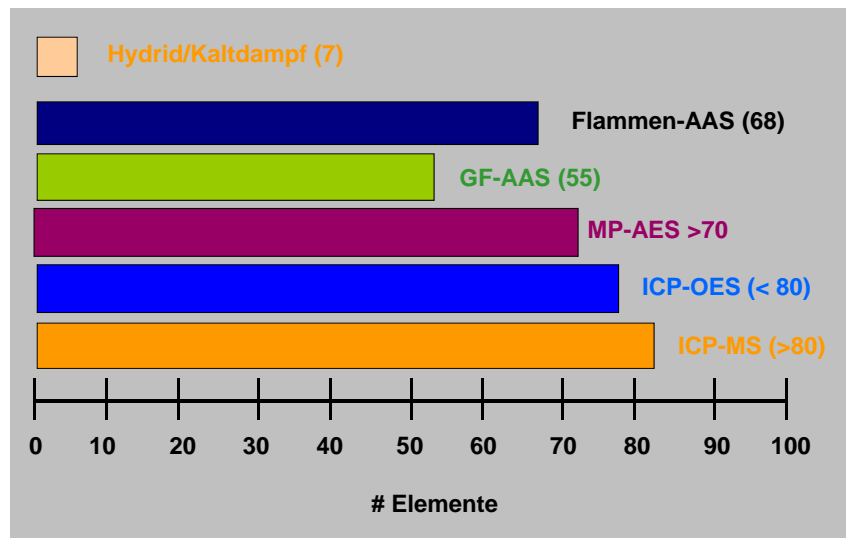
- Probenart
- benötigte Leistungsfähigkeit
 - Empfindlichkeit bzw. Nachweisgrenzen
 - Genauigkeit und Richtigkeit
 - Matrixempfindlichkeit
- geforderter **Probendurchsatz**
 - A Anzahl der Proben
 - B Anzahl der Elemente
- analytische Erfahrung des Anwenders
- **vorhandenes Budget**
- laufende Kosten

64

Agilent Technologies

November 15, 2012

Anzahl der bestimmbareren Elemente



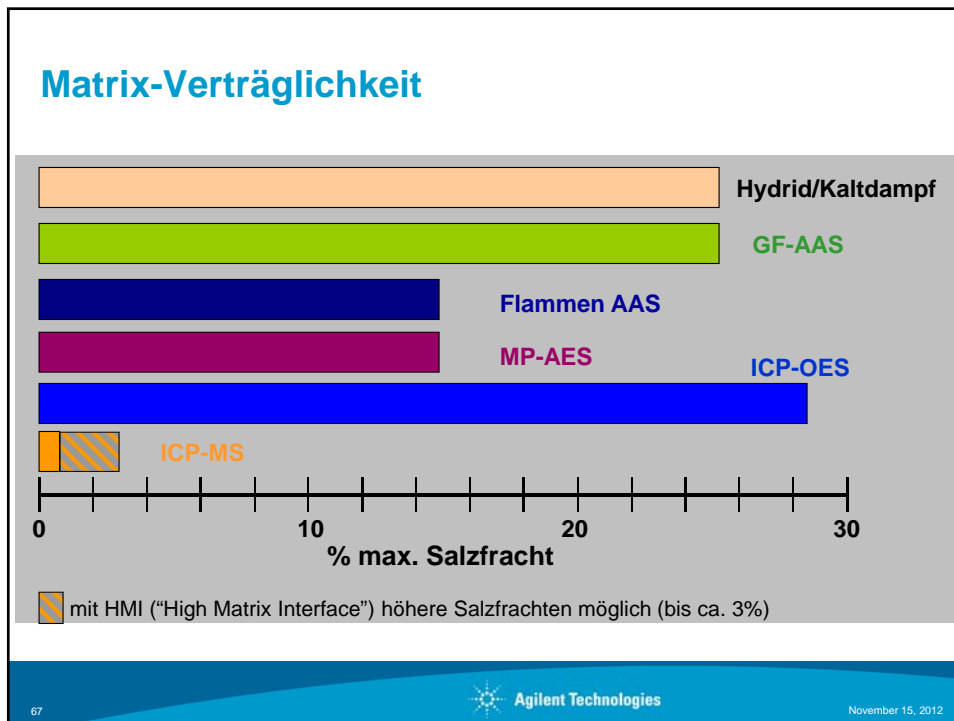
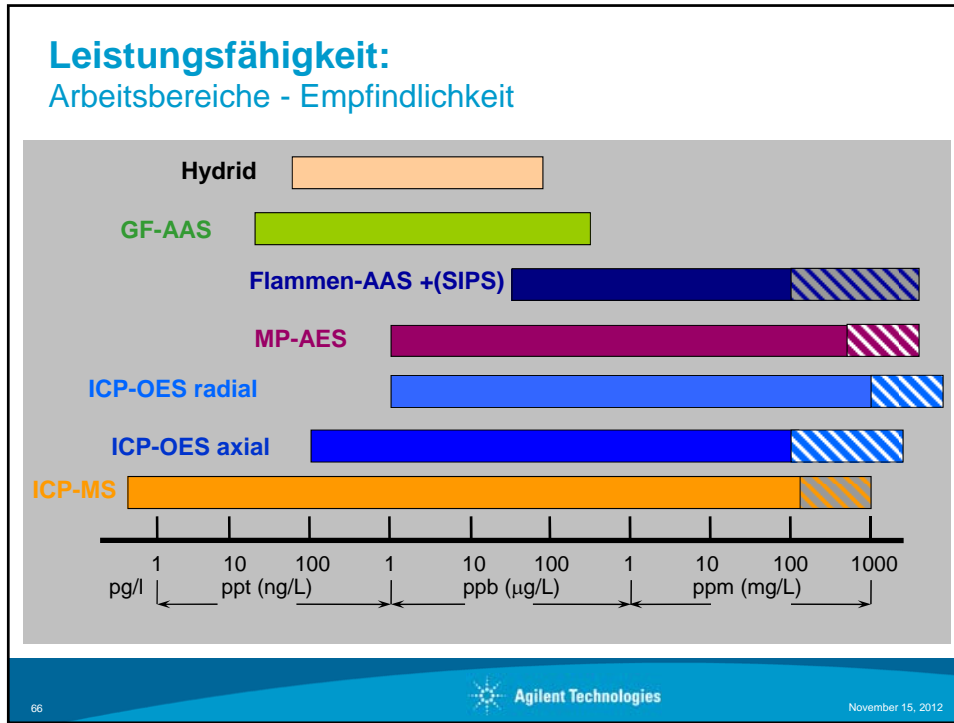
65

Agilent Technologies

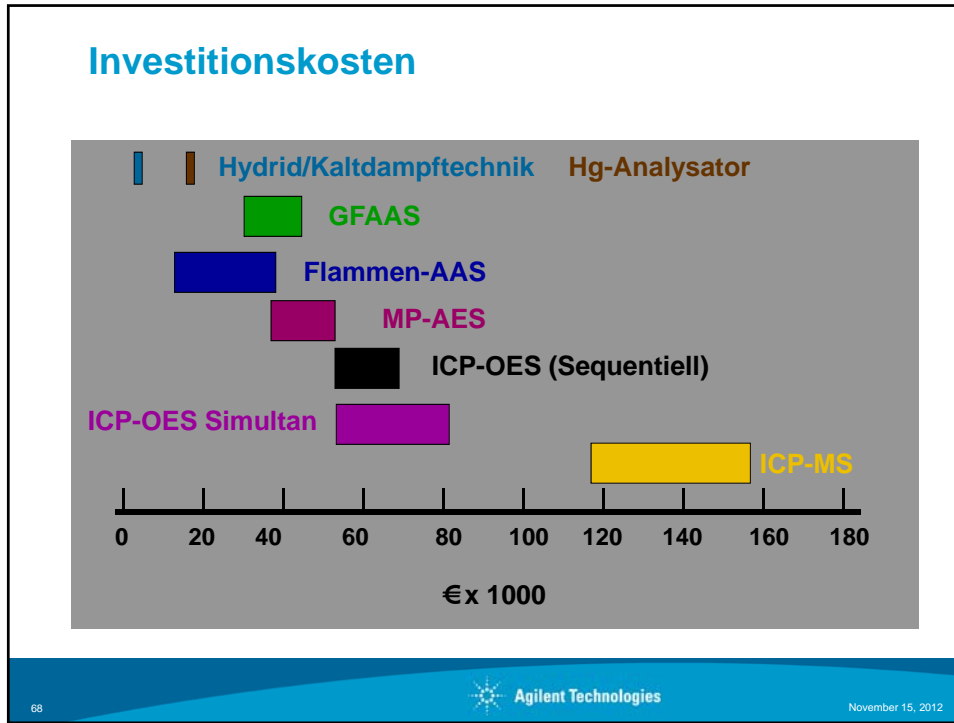
November 15, 2012



Analysentechniken in der Atomspektrometrie



Analysentechniken in der Atomspektrometrie



Vergleich der Techniken

Anwendererfahrung

	F – AAS	MP-AES	GF-AAS	ICP-OES	ICP-MS
Methodenentwicklung	einfach	relativ einfach	Erfahrung erforderlich	Erfahrung erforderlich	Erfahrung erforderlich
Daten-Interpretation	einfach	einfach	einfach	relativ einfach	Erfahrung erforderlich

Anmerkungen / Kommentar:
 Welches Personal ist vorhanden ?
 Wer soll bzw. kann den neuen Meßplatz betreuen ?
 Gibt es Erfahrungen mit anderen Techniken der Atomspektroskopie?

71 Agilent Technologies November 15, 2012

Analysentechniken in der Atomspektrometrie

Beispiel 1 - "optimale" Technik ?

40 Proben/Tag, 3 x pro Woche

4 Elemente je Probe

- Na, Ca, K, Mg

0.1 – 50 mg/L Konzentrationsbereich

Matrix : 0.1 – 5%

→ **Flammen-AAS**

AA240FS mit SIPS benötigt ca. 50 Minuten für die Analytik.

Niedrige Investitions- und Betriebskosten

72

 Agilent Technologies

November 15, 2012

Beispiel 2 - und hier ?

150 Proben/Tag, 5 x pro Woche

22 Elemente je Probe in Bodenextrakten

- Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, V, Zn

0.01 – 2000 mg/L Konzentrationsbereich

→ **Axiales ICP-OES**

710/720-ES benötigt für die Analytik inklusive QC ca. 6 Stunden. Mittlere Investitionskosten aber schnelle Amortisierung.

73

 Agilent Technologies

November 15, 2012



Analysentechniken in der Atomspektrometrie

Beispiel 3

50 Proben/Tag, 5 x pro Woche

14 Elemente je Probe in Umweltproben

- Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn, V, Zn

0.05 – 1000 mg/L Konzentrationsbereich

→MP-AES

4100 MP-AES ist sowohl von den Nachweisgrenzen als auch der Zahl der Elemente geeignet. Geringste Betriebskosten, daher optimale Technik für diese Aufgabenstellung

74

Agilent Technologies

November 15, 2012

Vergleich der Techniken

Zusammenfassung

Parameter	ICP-MS	ICP-OES	MP-AES	FS-FAAS	F - AAS	GFAAS
Elemente	> 75	> 70	> 70	> 60		> 50
Übliche Anwendung	5 - >50	5 - >30	1 - 20	3 - >10	1 - 5	1 - 5
NWG	< ng/L	< µg/L	µg/L	µg/L - mg/L		ng/L - µg/L
Typischer Arbeitsbereich	ng/L - mg/L	µg/L - %	µg/L - %	mg/L - %		µg/L
Proben-durchsatz	1 - 5 min Probe	<1 - 5 min Probe	1-10 min Probe	1-2 min Probe	5-15 sek Element	1 - 5 min Element
Linearität	10 ⁹	10 ⁶	10 ⁵	10 ³		10 ²
Kurzzeitstabilität	1 - 3 %	0,1 - 2 %	0,1 - 1 %	0,1 - 1 %		1 - 5 %
Langzeitstabilität	< 3 %	< 1 %	1 - 2 %	< 2 %		< 5 %

75

Agilent Technologies

November 15, 2012



Analysentechniken in der Atomspektrometrie

Zusammenfassung

Welche Analysentechnik ist die richtige?

Auswahl des "idealen" Analysensystems nicht immer eindeutig

- Überlappung der idealen Einsatzgebiete der Techniken

Häufigste Entscheidungskriterien:

- Budget – verfügbares Investitionsvolumen
- Probendurchsatz
- Konzentrationsbereich

Basistechnik: sollte den grössten Routinebedarf abdecken

- für zusätzliche oder schwierig zu bestimmende Elemente Alternativtechnik(en) einsetzen (ggf. Fremdvergabe)
- **häufige Kombinationen:** F+GF-AAS (DUO), ICP-OES/GF-AAS, ICP-OES/ICP-MS
MP-AES + GFAAS oder ICP-MS

