

# Auswahl der richtigen Element- spektroskopie- methode

Für den aktuellen und künftigen Bedarf  
in Ihrem Labor





# Inhalt

<b>Wie funktioniert die Elementspektroskopie?</b>	<b>3</b>
Elementspektroskopie	3
Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	3
Atomemissionsspektroskopie	4
Mikrowellenplasma-Atomemissionsspektroskopie (MP-AES)	4
Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	4
Elementmassenspektrometrie	5
Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)	5
Triple-Quadrupol-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-QQQ)	7
<b>Wie wähle ich die richtige Methode aus?</b>	<b>8</b>
Direkter Vergleich	8
Welche Elemente müssen Sie messen?	10
Wie viele Elemente und Proben müssen Sie messen?	12
Linearer Bereich	13
Nachweisgrenzen	13
Interferenzen	14
Kosten	17
Routinewartung	17
Benutzerfreundlichkeit und erforderliche Qualifikationen des Laborpersonals	18
Methoden – regulierte Methoden und Verfügbarkeit bereits vorhandener Methoden	18
<b>Probenvorbereitung</b>	<b>19</b>
Flüssige Proben	19
Feste Proben	19
Aufschluss, Verdünnung und Filtration	20
Vorbereitung organischer Proben	20
Lösemittelspezifische Gerätekomponenten	21
<b>Kalibrierung</b>	<b>22</b>
<b>Applikationen</b>	<b>24</b>
Welche Methoden werden in der Regel für welche Applikationen verwendet?	24
Empfehlungen für häufig anzutreffende Messsituationen	26
<b>Weitere eventuell benötigte Komponenten</b>	<b>37</b>
<b>Agilent Geräte für die Elementspektroskopie</b>	<b>39</b>
Der Wert des Wissens	39

# Wie funktioniert die Elementspektroskopie?

## Elementspektroskopie

Elementspektroskopie beschreibt verschiedene analytische Methoden zur Bestimmung der Elementarzusammensetzung einer Probe durch Untersuchung ihres elektromagnetischen Spektrums oder Massenspektrums.

Die Elementspektrometriemethoden können im Wesentlichen in zwei Kategorien eingeteilt werden: in Methoden, die ein Analytelement durch sein elektromagnetisches Spektrum identifizieren, und Methoden, die ein Element durch sein Massenspektrum identifizieren. In Umweltlaboren sind die am häufigsten verwendeten elektromagnetisch-spektroskopischen Methoden die Atomabsorptionsspektroskopie und die Atomemissionsspektroskopie. Auf Röntgenstrahlung basierende Methoden wie die Röntgenfluoreszenz (XRF) und die Röntgenbeugung (XRD) sind aus technischer Sicht ebenfalls elektromagnetisch-spektroskopische Methoden.

## Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Atomabsorptionsmethoden beruhen auf der Tatsache, dass jedes Element Licht einer charakteristischen Wellenlänge absorbiert, wobei ein Elektron vom Grundzustand in einen angeregten Zustand angehoben wird. Die absorbierte Lichtenergiemenge ist proportional zur Anzahl der Analytatomme im Strahlengang.

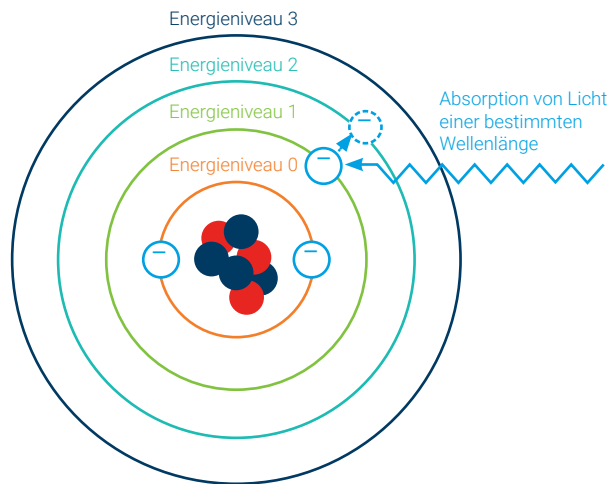


Abbildung 1: Ein Elektron wird durch die Absorption von Energie (Licht) bei einer bestimmten Wellenlänge vom Grundzustand in ein höheres Energieniveau angeregt. Bei der Atomabsorptionsspektroskopie wird die absorbierte Wellenlänge durch die Atomart (um welches Element es sich handelt) und die Energieniveaus, in die die Elektronen angeregt werden, bestimmt. Wie viel Licht absorbiert wird, wird von der Konzentration des Elements in der Probe bestimmt.

Die Methode wird kalibriert, indem bekannte Konzentrationen des Analytatoms in den Strahlengang eingeführt werden und die Absorption gegen die Konzentrationskurve aufgetragen wird. Die für jedes Analytelement verwendete charakteristische Lichtquelle ist eine Hohlkathodenlampe (HKL) oder eine elektrodenlose Entladungslampe (EDL). Üblicherweise ist jede Lampe für die Analyse eines einzigen Elements bestimmt, wobei jedoch manchmal einige Elemente in einer Lampe kombiniert werden können. Aufgrund dieser Beschränkung wird die Atomabsorptionsspektroskopie nur bei einer kleinen Anzahl von Analytelementen pro Probe verwendet, obwohl sie 67 Elemente messen kann (jedoch nicht gleichzeitig).

Damit die Atomabsorptionsspektroskopie funktioniert, müssen die Analytelemente bei hoher Temperatur atomisiert (in den Elementzustand überführt) werden. Elemente werden in der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (Flammen-AAS) atomisiert, indem eine flüssige Probe mit Hilfe eines Zerstäubers in eine heiße Acetylenflamme eingeführt wird. Elemente können in der Graphitrohrfurnen-Atomabsorptionsspektroskopie (GFAAS) (Abbildung 2) auch durch resistives Erhitzen einer getrockneten Probe in einem Graphitzylinder mit kleinem Durchmesser atomisiert werden.

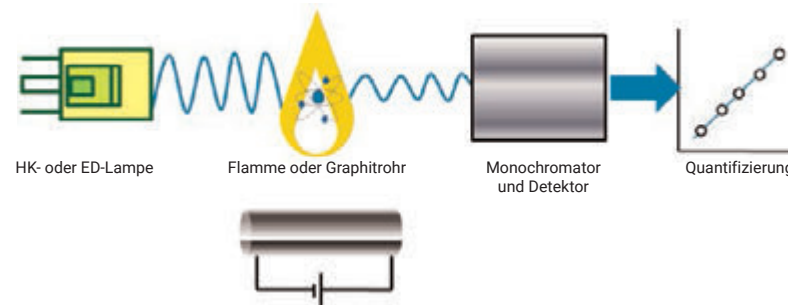


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Flammen- oder Graphitrohrfurnen-Atomabsorptionsspektrometer-Systems

Die Flammen-AAS ist einfach und kostengünstig, hat aber im Vergleich mit anderen Methoden die Einschränkung, dass eine transiente und relativ diffuse Atomdichte in der Flamme zu einer schlechten Empfindlichkeit führt. Typische Nachweisgrenzen liegen im hohen ppb- bis ppm-Bereich. Die GFAAS hat den Vorteil einer programmierbaren Temperatursteuerung. Diese Steuerung ermöglicht es, das Lösemittel und die Matrix (die Komponenten der Probe außer den Elementen, die Sie messen wollen) in Abhängigkeit vom jeweiligen Siedepunkt vom Analyten zu trennen. Außerdem ist der Analyt nach seiner Atomisierung in der GFAAS in dem kleinen Volumen des Graphitrohrs für längere Messungen eingeschlossen. Daher sind die Nachweisgrenzen in der GFAAS wesentlich niedriger als in der Flammen-AAS, typischerweise im Sub-ppb-Bereich. Die GFAAS kann jedoch weniger Analyten als die Flammen-AAS messen und ist viel langsamer.

## Atomemissionsspektroskopie

Da jedes Element als Lichtquelle eine für das Element bestimmte Hohlkathodenlampe erfordert, ist die Atomabsorptionsspektroskopie in der Anzahl der Elemente, die in einer Probe gemessen werden können, begrenzt. Außerdem hat die Flammen-AAS eine relativ schlechte Empfindlichkeit und die GFAAS ist langsam. Atomemissionsspektroskopiemethoden überwinden diese Beschränkungen und werden daher mittlerweile häufig genutzt. Die Atomemissionsspektroskopiemethoden nutzen die Tatsache, dass ein Atom eines bestimmten Elements, sobald es angeregt ist (wie bei der Atomabsorption), Licht mit einem charakteristischen Muster an Wellenlängen emittiert (ein Emissionsspektrum), wenn es in den Grundzustand zurückkehrt (vgl. Abbildung 3).

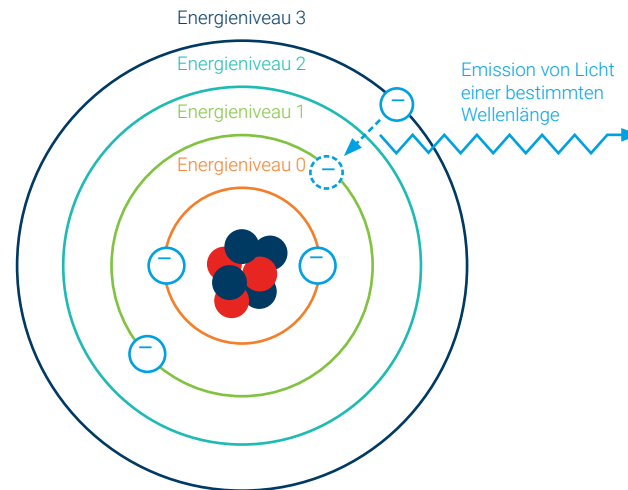


Abbildung 3: Bei der Rückkehr eines Elektrons von einem höheren Energieniveau in seinen Grundzustand emittiert es Licht einer bestimmten Wellenlänge. Die Art des Atoms bzw. des Ions (d. h. um welches Element es sich handelt) und die Energieniveaus, zwischen denen sich ein Elektron bewegt, bestimmen die Wellenlänge des Lichts, das emittiert wird.

Obwohl es möglich ist, die Atomemissionsspektroskopie mit einem Gerät durchzuführen, das eine Flamme als Anregungsquelle wie bei der Flammen-AAS verwendet, ist eine Flamme nicht die ideale Anregungsquelle für die Atomemissionsspektroskopie. Typische Temperaturen der Acetylenflammen, die in AAS-Geräten verwendet werden, liegen bei 2000 K für Luft-Acetylen-Gemische und bei 3000 K für Distickstoffmonoxid-Acetylen-Gemische. Alternative Anregungsquellen für die Atomemissionsspektroskopie sind beispielsweise das Mikrowellenplasma (MP) und das induktiv gekoppelte Argonplasma (ICP). Diese beiden Anregungsquellen sind wesentlich heißer als eine Flamme. Die hohen Temperaturen ermöglichen eine größere Elementabdeckung und eine höhere Empfindlichkeit als die Flammen-AAS.

## Mikrowellenplasma-Atomemissionsspektroskopie (MP-AES)

Das Stickstoff-Mikrowellenplasma ist erheblich heißer als die Acetylenflamme und erreicht Temperaturen von nahezu 5000 K. Bei diesen Temperaturen ist die Atomemission für die meisten Elemente stark und ermöglicht bessere Detektionsmöglichkeiten und einen größeren linearen dynamischen Bereich im Vergleich mit der Flammen-AAS für die meisten Elemente. Da das Mikrowellenplasma mit Stickstoff arbeitet, können die laufenden Betriebskosten im Vergleich zur Flammen-AAS deutlich reduziert werden. Die Verwendung eines Stickstoffgenerators als Stickstoffquelle für das Plasma ermöglicht weitere Kosteneinsparungen. Die Sicherheit im Vergleich zur Flammen-AAS ist höher, da anstelle von Acetylen (einem brennbaren Gas) der inerte Stickstoff verwendet wird. Die Verwendung von inertem Stickstoff ermöglicht außerdem die unbeaufsichtigte Analyse von Proben über Nacht, was für die Flammen-AAS nicht empfohlen wird.

Die Verwendung eines scannenden Monochromators und eines Halbleiter-Detektors bei der MP-AES erübrigt auch den Einsatz verschiedener Lampen. Im Vergleich mit der Flammen-AAS bietet die Methode darüber hinaus einen schnelleren Analysenzyklus von Probe zu Probe, insbesondere wenn die Anzahl der Elemente (Analyten) über wenige Elemente hinaus steigt. Die MP-AES kann mit einer geeigneten Probenzuführungskonfiguration Proben mit einer Salzfracht (TDS) von bis zu 3 % analysieren.

Da es sich bei der MP-AES um eine relativ neue Methode handelt, ist es möglich, dass sie für regulierte Methoden, die erfordern, dass Labore für die Analyse eine bestimmte Methode verwenden, nicht akzeptiert wird. Kann für eine neue Methode wie die MP-AES gezeigt werden, dass sie im Vergleich mit etablierten Methoden gleichwertige Ergebnisse liefert, werden immer mehr Branchen und Zulassungsbehörden diese leistungsorientierte Validierung akzeptieren.

## Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Das induktiv gekoppelte Argonplasma ist heißer als das Stickstoff-Mikrowellenplasma und sehr viel heißer als die Acetylenflamme. Das induktiv gekoppelte Plasma kann Temperaturen von nahezu 10 000 K erreichen, was eine vollständige Atomisierung und eine erhebliche Ionisierung der Probe ermöglicht. Molekulare Interferenzen werden reduziert und verfügbare Atom- und Ionenemissionen für die Detektion werden maximiert. Ähnlich wie bei der MP-AES verwendet die ICP-OES anstelle eines brennbaren Gases (wie Acetylen bei der Flammen-AAS) ein inertes Gas (Argon), was eine unbeaufsichtigte Analyse von Proben über Nacht ermöglicht und die Sicherheit verbessert. Zusätzlich dazu, dass nicht für jedes Element eine Lampe erforderlich ist, hat die ICP-OES zahlreiche Vorteile gegenüber der Flammen-AAS. Die ICP-OES ist eine wirkliche Multielementmethode, die dazu in der Lage ist, bis zu 74 Elemente simultan oder nahezu simultan zu analysieren und Nachweisgrenzen im niedrigen ppb-Bereich zu erzielen. Daher ist die ICP-OES, die auch ICP-AES (ICP-Atomemissionsspektroskopie) genannt wird, mittlerweile eine leistungsstarke Methode zur Elementbestimmung in vielen Branchen wie beispielsweise der Umweltüberwachung geworden.

Die hohe Temperatur des Argonplasmas bedeutet auch, dass die ICP-OES eine Toleranz gegenüber komplexen Matrices aufweist, die eine Salzfracht (TDS) von bis zu ~ 25 % enthalten, abhängig von der jeweiligen Konfiguration. In Bezug auf die Empfindlichkeit liegt die ICP-OES zwischen der Flammen-AAS/MP-AES und der GFAAS (niedriger ppb-Bereich bis Prozentbereich). Die ICP-OES kann daher alle Elemente messen, die zuvor mit der Flammen-AAS bestimmt wurden. Darüber hinaus kann die ICP-OES einige Elemente messen, bei denen bisher aufgrund der erforderlichen Berichtsgrenzwerte eine Analyse mit der GFAAS erforderlich war.

Allerdings erreicht die ICP-OES nicht die Nachweisgrenzen der GFAAS im Sub-ppb- und ppt-Bereich. Aus diesem Grund benötigen Labore, die die ICP-OES hauptsächlich als Methode für die Elementanalytik verwenden, immer noch eine empfindlichere Methode wie die GFAAS oder die ICP-MS (siehe nächster Abschnitt) für Analysen von As, Se, Cd, Pb usw. im Spurenbereich. Bei steigender Anzahl an Proben wird die GFAAS damit zum limitierenden Faktor für die Produktivität im Labor. Labore mit hoher Anzahl an Proben werden daher in der Regel die ICP-MS wählen, die Multielementanalysen mit niedrigen Nachweisgrenzen ermöglicht.

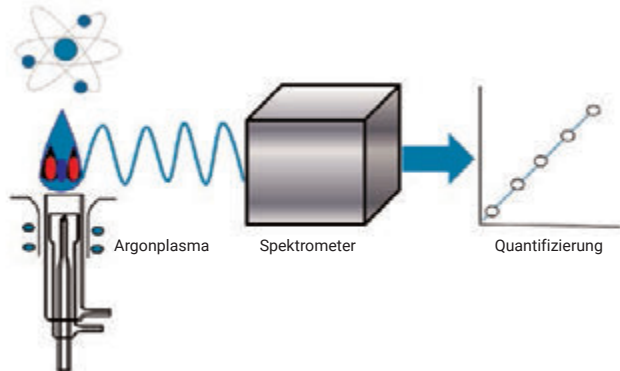


Abbildung 4: Vereinfachte schematische Darstellung eines ICP-OES-Spektrometersystems

## Elementmassenspektrometrie

Die Elementmassenspektrometrie (MS), auch als anorganische Massenspektrometrie bekannt, ist eine Methode, bei der ein Massenspektrometer zur Trennung und Messung von Atomen bzw. Elementen verwendet wird. Die Elementmassenspektrometrie unterscheidet sich von „organischen“ MS-Methoden wie der LC/MS oder GC/MS, die organische Moleküle oder Verbindungen messen.

Um die Elementarzusammensetzung einer Probe mit der Massenspektrometrie messen zu können, müssen die Atome der Elemente in geladene Ionen überführt werden, sodass sie fokussiert und getrennt werden können. Die Ionenquelle kann eine Glimmentladung (GD), ein Funke, ein Filament, eine Ionen-Kanone, ein Laser oder ein Plasma (wie in der ICP-MS verwendet) sein. Manche Ionenquellen (GD, Funke, Laser) werden zur Messung von Feststoffproben verwendet, während ein Plasma für flüssige Proben wie wässrige Lösungen und Aufschlüsse mit Säuren geeignet ist.

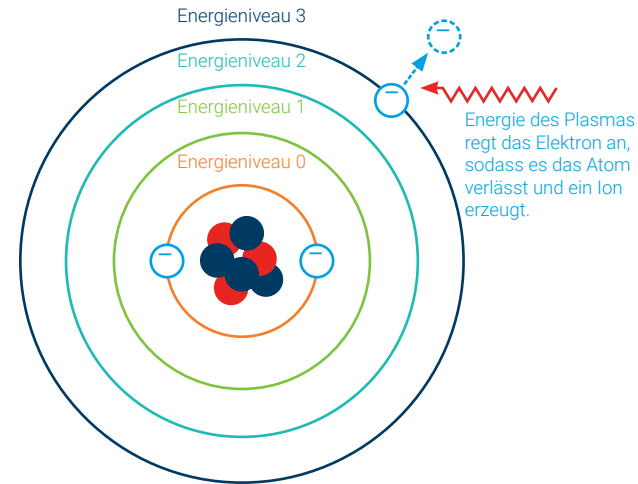


Abbildung 5: Die vom Argonplasma gelieferte Energie entfernt aus einem Elementatom ein Elektron und erzeugt ein einfach positiv geladenes Ion.

Bei den Massenspektrometern, die zur Trennung der Ionen verwendet werden, kann es sich um Sektorfeldsysteme, Time-of-Flight-Systeme oder Systeme mit Ionenfalle oder Quadrupol handeln. Ein Quadrupol-System bietet eine ausgewogene Leistung in Bezug auf hohe Transmission, Auflösung von weniger als einer Masseneinheit ( $u$ ) und relativ niedrigen Kosten. Die meisten ICP-MS-Systeme verwenden einen Quadrupol-Massenfilter, entweder in einer Single-Quadrupol-Konfiguration oder in einem Tandem-MS (MS/MS) wie beispielsweise einem Triple-Quadrupol-System (ICP-QQQ).

Um eine hohe Transmission und Auflösung zu erzielen, befinden sich Massenspektrometer und Detektor in einer Vakuumkammer. Die zu messenden Ionen werden in der Vakuumkammer gebildet (beispielsweise im Fall der Glimmentladung) oder von einer externen Ionenquelle wie einem Plasma in den Hochvakuumbereich überführt. Nach der Trennung der verschiedenen Element-Ionen im Massenspektrometer werden sie, in der Regel mit Hilfe eines Elektronenvervielfachers, gezählt. Die Anzahl der bei jeder Masse gezählten Ionen wird mit einem Signal eines bekannten Standards verglichen und in eine Konzentration für jedes Element in dem zu analysierenden Material umgerechnet.

## Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Mitte der 1980er Jahre wurde das induktiv gekoppelte Argonplasma erstmalig zusammen mit einem Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt; es entstanden die ersten auf dem Markt erhältlichen ICP-MS-Geräte. Im Zuge dieser Entwicklung wurde das induktiv gekoppelte Argonplasma als hocheffiziente Ionenquelle genutzt und mit einem Quadrupol-Massenspektrometer gekoppelt, das eine hohe Empfindlichkeit, einfache Spektren und schnelles Scannen ermöglichte. Das Ergebnis war ein Gerät, das die schnellen, simultanen Multielement-Analysemöglichkeiten der ICP-OES mit der Empfindlichkeit der GFAAS kombiniert. In einem ICP-MS-Gerät fungiert das Argonplasma als Ionenquelle. Die Ionen

werden durch eine Reihe von Interfacekationen und Ionenlinsen in den Hochvakuumbereich geleitet, in dem sich der Quadrupol-Massenanalysator befindet. Die Ionen werden vom Quadrupol getrennt und zur Detektion in einen Elektronenvervielfacher geleitet (Abbildung 6).

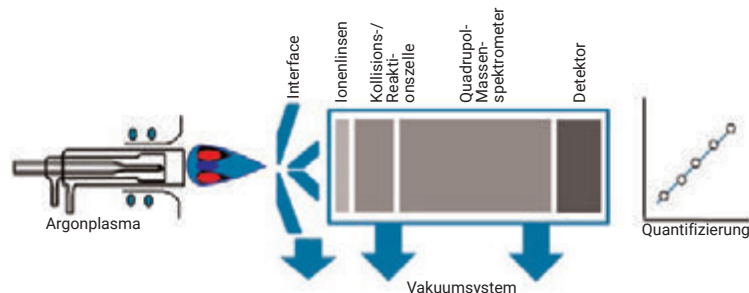


Abbildung 6: Vereinfachte schematische Darstellung der Hauptkomponenten eines Quadrupol-ICP-MS-Systems

Während das Argonplasma in einem ICP-MS-Gerät dem in einem ICP-OES-System verwendeten Plasma ähnelt, ist sein Zweck ein anderer. In der ICP-MS werden nur Ionen gemessen, sodass das Plasma so optimiert ist, dass es Elementatome ionisiert. Das Argonplasma eignet sich hierfür besonders gut, da Argon ein Ionisierungspotential (IP) – das ist die Energie, die erforderlich ist, um das erste Elektron aus einem neutralen Atom zu entfernen – von 15,76 Elektronenvolt (eV) hat. Dieses Ionisierungspotential liegt oberhalb des ersten IP nahezu aller anderen Elemente, aber unterhalb deren zweitem IP, was bedeutet, dass die Atome der meisten Elemente effizient in ihre einfach positiv geladenen Ionen überführt werden.

Die Ionisierungseffizienz, und damit die Empfindlichkeit, ist besser, wenn im Zentrum des Plasmakanals eine hohe Temperatur vorliegt. Eine hohe Plasmatemperatur wird durch die Verwendung eines hocheffizienten Halbleiter-Generators, eines Fackelinjektors mit großem Innendurchmesser und optimierten Betriebsbedingungen erzielt. Das Ergebnis ist ein „robustes“ Plasma, das für die meisten Elemente eine Ionisierung von mehr als 95 % liefert. Auch schlecht ionisierbare Elemente wie Be, As, Se, Cd und Hg werden in einem Maß ionisiert, dass sie im Spurenbereich (ppt-Bereich) gemessen werden können. Die Robustheit des Plasmas ist ein Leistungsmerkmal, das in der Regel durch die Messung des Verhältnisses von  $\text{CeO}^+$  zu  $\text{Ce}^+$  überwacht wird.  $\text{CeO}^+$  ist ein Molekül-Ion mit starken Bindungen. Ein ICP-MS-Plasma wird als robust betrachtet, wenn es energiereich genug ist, um bei der Dissoziation von  $\text{CeO}^+$  ein  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$ -Verhältnis von ungefähr 1,5 % oder darunter zu erzielen. Der Betrieb eines ICP-MS-Systems mit einem Plasma mit hoher Temperatur liefert eine bessere Zersetzung der Matrix und führt zu geringeren Ablagerungen durch die Matrix, zu besserer Stabilität und zu weniger Wartung. Ein Plasma mit hoher Temperatur liefert mehr Energie für die Dissoziation weiterer Molekül-Ionen und reduziert damit die Anzahl anderer Ionen, die potentiell spektrale Störungen verursachen könnten.

Die Ionen werden zur Trennung und Detektion aus dem Plasma in den Hochvakuumbereich geleitet. Photonen und neutrale Teilchen werden mit Hilfe der Off-Axis-Ionenlinse aussortiert und die verbleibenden (mehratomigen) Molekülionen werden mit Hilfe des Zellgases (Helium) mittels Kinetic Energy Discrimination (KED) in der Kollisions-/Reaktionszelle (CRC) entfernt. Der He-KED-Modus filtert Molekülionen heraus, da sie größer sind und daher häufiger mit dem Zellgas kollidieren als die Atomionen, mit denen sie überlappen. Die Molekülionen verlieren daher mehr Energie als die (kleineren) Analytione, sodass die Molekülionen mit Hilfe einer Vorspannung am Zellenausgang aussortiert werden können. Der He-KED-Modus hat die Genauigkeit und Zuverlässigkeit von ICP-MS-Analysen transformiert, insbesondere für Multielementanalysen von Proben in Umwelt- und Lebensmittellaboratorien.

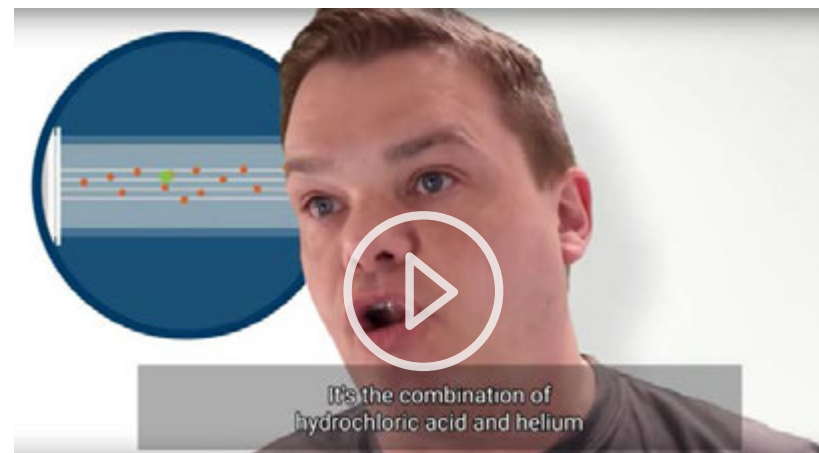


Abbildung 7: Dieses [kurze Video](#) erklärt, wie der Heliummodus zur Beseitigung von Interferenzen durch Molekülionen in der ICP-MS funktioniert.

Das Quadrupol-Massenspektrometer trennt die Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung ( $m/z$ ). Für einfach geladene Ionen ist  $m/z$  gleich der Masse, sodass die ICP-MS die Elemente als ein einfaches Spektrum charakteristischer Atom(Isotopen)-Massen von  ${}^6\text{Li}$  bis  ${}^{238}\text{U}$  misst. Viele Elemente liegen als Mischung mehrerer Isotope mit unterschiedlichen Massen vor. Für diese Elemente liefert die ICP-MS auch Informationen zum Isotopenverhältnis und zur Abundanz.

Der Quadrupol ist ein scannendes Massenspektrometer, der jedoch mit einer sehr schnellen Scangeschwindigkeit (mehr als 10 vollständige Massenscans pro Sekunde) arbeitet. Bei dieser hohen Geschwindigkeit werden alle Elemente effizient gleichzeitig gemessen. Nach ihrer Trennung im Massenfilter gelangen die Ionen in einen Elektronenvervielfacher-Detektor, der für jedes Ion, das ihn erreicht, einen Puls erzeugt. Die Pulse oder „Counts“ werden durch den Vergleich der Signale mit einer Kalibrierung, die durch die Messung von Standards mit bekannten Konzentrationen erstellt wurde, in Konzentrationen umgewandelt.

Mit der breiten Elementabdeckung (routinemäßig können bis zu 70 Elemente gemessen werden) und dem linearen dynamischen Bereich von weniger als einem ppt bis zu tausenden ppm überlagern die Möglichkeiten von ICP-MS-Systemen sowohl die von ICP-OES- als auch von GFAAS-Geräten.

Kontinuierliche Verbesserungen der Technologie befassen sich mit der Tatsache, dass frühe ICP-MS-Geräte eine schlechte Toleranz gegenüber einer hohen Salzfracht (TDS) hatten. Die meisten modernen ICP-MS-Geräte sind immer noch auf eine maximale Salzfracht von ungefähr 0,2 % (2000 ppm) begrenzt, was um einen Faktor 100 weniger ist als bei ICP-OES-Geräten. Um die Toleranz gegenüber der Matrix von ICP-MS-Geräten zu verbessern und die direkte Analyse von Proben mit höherer Salzfracht zu ermöglichen, wird häufig eine Verdünnung des Aerosols durchgeführt. Agilent ICP-MS-Geräte verfügen über Ultra High Matrix Introduction (UHMI) Systeme. Diese Technologie verwendet automatisch kalibrierte Zugaben von Argongas zwischen der Zerstäuberkammer und der ICP-Fackel zur Verdünnung des Proben-Aerosols. Die Aerosolmenge, die das Plasma erreicht, wird reduziert. Dies ermöglicht, dass Proben mit höherer Matrixkonzentration analysiert werden können, ohne Signalunterdrückung, Matrixablagerungen und Signaldrift zu verursachen. Die UHMI vermeidet den Zeitbedarf und potentielle Fehler im Zusammenhang mit der konventionellen Verdünnung von Proben und macht die Kosten für ein komplexes automatisches Verdünnungssystem überflüssig. Da die Verdünnung in der Gasphase durchgeführt wird, können eventuelle Kontaminationen durch wässrige Verdünnungskomponenten nicht auftreten und die Robustheit des Plasmas wird durch die Reduzierung der Lösemittel(Wasser)-Last im Plasma verbessert. Die UHMI ist Standard bei ICP-MS-Systemen von Agilent und ermöglicht, dass die Geräte Proben mit einer Matrixkonzentration von bis zu 25 % Salzfracht direkt messen können. Das entspricht nahezu den Möglichkeiten von ICP-OES-Systemen.

### Triple-Quadrupol-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-QQQ)

Der neueste Fortschritt in der Elementspektrometrie ist die Entwicklung von ICP-MS-Systemen auf der Basis von Tandem-Massenspektrometern, ICP-MS/MS, in der Regel in einer Triple-Quadrupol-Konfiguration (QQQ). Der Begriff „Triple-Quadrupol-Massenspektrometer“ bezeichnet ein Gerät, das zwei in Reihe geschaltete Transmissions-Quadrupol-Massenspektrometer verwendet. Die zwei Massenspektrometer sind durch eine Kollisions-/Reaktionszelle getrennt, die eine Multipol-Ionenführung enthält (siehe IUPAC-Definition für Begriff 538).

Das Agilent 8900 ICP-QQQ verwendet zwei Quadrupol-Massenanalytoren mit hyperbolischem Profil, die durch eine Kollisions-/Reaktionszelle (Oktopol-Reaktionszellsystem (ORS)) getrennt sind. Das ORS ähnelt der Zelle, die in Agilent Single-Quadrupol-ICP-MS-Systemen verwendet wird, wobei die MS/MS-Konfiguration es ermöglicht, dass die Zelle mit hochreaktiven Zellgasen arbeitet. Der Einsatz von Betriebsmodi mit Reaktionsgas in Verbindung mit einem ICP-MS/MS-System kann ein hilfreicher und effizienter Ansatz zur Überwindung problematischer Interferenzen sein, die nicht im He-Modus mit KED beseitigt werden können.

Der erste Quadrupol (Q1) des ICP-QQQ steuert die Ionen, die in die Kollisions-/Reaktionszelle gelangen. Kollisionen oder Reaktionen in der Zelle beseitigen Interferenzen und der Analyzer-Quadrupol (Q2) wird dann verwendet, um die getrennten Analytionen in den Detektor zu überführen. Eine vereinfachte schematische Darstellung der ICP-QQQ-Konfiguration ist in Abbildung 8 gezeigt.

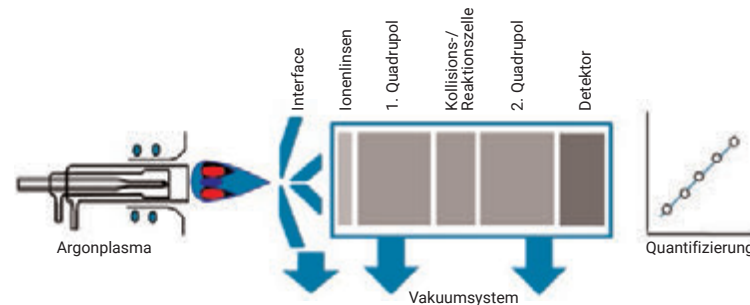


Abbildung 8: Vereinfachte schematische Darstellung des Triple-Quadrupol-ICP-MS-Systems

### Warum ICP-QQQ?

Der wichtigste Unterschied zwischen einem ICP-QQQ- und einem Single-Quadrupol-ICP-MS-System ist, dass mit dem ICP-QQQ der MS/MS-Betrieb ermöglicht wird, wobei sowohl Q1 als auch Q2 als Massenfilter bis auf eine Masseneinheit fungieren. Der Quadrupol Q1 wählt die Analyt-Ionenmasse aus, die in die Zelle gelangt, und sortiert alle anderen Massen aus. Dieses Auswahlverfahren stellt sicher, dass die Ionen in der Zelle konsistent und unabhängig von der Zusammensetzung der Probe sind, sodass Methoden mit reaktiven Zellgasen zuverlässig eingesetzt werden können. Diese Steuerung der Reaktionschemie macht es möglich, mit der ICP-QQQ Interferenzprobleme zu lösen, bei denen die herkömmliche Quadrupol-ICP-MS versagt. Zu diesen Problemen gehört beispielsweise die Trennung direkter isobarer Überlappungen (wie  $^{204}\text{Hg}$  von  $^{204}\text{Pb}$ ), die Auflösung von Überlappungen doppelt geladener Ionen (beispielsweise Überlappungen von zweifach geladenen Ionen von Seltenerdelementen ( $\text{REE}^{2+}$ ) von As und Se) sowie die Beseitigung sehr starker Hintergrundinterferenzen ( $\text{N}_2$  bei  $^{28}\text{Si}$ ,  $\text{O}_2$  bei  $^{32}\text{S}$  usw.).

Das 8900 ICP-QQQ bietet eine deutlich höhere Empfindlichkeit und einen wesentlich geringeren Hintergrund, als dies typischerweise für Single-Quadrupol-ICP-MS-Systeme der Fall ist. Da das 8900 ICP-QQQ zwei Massenfilterungsschritte durchführt, bietet es auch eine viel bessere Abundanzempfindlichkeit, die ein Maß für die Überlappung benachbarter Peaks ist. Der Betrieb im MS/MS-Modus ermöglicht es, dass das 8900 ICP-QQQ Peaks von Elementen im Spurenbereich von Peaks von Mengenelementen bei einer benachbarten Masse auflösen kann (beispielsweise zur Trennung von  $^{55}\text{Mn}$  von  $^{56}\text{Fe}$ ).

# Wie wähle ich die richtige Methode aus?

Die Elementspektroskopiemethode, die für Ihr Labor sowohl jetzt als auch in Zukunft die richtige ist, hängt von vielen Faktoren ab. Welche Elemente müssen Sie in welcher Art von Proben messen? Wie hoch ist Ihr Budget und wie gut ausgebildet ist Ihr labortechnisches Personal? Im Folgenden behandeln wir die wichtigsten Aspekte, die es bei der Auswahl der Methode zu bedenken gilt.

## Direkter Vergleich

Wir starten mit einem umfassenden Vergleich der verschiedenen Elementspektroskopiemethoden (Tabelle 1) miteinander.

Tabelle 1: Ein direkter Vergleich der Elementspektroskopiemethoden.

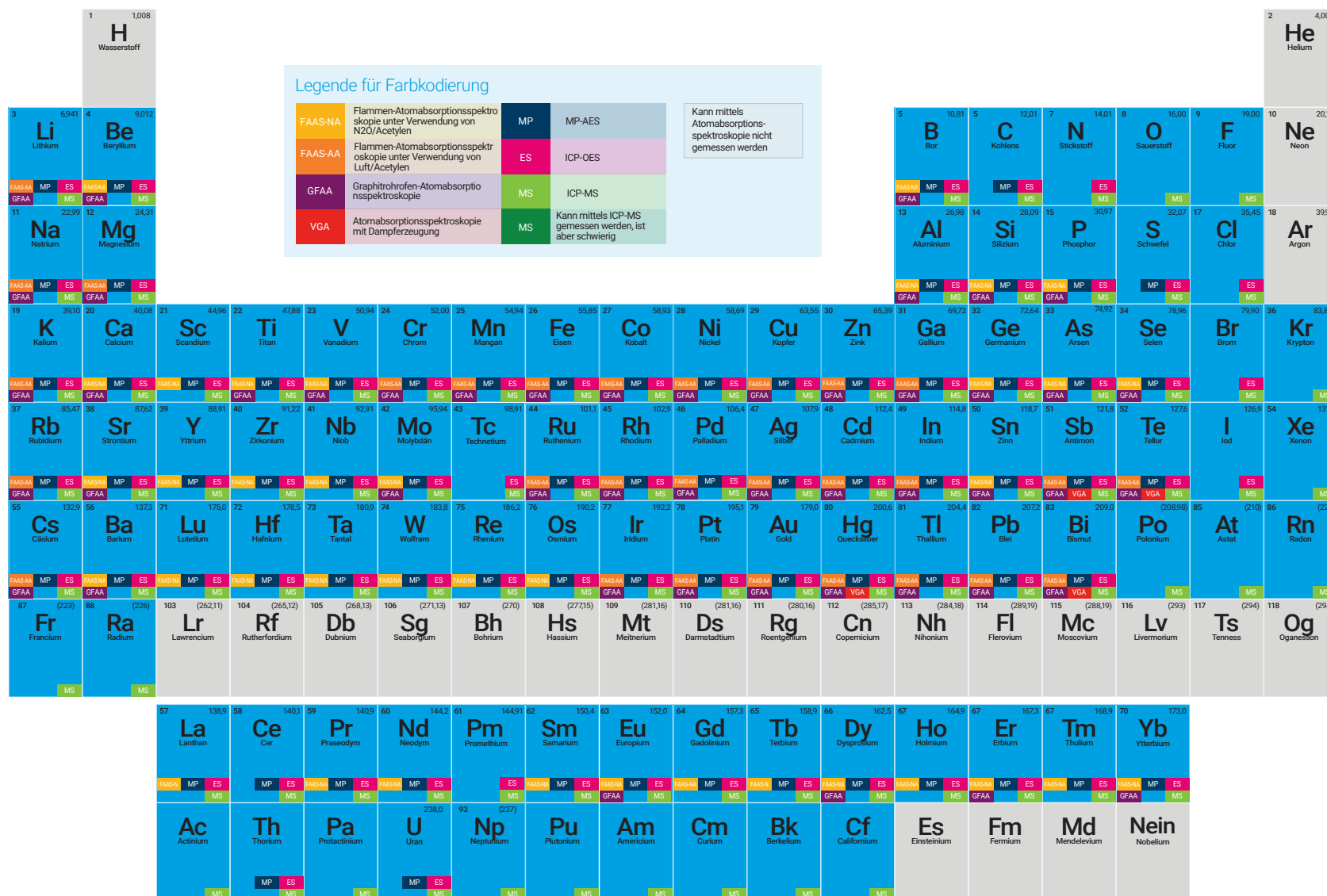
	F-AAS <a href="#">Produkte ansehen</a>	GF-AAS <a href="#">Produkte ansehen</a>	MP-AES <a href="#">Produkte ansehen</a>	ICP-OES <a href="#">Produkte ansehen</a>	ICP-MS <a href="#">Produkte ansehen</a>	ICP-QQQ <a href="#">Produkte ansehen</a>
Relativer Preis	Ⓢ	Ⓢ Ⓢ	Ⓢ Ⓢ	Ⓢ Ⓢ Ⓢ	Ⓢ Ⓢ Ⓢ Ⓢ	Ⓢ Ⓢ Ⓢ Ⓢ Ⓢ
Relative Kosten pro Probe	Ⓢ Ⓢ	Ⓢ Ⓢ	Ⓢ	Ⓢ Ⓢ	Ⓢ Ⓢ Ⓢ	Ⓢ Ⓢ Ⓢ
Relative Empfindlichkeit	🔍 🔍	🔍 🔍 🔍 🔍	🔍 🔍	🔍 🔍 🔍	🔍 🔍 🔍 🔍 🔍	🔍 🔍 🔍 🔍 🔍 🔍
Beurteilungen	<a href="#">SelectScience</a>	<a href="#">SelectScience</a>	<a href="#">SelectScience</a>	<a href="#">SelectScience</a>	<a href="#">SelectScience</a>	<a href="#">SelectScience</a>
Maximale Probenanzahl pro Tag <sup>1</sup>	100 bis 200 (6 Elemente)	60 (4 Elemente)	300 bis 400 (10 Elemente)	2000 bis 2500 (mehr als 50 Elemente)	1200 (mehr als 50 Elemente)	1200 (mehr als 50 Elemente)
Dynamischer Messbereich <sup>2</sup>	100 ppb bis 1000 ppm	10 ppt bis 1000 ppb	100 ppb bis 1000 ppm	10 ppb bis 10 000 ppm	< 1 ppt bis 1000 ppm	< 1 ppt bis 1000 ppm
Relatives erforderliches Probenvolumen	💧 💧 💧	💧	💧 💧 💧	💧 💧	💧 💧	💧 💧
Relative Toleranz gegenüber Feststoffen in der Probe	🧴 🧴	🧴 🧴 🧴	🧴	🧴 🧴 🧴 🧴	🧴 🧴 🧴	🧴 🧴 🧴
Messung der Elemente	Sequentiell	Sequentiell	Sequentiell	Simultan	Simultan	Simultan
Wie viele Elemente können gemessen werden?	67	48	70	74	86	87
Relative Rutinewartungsanforderungen	🔧	🔧 🔧	🔧	🔧 🔧 🔧	🔧 🔧 🔧 🔧	🔧 🔧 🔧 🔧
Relative Anforderungen an die Kenntnisse des Anwenders	🎓	🎓 🎓 🎓	🎓	🎓 🎓	🎓 🎓 🎓	🎓 🎓 🎓 🎓
Kann unbeaufsichtigt arbeiten	✗	✓	✓	✓	✓	✓
GMP-Konformität mit Part 11/Anhang 11	✓ (mit optionaler Software)	✓ (mit optionaler Software)	✗	✓ (mit optionaler Software)	✓ (mit optionaler Software)	✓ (mit optionaler Software)

	<a href="#">F-AAS Produkte ansehen</a>	<a href="#">GF-AAS Produkte ansehen</a>	<a href="#">MP-AES Produkte ansehen</a>	<a href="#">ICP-OES Produkte ansehen</a>	<a href="#">ICP-MS Produkte ansehen</a>	<a href="#">ICP-QQQ Produkte ansehen</a>
<b>Spezifikationen</b>						
Relativer Energieverbrauch im Betrieb	⚡	⚡ ⚡	⚡ ⚡	⚡ ⚡	⚡ ⚡ ⚡	⚡ ⚡ ⚡
Abmessungen (mm – Breite x Tiefe x Höhe)	790 x 580 x 5904 <sup>3</sup>	1030 x 600 x 5904 <sup>3</sup>	960 x 660 x 660	625 x 740 x 887	730 x 600 x 595	1060 x 600 x 595
Gewicht	75 kg	119 kg	73 kg	90 kg	100 kg	139 kg
Anforderungen an die Gasversorgung	Druckluft und 99,0 % reines Acetylen und/oder 99,5 % reines N <sub>2</sub> O (je nach gemessenen Elementen), Abgas mit 2,5 m <sup>3</sup> /min Flussrate	99,99 %iges Argon oder 99,99 %iger Stickstoff, Abgas mit 3 m <sup>3</sup> /min Flussrate	99,5 % reiner Stickstoff <sup>4</sup> , Abgas mit 2,5 m <sup>3</sup> /min Flussrate	99,95 % reines Argon Optional: Stickstoff, Sauerstoff, Abgas mit 2,5 m <sup>3</sup> /min Flussrate	99,99 % <sup>5</sup> Argon, Abgas mit 5 bis 7 m <sup>3</sup> /min Flussrate	99,99 % <sup>5</sup> Argon, Abgas mit 5 bis 7 m <sup>3</sup> /min Flussrate
Gewährleistung <sup>6</sup>	12 Monate	12 Monate	12 Monate	12 Monate	12 Monate	12 Monate
<b>Zubehör</b>						
Automatischer Probengeber	Optional	Im Lieferumfang enthalten	Optional	Optional	Optional	Optional
Wasserkühlsystem	Nicht erforderlich	Kaltwasserversorgung erforderlich	Nicht erforderlich	Erforderlich, nicht im Lieferumfang enthalten	Erforderlich, nicht im Lieferumfang enthalten	Erforderlich, nicht im Lieferumfang enthalten

- Die ICP-OES- und ICP-MS-Geräte müssen mit Schaltventilen ausgerüstet werden, um diese Anzahl an Proben zu erreichen.
- Der dynamische Bereich bezieht sich nur auf das Gerät ohne Probenzuführungsmodule, die die Empfindlichkeit verbessern.
- Die Höhe hängt vom ausgewählten Modell ab.
- Das MP-AES benötigt nur Stickstoff, der mit einem Stickstoffgenerator aus der Umgebungsluft extrahiert werden kann. Alternativ kann ein Dewargefäß mit Stickstoff verwendet werden.
- Bei Applikationen, bei denen Kontaminationen vermieden werden müssen, beispielsweise bei der Bestimmung von Verunreinigungen in Prozesschemikalien in der Halbleiterindustrie, kann eine Argonreinheit von mindestens 99,999 % erforderlich sein.
- Agilent bietet verschiedene Optionen für erweiterte Gewährleistung und Support an.

## Welche Elemente müssen Sie messen?

Die erste Frage, die gestellt werden muss, ist die Frage nach den Elementen, die Sie messen müssen, da jede Methode ein anderes Set an Elementen messen kann. Die folgende Tabelle mit Farbcodes gibt einen Überblick darüber, welche Methode welche Elemente messen kann. Die Konzentrationen, die jede Methode messen kann, variiert jedoch von Element zu Element.



## Elemente, die sich nur schwer mit der Elementspektroskopie messen lassen

Es gibt einige Elemente, die nicht mittels Elementspektroskopie gemessen werden können oder die ein spezielles Verfahren erfordern. Diese Elemente sind:

### N, O, Kr, Xe

Stickstoff und Sauerstoff kommen mit hoher Abundanz in der Umgebungsluft der Laborumgebung vor und sind auch in den typischen wässrigen Lösungen, die gemessen werden, vorhanden, da diese üblicherweise mit Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) stabilisiert werden. Der resultierende hohe Hintergrund macht es schwierig, diese Elemente ohne spezielles Verfahren in niedrigen Konzentrationen zu messen. Die ICP-MS liefert die besten Nachweisgrenzen für N und O, erfordert aber ein anderes, „trockenes“ Probenzuführungsverfahren, wie beispielsweise ein Gasprobenzuführungs-Interface oder GC-ICP-MS. Für Routineanalysen dieser Elemente werden andere Methoden als die Elementspektroskopie empfohlen.

Kr und Xe sind Gase, sodass die Kalibrierung nicht einfach ist. Sie werden außerdem schlecht ionisiert und können in hochreinem Argon, das zur Unterstützung des induktiv gekoppelten Plasmas verwendet wird, in Spuren vorhanden sein. Diese Elemente können mittels ICP-MS gemessen werden, wenn ein geeignetes Probenzuführsystem verwendet wird. Xe (als Gasstandard mit 100 ppm Xe in Helium) wird beispielsweise häufig für das Tuning und als interner Standard für GC-ICP-MS-Applikationen verwendet.

### F, Cl

Diese Elemente können mittels Triple-Quadrupol-ICP-MS, die eine chemische Reaktion zur Umwandlung der F- und Cl-Ionen in ein messbares Produkt-Ion einsetzt, in relativ geringen Konzentrationen gemessen werden. Cl kann mittels Single-Quadrupol-ICP-MS gemessen werden, aber das Hintergrundsignal ist hoch, sodass die Nachweisgrenze schlecht ist.

### H, He, Ne

Diese Elemente können nicht mit elementspektroskopischen Methoden gemessen werden. Der Grund hierfür liegt darin, dass diese Elemente kein Licht in einem für irgendeine dieser optischen Methoden messbaren Bereich emittieren oder absorbieren. Die ICP-MS bietet keine Lösung, da H und He außerhalb des Massenbereichs liegen, der mittels ICP-MS gemessen wird und da Ne im Argonplasma nicht ionisiert wird.

## Ar

Argon wird als Gasquelle für das Plasma sowohl in der ICP-OES als auch in der ICP-MS verwendet. Das bedeutet, dass das Hintergrundsignalniveau für Ar sehr hoch ist. Dies macht es schwierig, Argon mit diesen Methoden zu messen.

## Kurzlebige Elemente

Elemente wie At, Fr, Rn und Elemente mit einer höheren Ordnungszahl als 99 sind hochradioaktiv. Das bedeutet, dass sie schnell in andere Elemente oder Isotope zerfallen. Einige dieser Elemente treten natürlich auf, beispielsweise Radon (Rn), aber diese radioaktiven Elemente sind meist zu kurzlebig, um mittels Elementspektroskopiemethoden gemessen zu werden. Eine Bestimmung dieser Elemente erfolgt in der Regel mittels einer radiometrischen Methode (Zählung des radioaktiven Zerfalls).

## Messung von Isotopenverhältnissen

Eine der anspruchsvollen Applikationen der massenspektrometrischen Messungen (ICP-MS) ist die Möglichkeit zur Trennung und Messung einzelner Isotope eines Elements. Diese Fähigkeit ermöglicht die Bestimmung der Verhältnisse von zwei oder mehr Isotopen, was für Applikationen nützlich ist, bei denen die Abundanz von Isotopen natürlicherweise variiert. Ein Beispiel hierfür ist die Geochronologie, bei der sich die natürliche Isotopenabundanz bestimmter Elemente (wie Pb, Hf und Sr) je nach Alter des Gesteins ändert. Die Klimawissenschaften können Isotopen- und Elementverhältnisse in Mineralien der Meeressedimente oder in Korallen dazu verwenden, historische Meerestemperaturen zu rekonstruieren.

Die Isotopenanalyse wird auch bei Applikationen wie der Produktion von Kernbrennstoff, bei Element-Fraktionierungsstudien, in der Archäologie und in Studien zu biologischen Tracern eingesetzt. Die Messung des Isotopenverhältnisses ist auch grundlegend für die Kalibrierungsmethode, die als massenspektrometrische Isotopenverdünnung (IDMS) bekannt ist. Die IDMS wird häufig in Laboratorien von Mess- und Prüfinstituten und zur Zertifizierung von Referenzmaterial verwendet, wo die Rückverfolgbarkeit erforderlich und eine gute Genauigkeit und Präzision entscheidend ist.

## Wie viele Elemente und Proben müssen Sie messen?

Die Anzahl der Elemente und die Anzahl der Proben, die Sie messen müssen, sind ebenfalls wichtige Aspekte bei der Auswahl der Elementanalytikmethode. Sowohl die ICP-OES als auch die ICP-MS misst alle erforderlichen Elemente in einer Datenerfassung (simultane Analyse). Flammen- und Graphitrohrföfen-AAS sowie MP-AES messen ein Element nach dem anderen (sequentielle Analyse). Die simultane Messung ist viel schneller als die sequentielle Messung, da alle Analyten in einem Durchlauf gemessen werden. Müssen Sie viele Elemente (mehr als 10) in vielen Proben (mehr als 50) messen, sind sequentielle Methoden sehr langsam.

Jede Einzelementmessung mittels GFAAS beispielsweise dauert je nach gemessenem Element 2 oder 3 Minuten. Dies bedeutet, dass die Messung von fünf Elementen mit drei Replikaten jeder Probe ungefähr 30 bis 45 Minuten pro Probe dauern wird (5 Elemente x 3 Replikate (= Anzahl der Messungen) x 2 bis 3 Minuten pro Messung pro Replikat).

Ein GFAAS-Gerät kann daher ungefähr 240 Dreifachmessungen in 24 Stunden durchführen. Dies kann 1 Element in 240 Proben sein oder es können 4 Elemente in 60 Proben oder 10 Elemente in 24 Proben sein.

Im Gegensatz dazu können die ICP-Methoden bei einer Konfiguration mit einem Schaltventil mehr als 50 Elemente in Dreifachmessung mit einer Analysendauer pro Probe von ungefähr 30 Sekunden (für die ICP-OES) oder 1 Minute (für die ICP-MS) analysieren. Dies ergibt ungefähr 60 000 Dreifachbestimmungen pro Tag für die ICP-MS und bis zu 125 000 für die ICP-OES.

Alle Methoden, außer der Flammen-AAS, können unbeaufsichtigt laufen, sodass Sie einen automatischen Probengeber beladen und das Gerät 24 Stunden am Tag betreiben können. Aus Sicherheitsgründen muss die Flammen-AAS ständig beaufsichtigt werden. Dies begrenzt den Betrieb auf die Arbeitszeiten.



Abbildung 9: Die Verwendung eines automatischen Probengebers steigert die Produktivität und ermöglicht den unbeaufsichtigten Betrieb des Geräts.

## Linearer Bereich

Jede Elementspektroskopiemethode kann unterschiedliche Konzentrationen von Elementen messen. Die Methoden können folgendermaßen aufgeteilt werden: GFAAS und ICP-MS können im Spurenbereich messen (weniger als 10 ppb) und die Flammen-AAS, MP-AES und ICP-OES messen Analyten in höheren Konzentrationen (mehr als 10 ppb).

Das ist jedoch noch nicht alles. Proben können Elemente in unterschiedlichen Konzentrationen, vom Spurenbereich bis zum Prozentbereich, enthalten. Sie könnten beispielsweise Proben mit 100 ppm Na und 10 ppb Mo haben.

Sie können Proben verdünnen oder aufkonzentrieren, aber das braucht Zeit und kann Fehler in die Analyse einführen. Um höchste Produktivität und Genauigkeit zu erzielen, müssen Multielementmethoden wie die ICP-OES und die ICP-MS in der Lage sein, diese verschiedenen Konzentrationsniveaus in einer einzigen Analyse zu messen. Darüber hinaus können einige Elemente je nach Probe stark variieren, sodass der Konzentrationsbereich für jedes Element, den eine Methode messen kann, ebenfalls wichtig ist. Der Konzentrationsbereich einer analytischen Methode wird meist als ihr linearer dynamischer Bereich bezeichnet: der Bereich, in dem der Detektor für eine Änderung der Konzentration eine lineare Response zeigt.



Abbildung 10: Umweltproben wie Boden-, Schlamm- oder Wasserproben enthalten häufig einige Elemente in hohen Konzentrationen und andere Elemente in sehr niedrigen Konzentrationen. Es ist wichtig, dass Multielementmethoden wie die ICP-OES oder die ICP-MS die Messung dieser unterschiedlichen Konzentrationen in einer Messung bewerkstelligen können. Wäre dies nicht der Fall, müssten mehrere Messungen der gleichen Probe mit den dazugehörigen Probenvorbereitungsschritten durchgeführt werden.

Sie sollten eine Methode auswählen, die für jedes Element den Konzentrationsbereich, der in Ihren Proben wahrscheinlich vorliegt, messen kann. Erhält Ihr Labor Proben mit meist unbekanntem Konzentrationen, sollten Sie eine Methode mit einem großen Messbereich auswählen wie beispielsweise die ICP-MS, um sicher zu sein, die Messungen durchführen zu können. Andererseits wäre ein einfacheres, kostengünstigeres Flammen-AAS-System geeignet, wenn Sie die Konzentrationen von ein oder zwei Elementen überwachen, von denen Sie wissen, dass sie im Bereich von 100 ppm liegen. Tabelle 2 vergleicht die Messbereiche der einzelnen Methoden.

Tabelle 2: Messbarer Konzentrationsbereich für jede der Elementspektroskopiemethoden. Der Balken zeigt für jede Methode den Bereich zwischen der typischen Nachweisgrenze und der oberen Messgrenze des Basisgeräts (ohne Verbesserung durch ein Probenaufgabesystem) an.

	< ppq				ppt				ppb				ppm				%
	1	10	100	1000	1	10	100	1000	1	10	100	1000	1	10	100	1000	
Flammen-AAS																	
MP-AES																	
ICP-OES																	
GF-AAS																	
ICP-MS																	
ICP-QQQ																	

## Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenze, die mit der jeweiligen analytischen Methode erzielt werden kann, kann bei der Entscheidung, ob die Methode für eine geplante Analyse geeignet ist, ein wichtiger Faktor sein. Viele regulierte Methoden enthalten zulässige Höchstkonzentrationen für bestimmte Probentypen und die ausgewählte analytische Methode muss diese Konzentrationen zuverlässig mit der regulierten Methode messen können. Diese Methode kann den Ansatz festlegen, der zur Bestimmung der niedrigsten Konzentration verwendet werden muss, bei der eine zuverlässige Analyse erreicht werden kann; dieser Grenzwert wird auch Quantifizierungsgrenze (LOQ) genannt. Die Quantifizierungsgrenze ist typischerweise um einen Faktor 3 bis 10 höher als die „instrumentelle Nachweisgrenze“ (IDL). Ein weiterer häufig genannter Parameter ist die „Nachweisgrenze der Methode“, die den Faktor für die Verdünnung der Proben und andere Beiträge (wie Kontamination) des Probenvorbereitungsverfahrens mit einbezieht.



Im Allgemeinen haben die Methoden zur Analyse von Spurenelementen, GFAAS und ICP-MS, deutlich niedrigere Nachweisgrenzen als die anderen Elementspektroskopiemethoden. Aber in Bezug auf die Nachweisgrenzen gibt es noch weitere Aspekte zu beachten. Jede analytische Methode erzielt für einige Elemente eine bessere Leistung als für andere Elemente, was häufig von der Empfindlichkeit und vom Hintergrundsignal des Elements abhängt. In der ICP-OES beispielsweise erzielt eine sehr intensive Emissionslinie eine höhere Empfindlichkeit und somit eine niedrigere Nachweisgrenze als eine weniger intensive Emissionslinie. In der ICP-MS ergibt in ähnlicher Weise ein Isotop mit größerer Abundanz eine höhere Empfindlichkeit und eine niedrigere Nachweisgrenze als ein Isotop mit geringer Abundanz.

Ein Grund für die schnelle Akzeptanz der ICP-MS in Laboratorien für Metallanalytik ist, dass die Methode im Allgemeinen niedrige Nachweisgrenzen für die Elemente hat, die typischerweise in niedrigsten Konzentrationen gemessen werden. Diese Gruppe umfasst viele Schwermetalle wie Cr, As, Cd, Hg und Pb. Elemente mit höheren Nachweisgrenzen in der ICP-MS sind eher Analyten, die häufig in höheren Konzentrationen gemessen werden wie die Mineralelemente Na, K, Ca, S, Fe usw.

Die Probenmatrix und die Zusammensetzung der Mengenelemente kann auch Auswirkungen auf die Nachweisgrenze haben. Die Nachweisgrenze eines Elements kann beispielsweise durch eine spektrale Überlappung in einer bestimmten Probenmatrix stark beeinträchtigt sein. Die Laborumgebung und auch die Qualität der Reagenzien können ebenso die tatsächlich routinemäßig erzielten Nachweisgrenzen jeder analytischen Methode stark beeinflussen. Es heißt daher, dass die empfindlichsten Methoden mit den niedrigsten Nachweisgrenzen die reinsten Chemikalien und die beste Luftqualität wie beispielsweise einen Reinraum erfordern. Es sind jedoch die erzielbaren Berichtsgrenzwerte, die von diesen Faktoren abhängen, und nicht die analytische Methode selbst. Eine schlechte Qualität der Reagenzien oder eine Kontamination der Probe durch Staub aus der Laborumgebung kann beispielsweise dafür sorgen, dass ein ICP-Massenspektrometer nicht die Nachweisgrenzen im ppt- und Sub-ppt-Bereich erzielt, die mit dieser Methode erzielt werden könnten. Das ist jedoch irrelevant, wenn die minimalen Berichtsgrenzwerte im ppb-Bereich liegen.

## Interferenzen

Interferenzen sind Interaktionen während der Messung einer Probe, die das gemessene Ergebnis negativ beeinflussen können. Die Interferenzen in der Elementspektroskopie können in drei Gruppen eingeteilt werden:

- Physikalische Interferenzen, die durch die Probenmatrix oder die Lösung, in der die Probe vorliegt, verursacht werden.
- Chemische Interferenzen, die durch die Interaktion zwischen Komponenten der Probe und den Analyten verursacht werden.
- Spektrale Interferenzen, bei denen das gemessene Signal für ein Element nicht vollständig vom Signal für ein anderes Element auf der Wellenlängen- oder Massenskala getrennt ist.

Jede Methode wird von den drei Interferenzarten in unterschiedlichem Ausmaß beeinträchtigt. Dies wird in Tabelle 3 dargestellt. Wenn auch die Elementspektroskopiemethoden in unterschiedlichem Ausmaß von Interferenzen betroffen sind, so haben sie doch alle gut etablierte Mechanismen, um den negativen Auswirkungen dieser Interferenzen entgegenzuwirken. Dies wird durch die Hardware-Konfiguration, Betriebsbedingungen und Software-Tools oder durch Probenvorbereitungs- und Qualitätskontrollverfahren erreicht. Die Unterschiede bei den Interferenzen sollten bei der Auswahl der Methode für Ihr Labor nicht die Hauptrolle spielen. Wenn Sie jedoch die Zusammensetzung vieler von Ihnen zu analysierenden Proben nicht kennen (üblicherweise als „unbekannte“ Proben bezeichnet), müssen Sie sich bei der Methodenentwicklung um die Interferenzen kümmern.

Tabelle 3: Relative Häufigkeit für unterschiedliche Interferenzarten für jede Methode (mehr Punkte bedeuten ein höheres Maß an Interferenzen).

Interferenzart	Elementspektroskopiemethode					
	Flammen-AAS	GF-AAS	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-QQQ
Physikalisch	••	•	••	••	••	••
Chemisch	•••	••••	••	•	••	••
Spektral	•	•	••	•••	••	•

### Physikalische Interferenzen

Physikalische Interferenzen treten auf, wenn unterschiedliche Matrix- und Lösemittelkonzentrationen Veränderungen der Viskosität, Oberflächenspannung und Verdampfungsrate der Lösung verursachen, was zu unterschiedlichen gemessenen Signalniveaus führt. Physikalische Interferenzen treten bei allen Methoden auf, bei denen Flüssigkeit gepumpt wird. Diese Effekte treten typischerweise in Probenaufgabesystemen auf, wobei einige Effekte auch die Probenvorbereitung beeinträchtigen können, beispielsweise beim Pipettieren von Lösungen. Physikalische Effekte können folgende Ursachen haben:

- Unterschiedliche Lösemittel zur Vorbereitung von Standards und Proben (z. B. HCl gegenüber HNO<sub>3</sub> oder wässrige Lösung gegenüber 10 % Alkohol).
- Unterschiedliche Konzentration von Säure oder organischem Lösemittel für Standards bzw. Proben (z. B. Standards hergestellt in 0,1 % Säure und Proben in 10 % Säure).
- Unterschiedliche Konzentration an Mengenelementen in den Proben im Vergleich zu den Standards (z. B. einfache synthetische Standards für Probenaufschlüsse mit hohem Anteil an gelöstem Kohlenstoff oder 1 % Salzfracht).

Den physikalischen Interferenzen kann mit verschiedenen Ansätzen entgegengewirkt werden. Eine Anpassung an die Matrix, eine Zugabe des Standards und eine Signalkorrektur sind dabei die am häufigsten verwendeten Ansätze.

Von Anpassung an die Matrix spricht man, wenn der Nutzer die Hauptkomponente der Proben identifiziert und die Standards (und Blindproben, Qualitätskontrollproben usw.) in einer ähnlichen Matrix herstellt. Das kann ganz einfach durch die Zugabe der gleichen Säuremenge geschehen oder in einem anspruchsvolleren Ansatz durch die Herstellung der Standards in der gleichen Lösung, die für die Probenvorbereitung und -verdünnung verwendet wird. Liegen die Standards in der gleichen Matrix wie die Proben vor, sollte der physikalische Effekt für beide gleich sein, sodass die Signalunterschiede so klein wie möglich sein sollten.

Die Zugabe des Standards ist eine erweiterte Form der Anpassung an die Matrix, wobei die Standardlösungen zur Probe selbst zugegeben werden. Damit wird die Variabilität der Matrixzusammensetzung ausgeschaltet. Obwohl dieser Ansatz im Prinzip attraktiv und in einigen Branchen weit verbreitet ist, hat die Zugabe des Standards auch den Nachteil, dass jeder unterschiedliche Probentyp mit seinem eigenen Set an Standardzugaben kalibriert werden muss.

Die Signalkorrektur beruht in der Regel auf der Zugabe eines Elements, das nicht Zielelement ist, als interner Standard (ISTD). Ein idealer interner Standard ist ein Element, das kein erforderlicher Analyt ist, nicht von Interferenzen beeinträchtigt wird und auch keine Interferenzen für andere Analyten verursacht und natürlicherweise nicht in den Proben vorhanden ist. Das Element des internen Standards wird allen Lösungen (Standards, Blindproben, Qualitätskontrollproben und unbekanntes Proben) in der gleichen Konzentration online zugegeben (häufig automatisch mit Hilfe eines Verbindungsstücks für die Zumischung). Physikalische Interferenzen beeinflussen im Allgemeinen die Gesamtmenge der Lösung, die der Ionisierungsquelle zugeführt wird, sodass Änderungen des Signals alle Elemente gleichermaßen beeinflussen sollten. Nach der Durchführung der Analyse wird das Signal des internen Standards dazu verwendet, die Signale der Analyten zu korrigieren. Ist das Signal des internen Standards in einer Probe beispielsweise 10 % niedriger als in den Standards (90 % Wiederfindung), würde das Analytsignal um den gleichen Prozentsatz nach oben korrigiert. Diese ISTD-Korrektur gleicht den Signalverlust durch die Probenmatrix aus. Die ISTD-Korrektur ist bei den Elementspektroskopiemethoden weit verbreitet, da sie den Vorteil hat, dass sie eine langfristige Signaldrift ebenso korrigieren kann wie physikalische Interferenzen. Multielementmethoden (ICP-OES und ICP-MS) verwenden häufig mehrere ISTD-Elemente, um die bestmögliche Korrektur für alle Analyten zu ermöglichen.

## Chemische Interferenzen

Chemische Interferenzen treten auf, wenn die Elemente bei der Zuführung oder Messung der Probe chemische Interaktionen eingehen. Chemische Interferenzen treten häufiger bei Methoden mit Atomisierungsquellen mit niedrigeren Temperaturen wie der Flammen-AAS auf. Das liegt daran, dass die Flamme bei niedrigerer Temperatur das Probenmaterial weniger effizient zersetzt und dissoziiert und weniger effizient freie Atome der zumessenden Analyten bildet. Wenn eine Matrixkomponente zusammen mit den Analytaten eine andere Verbindung bildet, sind weniger freie Analytaten vorhanden, und daher absorbiert eine Probe bei der für den Analyten charakteristischen Wellenlänge weniger stark. Die Probenmatrix und die in ihr spezifisch vorhandenen Elemente können daher die Größe des erzeugten Analytsignals im Vergleich zum Signal der Standards beeinflussen. Chemische Interferenzen in der Flammen-AAS können durch eine höhere Flammentemperatur oder durch die Zugabe eines chemischen Modifiers reduziert werden.

Manche chemische Effekte entstehen bei der Probenzufuhr, wenn beispielsweise ein Element in den Proben in einer flüchtigeren Form vorliegt als in den Standards. Dies kann zu einem größeren Signal führen, da die flüchtigere Verbindung an der Oberfläche der Aerosoltröpfchen verdampft wird. Eine chemische Stabilisierung des Elements mit Hilfe eines geeigneten Löse- oder Komplexbildungsmittels kann diese Art des chemischen Effekts beseitigen.

Ionisierungseffekte sind eine andere Art der chemischen Interferenzen, die Analysen mittels Flammen-AAS bei hohen Temperaturen beeinflussen können. Ionisierungseffekte treten auf, wenn ein einfach ionisierbares Element von der Atomform in ein Ion verwandelt wird (wie in der ICP-MS). Werden Ionen gebildet, können diese nicht mit der Atomabsorptionsspektroskopie quantifiziert werden.

Während chemische Interferenzen häufiger die Atomabsorptionsspektroskopie betreffen, treten auch bei den Methoden mit dem heißeren induktiv gekoppelten Plasma als Atomisierungs- und Ionenquelle, das bei der ICP-OES und der ICP-MS verwendet wird, Interferenzen auf. Ein Beispiel, das die ICP-MS betrifft, ist die Verbesserung der Ionisation, die bei Arsen und Selen beobachtet wird, wenn diese Elemente in Anwesenheit einer hohen Kohlenstoffkonzentration gemessen werden. Das Vorhandensein einer Kohlenstoffmatrix in einem niedrigen Prozentbereich verbessert die Ionisation von As und Se und vergrößert das Signal relativ zum Niveau in den Standards mit geringem Kohlenstoffgehalt. Der Effekt kann einfach durch die Zugabe eines Überschusses an Kohlenstoff, beispielsweise in der Form von 2 % Butan-1-ol, zu allen Lösungen korrigiert werden, sodass sich eine konsistente Signalvergrößerung ergibt.

## Spektrale Interferenzen

Spektrale Störungen können alle Elementspektroskopiemethoden betreffen, jedoch in unterschiedlichem Ausmaß. Die Atomisierungsquelle der Flammen-AAS mit ihrer niedrigen Temperatur neigt eher weniger zu

spektralen Überlappungen, während das sehr heiße induktiv gekoppelte Plasma ein extrem linienreiches und intensives Emissionsspektrum produziert. Bei Tausenden von Emissionslinien im gemessenen Wellenlängenbereich bei der ICP-OES (siehe Abbildung 11 als Beispiel) ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass mindestens zwei Linien nahe beieinander liegen und unter Umständen zu Störungen führen. Besitzt Ihr ICP-OES-System die Fähigkeit, mehrere Emissionslinien pro Element zu überwachen, können Sie einfach eine Linie auswählen, die bei der Analyse frei von Interferenzen ist, und somit spektrale Störungen vermeiden.

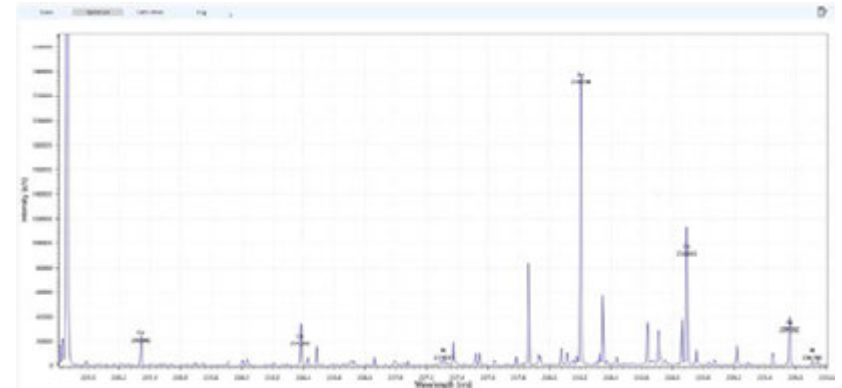


Abbildung 11: Ein typisches Linienspektrum der ICP-OES; dargestellt ist ein Wellenlängenbereich von ungefähr 4 nm.

Das ICP-MS-Massenspektrum enthält weniger als 240 natürliche Atom-/Isotopenmassen, sodass es viel einfacher ist als ein optisches Emissionsspektrum der ICP-OES. Zudem hat jedes mittels ICP-MS gemessene Element (außer Indium) mindestens eine Masse (ein Isotop), bei der (dem) keine direkte Überlappung mit einem anderen Element auftritt. Während Überlappungen zwischen Elementen in der ICP-MS also einfach vermieden werden können, können spektrale Überlappungen auch entstehen, wenn durch die Kombination von Elementen Molekülonen, oder „mehratomige“ Ionen, gebildet werden. Diese Molekülonen können aus Argongas, Elementen wie N oder O aus der Luft und Komponenten der Lösung und der Probenmatrix gebildet werden. Gängige Beispiele für Überlappungen mit Molekülonen sind  $O_2^+$ , das mit dem Hauptisotop von Schwefel bei  $m/z$  32 überlappt,  $ArO^+$ , das mit dem Hauptisotop von Eisen bei  $m/z$  56 überlappt und  $ArCl^+$ , das mit dem einzigen Isotop von Arsen bei  $m/z$  75 überlappt. Durch die begrenzte Anzahl an Isotopen, die für ICP-MS-Analysen zur Verfügung stehen, kann es schwierig werden, Überlappungen durch Molekülonen zu vermeiden. Interferenzen durch Molekülonen haben bisher zu starken Einschränkungen beim Erzielen genauer Ergebnisse in Proben mit unterschiedlichem und hohem Matrixanteil geführt. Die Gerätehersteller haben mittlerweile effiziente und automatisierte Verfahren zur Behandlung der Interferenzen durch Molekülonen entwickelt, aber nicht alle ICP-MS-Geräte verfügen über diese Fähigkeiten, sodass Sie die Unterschiede genau prüfen sollten.

## Kosten

### Einrichtungskosten

Außer dem Kaufpreis für das Gerät fallen unter Umständen auch Investitionen für erhebliche Veränderungen in Ihrem Labor an, um ein Gerät für die Elementspektroskopie zu betreiben. Eine Liste allgemeiner Anforderungen ist im Folgenden aufgeführt.

- Abgasabsaugung
- Gasversorgung
- Abzug für die Probenvorbereitung (hängt von Ihren Probentypen ab)
- Ausrüstung für die Probenvorbereitung wie Mikrowellen-Aufschlussgerät (hängt von Ihren Probentypen ab)
- Labortische, die für die Größe und das Gewicht eines großen analytischen Geräts ausgelegt sind
- Klimaanlage
- Kühlwasser (für GFAAS, ICP-OES oder ICP-MS)
- Zugangs- und Hebemöglichkeiten, um das Gerät ins Labor zu transportieren und aufzustellen
- Einphasige Stromversorgung (üblicherweise wird das Gerät in einem separaten Stromkreis abgesichert)
- Ausreichend ausgebildetes und erfahrenes Personal

Für die Messung von Elementen im ppt-Bereich

- Reinraum oder Laminar-Flow-Werkbank für staubfreie Bedingungen
- Reagenzien mit hohem Reinheitsgrad
- Standards mit hohem Reinheitsgrad

Erforderliche Versorgungs- und Einrichtungsinfrastruktur für ein Gerät der Elementspektrometrie

### Laufende Kosten

Jede Elementspektroskopiemethode hat unterschiedliche Anforderungen an Wartung, Zubehör und Verbrauchsmaterialien. Die Kosten für das Zubehör und die Verbrauchsmaterialien für das Gerät sowie dessen Wartung müssen in Ihrem Budget eingeplant werden. Hier bieten wir einen Überblick, was für die jeweilige Methode erforderlich ist:

### Versorgungskosten

Die Kosten für Gase und Energie sind die größten Posten bei den Versorgungskosten im Zusammenhang mit elementspektroskopischen Analysen. Die erforderliche Argonqualität und die verbrauchte Argonmenge variieren je nach Methode. Die GFAAS benötigt nur 3 l Argon/min (oder  $N_2$ , je nach zu messenden Elementen), während die plasmabasierten Methoden ICP-OES und ICP-MS ungefähr 20 l/min verbrauchen (da das Plasma mit Argon betrieben wird). Die ICP-MS benötigt darüber hinaus unter Umständen geringe Mengen an  $He$ ,  $H_2$ ,  $NH_3$  und  $O_2$  (je nach Anforderungen der Methode). Die ICP-OES kommt mit dem günstigeren 99,95 % reinen Argon aus, während die GFAAS und die ICP-MS (mindestens) das hochreine 99,99 %ige Argon erfordern.

Für die Flammen-AAS sind Druckluft, Acetylen und Distickstoffmonoxid erforderlich, je nach Element, das Sie messen müssen.

Die MP-AES hat die geringsten Versorgungskosten und daher die niedrigsten Kosten pro Probe. Sie erfordert nur eine laufende Versorgung mit Stickstoff, der aus der Umgebungsluft mit Hilfe eines Stickstoffgenerators erzeugt werden kann. Für die Zündung des Plasmas ist eine kleine Menge an 99,0 % reinem Argon (aus einer integrierten Gasflasche) erforderlich. Das MP-AES muss auch nur mit einer Stromstärke von 10 A versorgt werden.

Sowohl das ICP-OES als auch das ICP-MS verbrauchen mehr Energie als die Geräte der anderen Methoden. Das ICP-MS und das ICP-QQQ haben den höchsten Verbrauch, da beide Systeme Vakuumpumpen haben und üblicherweise kontinuierlich laufen. Sowohl ICP-MS als auch ICP-QQQ müssen mit einer Stromstärke von 30 A versorgt werden. Ein ICP-OES erfordert eine Versorgung mit 15 A.

Je nach Klimazone am Standort ist unter Umständen für alle Methoden eine Klimaanlage erforderlich. Die Labortemperatur sollte zwischen 15 und 30 °C bei 20 bis 80 % Luftfeuchtigkeit liegen.

Es ist wichtig, die Kosten auf der Grundlage der Kosten pro Probenanalyse zu vergleichen. Die ICP-OES und die ICP-MS sind Multielementmethoden, die eine Probencharge schnell messen können. Obwohl sie im Betrieb mehr Gas und Energie verbrauchen, erfolgt die Messung der gleichen Anzahl an Proben mit ihnen schneller als mit anderen Methoden.

### Routinewartung

Für alle Elementspektroskopiemethoden sind regelmäßige Reinigungs- und Wartungsmaßnahmen erforderlich. Je mehr Proben Sie messen und je komplexer die Proben sind, umso mehr Wartungsmaßnahmen sind erforderlich. Insbesondere die Geräte der hochempfindlichen Methoden GFAAS und ICP-MS (einschließlich ICP-QQQ) müssen häufiger gereinigt werden, wenn Analysen im Ultraspurenbereich durchgeführt werden.

Wenn Sie ein Gerät täglich verwenden, sollten Sie mit folgenden durchzuführenden Wartungsmaßnahmen rechnen:

### Täglich

Überprüfen und reinigen Sie den Probenzuführungsbereich. Dies umfasst den Zerstäuber, die Zerstäuberkammer, die Fackel, den Brenner oder das Graphitrohr, die Pumpenschläuche und die Abfallbehälter. Diese Wartungsmaßnahmen sind für alle Methoden außer der GFAAS, die andere Komponenten umfasst, ähnlich. Planen Sie für diese Maßnahmen bis zu 30 Minuten ein. Einige Geräte können dem Benutzer an jedem Morgen einen Bericht über den Zustand des Systems liefern, der gegebenenfalls erforderliche Wartungsmaßnahmen aufführt.

## Wöchentlich

Überprüfen und reinigen Sie den Bereich, in dem die Probe erhitzt wird (d. h. den Fackelstand). Planen Sie für diese Maßnahme 30 bis 60 Minuten ein.

Als Faustregel gilt, dass alle Methoden ähnliche tägliche/wöchentliche Wartungsanforderungen haben. GFAAS, ICP-OES und ICP-MS haben jedoch noch mehr Wartungsaufgaben, die weniger häufig durchgeführt werden sollten. Diese Aufgaben umfassen die Kontrolle des Wasserstands im Kühlsystem und des Ölstands des Vakuumpumpenöls.

## Benutzerfreundlichkeit und erforderliche Qualifikationen des Laborpersonals

Es gibt einen Trend zu analytischen Geräten, die ein hohes Maß an Automatisierung und eine Vielzahl an Softwarefunktionen haben, womit sich die erforderlichen Qualifikationen des Laborpersonals reduzieren. Für übliche Probenotypen unterstützen die mit den Geräten gelieferten Methoden und Tools Sie dabei, genaue Ergebnisse zu liefern.

Flammen-AAS- und MP-AES-Geräte können von weniger gut qualifiziertem Laborpersonal bedient werden. Die GFAAS erfordert einen höheren Qualifizierungsstand, da anspruchsvolle chemische Fragestellungen und niedrigere Nachweisgrenzen involviert sind. Graphitrohrfen-Atomabsorptionsspektrometer haben üblicherweise auch weniger automatisierte Funktionen, sodass qualifiziertes Personal zur Entwicklung von Methoden und zur Durchführung der Analysen benötigt wird.

Nach der Erstellung einer Routinemethode ist der tägliche Betrieb einer beliebigen Elementspektroskopiemethode relativ einfach. Für die Entwicklung einer neuen Methode ist ein höheres Qualifizierungsniveau erforderlich und je komplexer die Multielementmethoden und je vielfältiger die Probenotypen werden, umso weiter steigt das erforderliche Qualifikationsniveau an. Moderne Elementspektroskopiegeräte enthalten in der Regel Ressourcen wie Methodenbibliotheken und in die Software integrierte Anleitungen zum Arbeitsablauf, um all jene zu unterstützen, die neu vor dieser unter Umständen überwältigenden Aufgabe stehen.

Tabelle 4: Vergleich der relativen Komplexität bei der Entwicklung von Methoden für unterschiedliche Elementspektroskopiemethoden.

	Flammen-AAS	GF-AAS	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-QQQ
Komplexität der Methodenentwicklung	🎓	🎓	🎓🎓🎓	🎓🎓	🎓🎓	🎓🎓🎓

## Methoden – regulierte Methoden und Verfügbarkeit bereits vorhandener Methoden

### Regulierte Methoden

Viele typische Methoden der Elementanalytik sind in vielen Ländern behördlich reguliert. Die Bestimmung von Metallen in Trinkwasser wird beispielsweise von der US-amerikanischen Umweltbehörde EPA reguliert. Die EPA hat für Trinkwasser die folgenden Methoden veröffentlicht:

- 200.5 Determination of Trace Elements In Drinking Water By Axially Viewed Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (2003).
- 200.7 Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (1994).
- 200.8 Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (1994).
- 200.9 Determination of Trace Elements by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption (1994).

Für jede dieser regulierten Methoden ist die erforderliche analytische Methode durch die ausgewählte Methode festgelegt. Andererseits wird die regulierte Methode von den Richtlinien festgelegt, die Sie einhalten müssen.

Für die Elementanalytik gibt es weltweit mehr als 1500 Standardmethoden. Sie reichen von sehr speziellen Methoden wie der Messung von Molybdän in der Luft am Arbeitsplatz ([GB/T 17087](#)) bis zu breiter aufgestellten Methoden wie der Messung von 26 Elementen in Wasser ([US EPA 200.8](#)).

### Bereits vorhandene Methoden und Methodenentwicklung

Viele Geräte sind mit einer Reihe von Methoden als Vorlagen ausgerüstet, die sich für gängige Analysenarten wie beispielsweise die Bestimmung von Elementen in Trinkwasser eignen. Die mitgelieferten Methoden beziehen sich meist auf regulierte Analysen. Sind Ihre Analysen etwas ungewöhnlicher oder haben Sie sehr spezielle Anforderungen, sollten Sie eine publizierte Methode für Ihr Gerät suchen oder eine Methode selbst entwickeln.

Einzelementmethoden wie die Flammen-AAS und die Graphitrohrfen-AAS gibt es schon seit langer Zeit und daher lassen sich höchstwahrscheinlich für viele Analyten und Probenotypen gut etablierte Methoden finden.

Die Multielementmethoden bei ICP-OES- und ICP-MS-Systemen haben mehr Variablen und sind daher komplexer bei der Erstellung. Für diese Methoden sind bei der Übertragung von vorhandenen Methoden auf ein neues Gerät unter Umständen mehr Änderungen erforderlich.

# Probenvorbereitung

## Flüssige Proben



Abbildung 12: Proben werden üblicherweise in flüssiger Form der Messung mittels Elementspektroskopiemethode zugeführt. Alle Methoden, außer der GFAAS, verwenden einen Zerstäuber, um die flüssige Probe in ein Aerosol zu überführen. In der GFAAS wird die flüssige Probe mit Hilfe einer Spritze injiziert.

Bei herkömmlichen Analysen werden die mittels Flammen-, Graphitrohrföfen- oder plasmabasierter Elementspektroskopiemethoden zu messenden Proben dem System in flüssiger Form zugeführt. Auch Proben, die bereits flüssig vorliegen, müssen häufig vor der Messung vorbereitet werden. Die Probenvorbereitung kann Schritte wie Filtration, Ansäuern, Aufschluss oder andere Formen der Stabilisierung umfassen, um sicherzustellen, dass die Analyten in der Lösung stabil bleiben.

Die meisten regulierten oder Standard-Methoden geben das zu verwendende Probenvorbereitungsverfahren genau an. Viele „Rezepte“ zur Probenvorbereitung für unterschiedliche Probenarten finden sich auch im Internet. Agilent veröffentlicht beispielsweise [Application Notes, die eine große Bandbreite an Analysen beschreiben](#).

## Feste Proben



Abbildung 13: Bestimmung der Elementzusammensetzung von Boden-, Erz- oder Gesteinsproben ist eine gängige Applikation für die Elementspektroskopie.

Boden- und Sedimentproben werden vor der Analyse häufig getrocknet. Proben von Gestein oder Erz werden zu einem feinen Pulver zermahlen und gemischt. Dann werden Stichproben entnommen, um sicherzustellen, dass eine repräsentative Probe zur Analyse vorliegt.

Die Boden-, Sediment- oder Gesteinsproben werden dann mit Säure behandelt, um die zu analysierenden Elemente (die Analyten) zu extrahieren und in Lösung zu bringen. Diese Behandlung mit Säure wird Aufschluss genannt (und ähnelt dem Aufschlussverfahren im Magen).

Bei der Durchführung von Analysen im Spurenbereich muss der Aufschluss sowie alle Probenübertragungs- und -lagerungsschritte in Gefäßen ausgeführt werden, die aus einem inerten Material bestehen wie beispielsweise Quarz oder ein geeignetes Polymer. Gefäße aus Borosilikatglas oder Sodaglas dürfen nicht für die Analyse von Spurenmetallen verwendet werden, da das Glas Elemente enthält, die aus dem Glas ausgelaugt und in die saure Lösung eingetragen werden können. Außerdem absorbiert Glas Spurenelemente aus der Lösung und führt zu instabilen und schlechten Wiederfindungsraten.

## Aufschluss, Verdünnung und Filtration

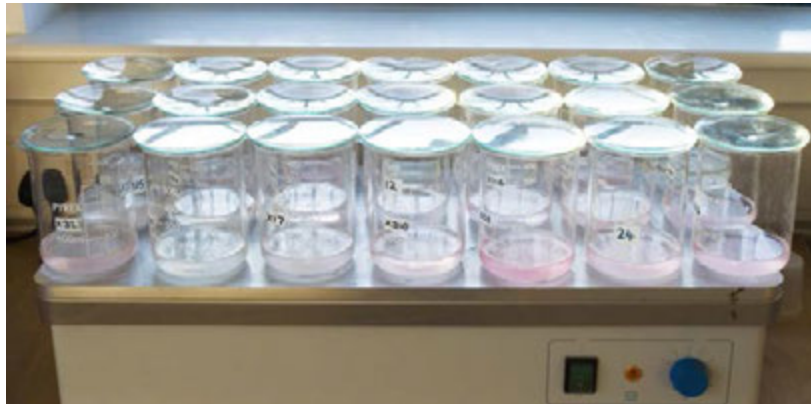


Abbildung 14: Proben müssen unter Umständen mit Säure aufgeschlossen werden, um die Elemente in Lösung zu bringen.

Je nach Elementen, die Sie messen wollen, und Probentyp müssen die Proben unter Umständen mit einer Säure aufgeschlossen werden. Die Aufschlussart und die erforderlichen Probenvorbereitungsschritte hängen von der Applikation und der Methode ab. Regulierte Methoden und Standard-Methoden geben die auszuführenden Probenvorbereitungsschritte genau an.

Um eine Probe aufzuschließen, kann sie in ein Becherglas mit einer Säure gegeben und auf einer Heizplatte (unter einem Laborabzug) erhitzt werden. Sie können auch Mikrowellen-Aufschlussysteme oder Heizblocksysteme verwenden. Heizblocksysteme können viele Proben gleichzeitig bearbeiten und bieten eine bessere Temperaturregelung als eine Heizplatte. Mikrowellen-Aufschlussysteme verwenden geschlossene Gefäße, um höhere Temperaturen und Drücke anzuwenden und damit bessere Aufschlussergebnisse erzielen zu können.

Die für den Aufschluss der Probe zu verwendenden Säuren hängen vom Probentyp und den Elementen ab, die Sie messen wollen (eine hilfreiche Ressource ist hierfür das [Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry](#)). Schwierige Elemente wie Molybdän erfordern aggressivere Säuren wie Fluorwasserstoffsäure (HF), damit sie in Lösung gebracht werden können und in Lösung bleiben. Zum Aufschluss einer Probe kann auch eine Mischung aus verschiedenen Säuren erforderlich sein. Wenn Sie Fluorwasserstoffsäure bei der Probenvorbereitung verwenden müssen, müssen Sie auch Gefäße und Gerätschaften aus inertem Material verwenden, da diese Säure Glas angreift. Agilent bietet für seine Elementspektroskopie-Geräte inerte Zusatzgeräte wie beispielsweise ein [inertes Probenaufgabesystem für die ICP-OES](#) an.

Die abschließenden Schritte der Probenvorbereitung sind die Verdünnung und gegebenenfalls die Filtration. Die Methode gibt üblicherweise an, auf welches Endvolumen die Proben verdünnt werden müssen. Es kann eine weitere Verdünnung erforderlich sein, um die Proben für den kalibrierten Bereich des Geräts zu verdünnen oder um den Gesamtgehalt an gelösten Feststoffen (TDS) in der Probe auf ein Maß zu verdünnen, für das das Gerät ausgelegt ist (dies variiert je nach Methode und Gerätemodell). Proben, die ungelöste Partikel enthalten, müssen filtriert werden, ansonsten verursachen die Partikel Blockagen im Probenaufgabesystem des Geräts.

### Vorbereitung organischer Proben

Organische Chemikalien wie Ölproben können in der Regel durch Verdünnen mit einem geeigneten organischen Lösemittel (Hexan, Xylen, Toluol usw.) und Einspritzen analysiert werden. Liegen jedoch große Partikel in den Proben vor (z. B. bei der Analyse von Ölproben auf Abriebmetalle), müssen diese aufgeschlossen werden.

Um organische Proben messen zu können, ist es gegebenenfalls erforderlich, das Gerät mit speziellen Teilen auszurüsten und spezielle Geräteeinstellungen zu verwenden. Bei AAS-, MP- und ICP-OES-Methoden ist es wichtig, zu verhindern, dass sich Kohlenstoff aus den organischen Proben auf der Plasmafackel oder dem Flammenbrenner ablagert. Bei der Messung organischer Lösemittel mittels ICP-OES oder ICP-MS lässt man Sauerstoffgas (mit einem Anteil von 20 % in einer Mischung mit Argon) in die Fackel einströmen, um die Matrix zu zersetzen und Kohlenstoffablagerungen am Injektor der Fackel oder am ICP-MS-Interfacekonus zu verhindern. Bei der ICP-MS würde der Zusatz von Sauerstoff zu einem schnellen Verschleiß der Standard-Nickelkonden führen, sodass die Interfacekonden bei der Analyse organischer Lösemittel durch Platinkonden ersetzt werden sollten.

Das [Agilent FilterMate Filtrationssystem](#) erlaubt es, den Aufschluss, die Filtration und die Analyse einer Probe in einem einzigen Röhrchen durchzuführen. Die Filterröhrchen sind mit Heizblock-Aufschlussystemen kompatibel, nicht aber für die Verwendung in Mikrowellen-Aufschlussystemen geeignet.



## Lösemittelspezifische Gerätekomponenten



Abbildung 15: Der Pumpenschlauch muss mit dem verwendeten Lösemittel kompatibel sein.

Der für die peristaltische Pumpe des Geräts verwendete Schlauch muss mit dem verwendeten Lösemittel kompatibel sein. Agilent bietet beispielsweise verschiedene Schlaucharten für verschiedene Lösemittel zum Gebrauch mit seinen [AAS](#)-, [MP-AES](#)-, [ICP-OES](#)- und [ICP-MS](#)-Geräten an.

Unter Umständen muss das gesamte Probenaufgabesystem gegen eines ausgetauscht werden, das mit den verwendeten Lösemitteln kompatibel ist. Viele Analytiker haben beispielsweise ein komplettes, separates Set an Komponenten für den Gebrauch mit organischen Proben.

## Kalibrierung

Elementspektroskopiemethoden messen Konzentrationen von relevanten Elementen relativ zu einer Lösung mit bekannter Konzentration, die Standard genannt wird. Das Verfahren zur Bestimmung der Beziehung zwischen gemessenem Wert und der Konzentration im bekannten Standard wird „Kalibrierung“ genannt. Der bekannte Standard ist üblicherweise eine zertifizierte Kalibrierungslösung oder ein zertifiziertes Referenzmaterial. Kalibrierungslösungen werden häufig auch von Geräteherstellern angeboten. Beispielsweise bietet Agilent [eine Reihe von zertifizierten Kalibrierungsstandards für einzelne Elemente und für mehrere Elemente](#) an. Chemikalienanbieter stellen ebenfalls Kalibrierungsstandards her und bieten diese an, während Hersteller von Referenzmaterialien wie das US-amerikanische National Institute of Standards and Technology (NIST) für viele Branchen und Applikationen relevante zertifizierte Referenzmaterialien und Standard-Referenzmaterialien (CRM/SRM) anbieten. Zertifizierte Referenzmaterialien oder Standard-Referenzmaterialien können zur Gerätekalibrierung oder als Qualitätskontrollproben (QC-Proben) verwendet werden, um eine unabhängige Überprüfung der Genauigkeit der Kalibrierungsstandards zu ermöglichen.

Das gängige Verfahren zur Kalibrierung der Elementspektroskopie ist die Herstellung einer Serie von Kalibrierungsstandards aus einer zertifizierten Stammlösung, die das oder die relevanten Element/e enthält. Einzelelementmethoden wie die Atomabsorptionsspektroskopie verwenden üblicherweise eine separate Kalibrierung für jedes gemessene Element. Einzelelement-Standards sind nur für die Konzentration des Zielelements zertifiziert. Multielementmethoden wie die ICP-OES und die ICP-MS verwenden häufig gemischte Kalibrierungsstandards, die alle relevanten Elemente enthalten. ICP-Standards sind erheblich teurer als AAS-Standards, da ICP-Standards nicht nur für die korrekte Konzentration der zu messenden Elemente zertifiziert, sondern auch auf die Abwesenheit anderer Elemente hin überprüft und zertifiziert sind.

Die Kalibrierungsstammlösungen werden so verdünnt, dass sich Standardkonzentrationen ergeben, die den gesamten Konzentrationsbereich abdecken, der für die unbekanntes Proben erwartet wird. Die verdünnten Standards werden dann mit der gleichen Methode gemessen, die für die unbekanntes Proben verwendet wird. Das für jedes Element bei jedem Konzentrationsniveau gemessene Signal (Absorption, Emission oder Counts) wird von der Gerätesoftware verarbeitet und ergibt eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen Signal und Konzentration.



Für Methoden mit einer relativ niedrigen Temperatur der Atomisierungsquelle, wie der Flammen-AAS, deckt der lineare Signalbereich nur einen kleinen Konzentrationsbereich ab (siehe Abbildung 16). Das bedeutet, dass es schwierig ist, bei hohen Konzentrationen, wo die Beziehung zwischen Extinktion und Konzentration nicht linear ist, genaue Ergebnisse zu erzielen. Diese Schwierigkeit kann durch Verdünnen der Proben in den linearen Teil der Kalibrierung oder die Anwendung anspruchsvollerer mathematischer Berechnungen überwunden werden, um die Beziehung zwischen Extinktion und Konzentration aufzustellen.

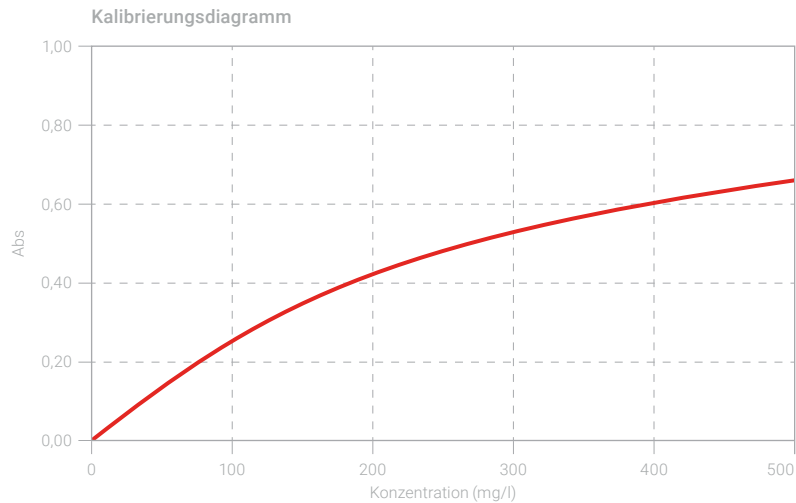


Abbildung 16: Bei Methoden wie der Flammen-AAS deckt eine lineare Beziehung zwischen Extinktion und Konzentration nur einen kleinen Konzentrationsbereich ab. Das bedeutet, dass entweder ein Verdünnen der Proben erforderlich ist, damit deren Konzentrationen innerhalb des linearen Bereichs der Kalibrierung liegen, oder anspruchsvollere mathematische Berechnungen durchgeführt werden müssen. In der hier gezeigten Kalibrierungskurve ist die Beziehung nur bis zu 100 mg/l linear.

Bei Geräten, die mit einer Quelle mit höherer Temperatur (Plasma) arbeiten (ICP-OES und ICP-MS), ist die Kalibrierung in der Regel über mehrere Größenordnungen hinweg linear. Die Kurvenanpassung für diese linearen Kalibrierungen können mit der Gleichung  $y = ax + b$  ausgedrückt werden, wobei  $a$  die Steigung und  $b$  der y-Achsenabschnitt ist. Die Kalibrierung ist einfacher, wenn die Methode in einem großen Konzentrationsbereich eine lineare Response liefert, da dann weniger Standards benötigt werden. Die Methoden sind dann auch flexibler, da die Standards nicht nahe bei den Konzentrationen der Proben liegen müssen. Eine lineare Kalibrierung für die Bestimmung von Na mittels ICP-MS über fünf Größenordnungen hinweg ist in Abbildung 17 gezeigt. Diese ICP-MS-Kalibrierung ist von 0,1 bis 10 000 ppm linear.

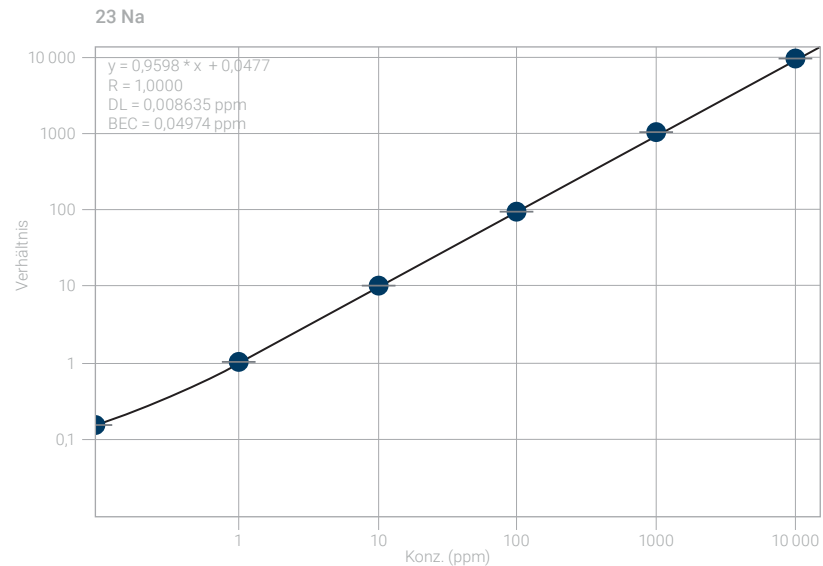


Abbildung 17: Diese ICP-MS-Kalibrierung für Na ist von 0,1 bis 10 000 ppm linear.

## Applikationen

Die Elementspektroskopie wird für eine große Bandbreite an Messungen in vielen verschiedenen Branchen verwendet. Tabelle 5 fasst zusammen, welche Methoden am häufigsten für welche Messungen eingesetzt werden.

### Welche Methoden werden in der Regel für welche Applikationen verwendet?

Tabelle 5: Branchen, in denen die Elementspektroskopie eingesetzt wird, und Methoden, die jeweils häufig verwendet werden. Je mehr Punkte angegeben sind, umso häufiger wird die Methode verwendet.

Branche	Typische Applikationen	Flammen-AAS	GF-AAS	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-QQQ
Landwirtschaft	Bodenproben	••	•	•	•••	•••	•
	Pflanzen	••	••	•	•••	••	•
	Düngemittel	••		••	•••		
Cannabis	Fertigung/ Qualitätskontrolle		•		••	•••	•
Klinische Forschung	Biologische Flüssigkeiten		••			•••	••
Energie & Chemie	Reinheit von Feinchemikalien	•	••		•••	•••	•• (für hohe Reinheit)
	Erneuerbare Energien: Biokraftstoffe, Solarmodule, Brennstoffzellen	•	•	••	•••	•••	••
Umwelt	Bodenproben	•••	••	•	•••	•••	••
	Wasser	•••	••	•	•••	•••	••
	Luft		••		••	•••	••
	Abfallüberwachung in Industrie und Energieerzeugung	•			•••	•••	•
	Abfallstoffe	•••	•	•	•••	••	•

Branche	Typische Applikationen	Flammen-AAS	GF-AAS	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-QQQ
Lebensmittel & Getränke	Lebensmittelsicherheit		•		•	•••	••
	Lebensmittelkennzeichnung	••	•	••	••	•	
	Lebensmittellauthenzizität	•	•	•	••	•••	••
Forensik	Analyse von Glas, Farbe und Tinte		•		••	•••	••
	Schmauchspurrückstände		••		•	•••	•
Geochemie und Bergbau	Exploration	•••	•	•	•••	••	•
	Produktion (Endproduktüberwachung)	•	•	•	•••	••	••
	Forschung und Geochronologie					••	•••
Biowissenschaften	Einzelzellanalyse					••	•••
	Bio-Imaging					•••	•••
	Proteomik					•	•••
	Metallomics					••	•••
Werkstoffe	Keramik	•	•		•••	••	•••
	Batterien	•	•		•••	••	•
	Magnete	•	•		•••	•••	•••
	Katalysatoren				•••	•••	••
	Glasfaser- und Lichtwellenleiter		•		•	••	•••
Metalle & Legierungen	Superlegierungen		•		••	•••	••
	Edelmetalle		•		•••	••	•••
	Eisenmetalle				•••	••	•

Branche	Typische Applikationen	Flammen-AAS	GF-AAS	MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-QQQ
Nanomaterialien	F&E und Fertigung					•••	•••
	Umweltüberwachung					•••	•••
	Lebensmittelzusatzstoffe					•••	•••
	Konsumgüter					•••	•••
Kerntechnik	Kernbrennstoffherstellung					•	••
	Stilllegung					••	•••
	Überwachung von Reaktorkühlwasser					•••	••
Erdölchemikalien	Abriebmetalle in Schmiermitteln	••		••	•••	•	
	Rohöl	••		••	•••	••	••
	Prozesssteuerung				•••	••	••
	Qualitätskontrolle von Kraftstoffen	••		••	•••	••	•
Pharmazie/ Biopharmazie	Wirkstoffforschung		•			••	•••
	Extrahierbare und auslaugbare Stoffe		•		••	•••	•
	Fertigung/ Qualitätskontrolle		•		••	•••	•
Halbleiter	Reinheit von Prozesschemikalien		•		••	••	•••
	Reinheit von Siliziumwafern		•			••	•••
	Hochreine Metalle		•		•	••	•••

## Empfehlungen für häufig anzutreffende Messsituationen

### Messung von Konzentrationen im Spurenbereich (< 10 ppb) oder Ultraspurenbereich (ppt) in einer kleinen Anzahl an Proben

Für ein Labor, das nur wenige Elemente im Spuren- oder Ultraspurenbereich (ppt) in einer kleinen Anzahl an Proben pro Tag misst, gibt es zwei Optionen: Graphitrohrfen-Atomabsorptionsspektroskopie (GFAAS oder Graphitrohrfen-AAS) oder Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).

Die GFAAS kann 48 Elemente messen, während die ICP-MS 86 Elemente messen kann. Die gängigen Elemente, die die GFAAS nicht messen kann, die aber die ICP-MS messen kann, sind: Br, C, Ce, Cl, F, Gd, Hf, Ho, I, La, Lu, Nb, Nd, Os, Pr, Re, S, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U, W, Y und Zr. Selbst in der ICP-MS ist die Nachweisgrenze für C schlecht und F erfordert einen speziellen ICP-QQQ-Ansatz.

Die GFAAS hat einen geringeren Kaufpreis für das System und geringere Betriebskosten als die ICP-MS. Die ICP-MS bietet jedoch sehr viel schnellere Analysen, einen wesentlich größeren linearen dynamischen Bereich und weniger Interferenzen. Für die Messung von mehr Elementen oder für größere Probenzahlen ist die ICP-MS schneller und kostengünstiger, da sie alle Elemente in einer Datenerfassungsdauer von 2 bis 3 Minuten für jede Probe misst. Im Gegensatz dazu misst die GFAAS jedes Element in der Probe separat, wobei jede Einzelementmessung ungefähr 2 bis 3 Minuten dauert. Dies bedeutet, dass die Messung von fünf Elementen mit drei Replikaten jeder Probe mittels GFAAS ungefähr 30 bis 40 Minuten pro Probe (5 Elemente x 3 Replikate (= Anzahl der Messungen) x 2 Minuten pro Replikat) dauern wird. Ein GFAAS-Gerät kann daher ungefähr 240 Dreifachmessungen in 24 Stunden durchführen. Dies kann 1 Element in 240 Proben sein oder es können 4 Elemente in 60 Proben oder 10 Elemente in 24 Proben sein.

Beide Methoden erfordern für den Betrieb ein gewisses Maß an Wissen und Qualifikation. Beide können unbeaufsichtigt durchgeführt werden, sodass Sie einen automatischen Probengeber beladen und das Gerät die Analysen durchführen lassen können. Ein typisches Labor für Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle wählt häufig die GFAAS. Will das Labor aber expandieren oder muss es sicherstellen, dass es künftig ein höheres Probenaufkommen bearbeiten kann, kann die ICP-MS die für das Wachstum erforderliche zusätzliche Elementabdeckung und den höheren Probendurchsatz bieten.



### Vorteile der ICP-MS

Die ICP-MS ist für folgende Anwendungen ideal:

- Messung von mehr als 10 Elementen pro Probe oder Anzahl der Elemente kann künftig ansteigen.
- Messung von Elementen, die mit der GFAAS nicht gemessen werden können.
- Messung von mehr als 100 Proben pro Tag oder von Probenchargen mit mehr als 200 Proben.
- Messung von Elementen, die in unbekanntem Konzentrationen vorliegen können, oder wenn die Konzentration der Elemente von Probe zu Probe stark variiert.



### Vorteile der GFAAS

Die GFAAS ist für folgende Labore ideal:

- Sie müssen Quantifizierungen im Spurenbereich durchführen, bei denen nicht mehr als 240 Messungen pro Tag für Elemente und Proben anfallen (z. B. vier Elemente x 60 Proben in 24 Stunden). Die Berechnung geht von drei Replikaten pro Messung aus.
- Sie kennen grob den Konzentrationsbereich der Analyten und wissen, dass die Konzentration von Probe zu Probe nicht stark variiert.
- Sie müssen nur wenige Elemente messen.
- Sie wollen Ihre Investitionen, Einrichtungskosten und Betriebskosten gering halten.



Agilent bietet für die Atomabsorption ein Duo-System an, das ein Flammen-Atomabsorptionsspektrometer mit einem GFAAS kombiniert. Dabei werden Elemente in niedrigen Konzentrationen mit dem GFAAS gemessen und Elemente in höheren Konzentrationen mit dem Flammen-Atomabsorptionsspektrometer. Beide Systeme können Proben zur gleichen Zeit messen, was den Probendurchsatz erhöht. Das Flammen-AAS kann nicht unbeaufsichtigt betrieben werden, sodass die Analysen auf die Zeiten beschränkt sind, zu denen das Personal das Gerät überwachen kann.

## Messung von mehr als zehn Elementen in geringen Konzentrationen (< 10 ppb) in mehr als 50 Proben

Muss Ihr Labor zehn oder mehr Elemente messen, die in Konzentrationen von weniger als 10 ppb vorliegen, und messen Sie mehr als 50 Proben pro Tag, dann ist die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) die am besten geeignete Methode. Die ICP-MS kann auch Elemente in höheren Konzentrationen messen, aber wenn die Anzahl der Elemente und die Anzahl der Proben gering ist, sind Methoden wie die Flammen-AAS oder die MP-AES kostengünstigere Optionen für die Messung von Analyten in hohen Konzentrationen.

### Die ICP-MS bietet:

- Schnelle Messung nahezu aller Elemente in einer 3-minütigen Messung der Probe (1 Minute pro Probe bei der Verwendung eines Schaltventils).
- Hohe Empfindlichkeit und niedrige Nachweisgrenzen (bis zu ng/l (ppt) oder bis zum Sub-ppt-Bereich) für die meisten Elemente. Isotopenverhältnisse können ebenfalls gemessen werden.
- Fähigkeit, Elemente in Konzentrationen von weniger als 0,1 ppt bis mehr als 1000 ppm in einer einzigen Messung zu messen.
- Funktionen, die nahezu alle Interferenzen bei den Messungen überwinden können.
- Möglichkeit, eine große Bandbreite an Probentypen, einschließlich organischer Lösemittel und Lösungen mit einer Salzfracht von bis zu 25 %, zu messen.
- Anschluss an andere Methoden wie Flüssigkeits- oder Gaschromatographie für chromatographische Trennungen oder Laserablation (LA) für eine direkte Probenerfassung fester Proben.
- Unbeaufsichtigter Betrieb, bei Gebrauch eines automatischen Probengebers.



### Welchen ICP-MS-Typ benötigen Sie?

ICP-Massenspektrometer sind in zwei gängigen Konfigurationen erhältlich: Single-Quadrupol-ICP-Massenspektrometer oder Triple-Quadrupol-ICP-Massenspektrometer (auch ICP-QQQ genannt). Das ICP-QQQ ist auch bekannt als Tandem-ICP-MS oder ICP-MS/MS. Beide Gerätekonfigurationen können 86 Elemente messen, wobei das ICP-QQQ auch F messen kann, was ein Single-Quadrupol-ICP-MS nicht kann.

Das Single-Quadrupol-ICP-MS hat einen geringeren Kaufpreis und etwas geringere Betriebskosten als das ICP-QQQ. Die Arbeit mit dem ICP-QQQ erfordert höhere Qualifikationen für die Einrichtung und den Betrieb, wobei dies von den durchgeführten Methoden abhängt. Viele Methoden, die für ein Single-Quadrupol-ICP-MS entwickelt wurden, können ohne Veränderung auch auf einem ICP-QQQ durchgeführt werden.

Der wichtigste Vorteil eines ICP-QQQ ist die Fähigkeit, spektrale Störungen aufzulösen, was ein Single-Quadrupol-ICP-MS nicht kann. Das ICP-QQQ hat wesentlich niedrigere Nachweisgrenzen und für unterschiedliche Probentypen konsistentere Ergebnisse. Bei der Messung der Elemente Si, P und S mit einem Single-Quadrupol-ICP-MS treten beispielsweise starke spektrale Störungen auf, sodass die Nachweisgrenzen relativ schlecht sind. Ein ICP-QQQ kann diese Störungen überwinden und ermöglicht damit die Messung dieser schwierigen Elemente im Spurenbereich.



### Single-Quadrupol-ICP-MS

Die ICP-MS ist für folgende Labore ideal:

- Sie führen (häufig regulierte) Routine-ICP-MS-Methoden durch.
- Sie messen eine typische Auswahl an Spurenelementen, wobei „schwierige“ Elemente wie F, Cl, Si, P oder S nicht enthalten sind.
- Sie analysieren gängige Probenarten wie Umweltproben.
- Sie müssen die Elemente nicht in geringsten Konzentrationen, im Ultraspurenbereich (niedriger als ppt), messen.



### Triple-Quadrupol-ICP-MS

Die ICP-MS/MS ist für folgende Labore ideal:

- Sie führen anspruchsvolle Applikationen auch mit komplexen Probenarten durch, benötigen die Analyse von F, Cl, Si, P oder S oder bei Ihnen treten Interferenzen auf, die nicht einfach zu überwinden sind.
- Sie müssen in hochreinen Materialien oder in Prozesschemikalien für die Halbleiterindustrie Elemente im Ultraspurenbereich (niedriger als ppt) messen.
- Sie müssen Analyten messen, bei denen direkte isobare (Element-) Überlappungen (wie  $^{204}\text{Pb}/^{204}\text{Hg}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{87}\text{Rb}$ ,  $^{176}\text{Hf}/^{176}\text{Lu}$ ) oder radiogene Isotopen auftreten. Laboratorien, die geochemische oder kerntechnische Proben messen, benötigen häufig diese Fähigkeit.
- Sie müssen Elemente in niedrigen Konzentrationen bei einer Masse in Nachbarschaft zu einem Mengenelement messen, z. B. B in einer Kohlenstoffmatrix, Mn in Stahl, Np in Uran.
- Sie wollen aktuell und künftig in der Lage sein, eine größtmögliche Bandbreite an Probenarten und Elementen zu bearbeiten.

### **Messung vieler Elemente in mittleren bis höheren Konzentrationen (> 10 ppb) in einer großen Anzahl an Proben**

Labore mit hohem Probendurchsatz, die viele Elemente in vielen Proben messen müssen, benötigen eine schnelle Metallanalysemethode mit induktiv gekoppeltem Plasma wie die ICP-OES oder die ICP-MS.

Beim Vergleich der beiden Methoden ist es wichtig zu erkennen, dass sich die Konzentrationsbereiche, in denen die ICP-OES und die ICP-MS messen können, überlappen. Liegen alle Elemente durchgängig in Konzentrationen von mehr als 10 ppb vor, ist die ICP-OES die beste Option. Müssen Sie einige Elemente in niedrigen Konzentrationen messen oder müssen Sie C, F, Cl, Br oder I messen, dann empfehlen wir die ICP-MS. Selbst in der ICP-MS ist die Nachweisgrenze für C schlecht und F erfordert einen speziellen ICP-QQQ-Ansatz. Vgl. Abschnitt [Welche Elemente müssen Sie messen?](#) weiter vorne in diesem Dokument.

Während die ICP-OES Metallkonzentrationen nicht bis in den ppt-Bereich messen kann, was die ICP-MS kann, wird die ICP-OES häufig für Messungen eingesetzt, die früher eher mittels Flammen-AAS durchgeführt wurden.

Hochspezialisierte Applikationen, die die radioaktiven Elemente Np, Pu, Am oder Ra oder andere sehr seltene Aktiniden (Ac, Bk, Cf, Cm, Pa, Po) messen müssen, erfordern ebenfalls die ICP-MS.





### ICP-OES

Die ICP-OES ist für folgende Anforderungen ideal:

- Sie haben eine große Anzahl an Proben (mehr als 1200 Proben pro Tag). In diesem Fall benötigen Sie die Geschwindigkeit der ICP-OES, bei der es weniger als eine Minute dauert, um die Konzentrationen von bis zu 74 Elementen in einer Probe zu messen.
- Sie müssen Proben messen, die einen sehr hohen Gehalt, im Prozentbereich, an gelösten Salzen (TDS) oder an suspendierten Feststoffen enthalten. Ein ICP-Massenspektrometer kann diese Proben messen, aber es ist einfacher, die Messungen routinemäßig mit der ICP-OES durchzuführen.
- Sie messen Proben, die von jedem Element immer mehr als 10 ppb enthalten.



### ICP-MS

Die ICP-MS ist eine bessere Option, wenn Sie folgende Anforderungen haben:

- Analysen für einige Elemente in Konzentrationen unter 10 ppb oder wahrscheinlicher Bedarf für diese Leistung in der Zukunft (beispielsweise wegen regulatorischer Änderungen).
- Fähigkeit, Isotopenverhältnisse messen zu können.
- Möglichkeit, die Elementanalytik mit anderen Methoden wie Flüssigkeits- oder Gaschromatographie für chromatographische Trennungen oder Laserablation (LA) für eine direkte Probenerfassung fester Proben zu kombinieren.

## Messung von weniger als 10 Elementen in hohen Konzentrationen (> 100 ppb) in weniger als 100 Proben pro Tag

Bei der Messung weniger Elemente in Konzentrationen über 100 ppb in einer geringen Anzahl an Proben ist entweder die Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (auch als FAAS, Flammen-AAS oder nur als AAS bezeichnet) oder die Mikrowellenplasma-Atomemissionsspektroskopie (MP-AES) ideal. Die MP-AES kann 70 Elemente messen, während die Flammen-AAS 67 Elemente messen kann. Müssen Sie S, Ce oder Th messen, dann ist die MP-AES die bessere Wahl von den beiden. Es gibt aber auch Elemente, die die beiden Methoden, AAS und MP-AES, nicht messen können.

### Müssen Sie diese Elemente messen?

Enthält die Liste der Elemente, die Sie messen wollen: Cl, I oder das radioaktive Tc oder Pm, dann ist die ICP-OES die beste Wahl, da weder die AAS noch die MP-AES diese Elemente messen können. Bitte beachten Sie, dass die ICP-MS Ihre einzige Möglichkeit ist, wenn Sie diese Elemente in niedrigen Konzentrationen (< 20 ppm Cl oder < 200 ppm I) messen müssen oder wenn die Liste der Elemente, die Sie messen wollen, Br, das radioaktive Np, Pu, Am oder Ra oder eines der Aktinidenelemente (Ac, Bk, Cf, Cm, Pa, Po) enthält. Die höheren Kosten für ein ICP-MS-Gerät bedeuten jedoch häufig, dass sie für die Messung einer kleinen Anzahl an Proben mit mittleren bis hohen Konzentrationen an Elementen, die auch mit der Flammen-AAS, der MP-AES oder der ICP-OES gemessen werden können, nicht zu rechtfertigen sind.

### Der Unterschied zwischen MP-AES, ICP-OES und Flammen-AAS

Das Flammen-Atomabsorptionsspektrometer ist bei der Anschaffung das günstigste Gerät. Mikrowellenplasma-Atomemissionsspektrometer und Flammen-Atomabsorptionsspektrometer haben ähnliche Messzeiten für die Proben, wenn beim Atomabsorptionsspektrometer der [Agilent Fast-Sequential-Modus](#) verwendet wird. Ein ICP-OES-Gerät ist in der Anschaffung teurer, aber es misst die Proben sehr viel schneller als das Flammen-AAS oder das MP-AES. Ein optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma ist die beste Wahl, wenn die Anzahl der Proben oder die Anzahl der Elemente, die gemessen werden müssen, wahrscheinlich steigen wird.

Das Mikrowellenplasma-Atomemissionsspektrometer hat die geringsten Betriebskosten und verwendet keine brennbaren Gase. Es kann unbeaufsichtigt betrieben werden und ist ideal für abgelegene Standorte, wo es mit einem Stickstoffgenerator verwendet werden kann, sodass es nur eine Stromversorgung benötigt (keine Gasversorgung).



### Vorteile der Flammen-AAS

Die Flammen-AAS ist für folgende Labore ideal:

- Sie verwenden regulierte Flammen-AAS-Methoden. Diese gibt es typischerweise in Applikationen der Bereiche Lebensmittel und Umwelt.
- Sie wollen Standard-Methoden verwenden. Da die Flammen-AAS seit langer Zeit genutzt wird, gibt es viele gut dokumentierte Methoden.
- Sie wollen nur wenige Elemente messen, und das nur ein paar Mal in der Woche.



#### Vorteile der MP-AES

Die MP-AES ist in den folgenden Fällen ideal:

- Sie haben eine höhere Anzahl an Proben. Das Gerät kann mit einem automatischen Probengeber unbeaufsichtigt über Nacht arbeiten, um eine große Probencharge zu bearbeiten.
- Sie wollen Ihre Kosten für die Gasversorgung und die Verschleißteile im Vergleich zur Flammen-AAS reduzieren.
- Sie müssen S, Ce oder Th messen.
- Das Labor befindet sich in einer petrochemischen Anlage oder an einem anderen Standort, an dem eine offene Flamme nicht erlaubt ist.
- Die Handhabung von Gasflaschen oder die Nutzung von brennbaren Gasen stellt ein inakzeptables Sicherheitsrisiko dar.



#### Vorteile der ICP-OES

Die ICP-OES ist in den folgenden Fällen ideal:

- Sie wollen regulierte ICP-OES-Methoden verwenden. Diese gibt es sehr häufig in Applikationen der Bereiche Lebensmittel und Umwelt.
- Sie müssen Cl oder I messen.
- Die Anzahl der Proben oder die Anzahl der Elemente, die Sie messen müssen, steigt wahrscheinlich.
- Die Konzentration der Elemente in Ihrer Probe nimmt wahrscheinlich ab, sodass Sie niedrigere Nachweisgrenzen benötigen.
- Sie wollen das Gerät unbeaufsichtigt über Nacht mit einem automatischen Probengeber laufen lassen.

## Messung von wenigen Elementen in relativ niedrigen Konzentrationen (zweistelliger ppb-Bereich bis niedriger ppm-Bereich) in einer kleinen Anzahl an Proben

Für ein Labor, das nur wenige Elemente in relativ niedrigen Konzentrationen (mehr als 10 ppb) in einer kleinen Anzahl an Proben pro Tag misst, gibt es drei Optionen: die Graphitrohrfen-Atomabsorptionsspektroskopie (auch als GFAAS oder Graphitrohrfen-AAS bezeichnet) und die zwei Methoden, die induktiv gekoppeltes Plasma verwenden, also die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) oder die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).

Die Auswahl hängt unter Umständen von den Elementen ab, die Sie messen müssen. Die ICP-MS kann 86 Elemente, die ICP-OES kann 74 Elemente und die GFAAS kann 48 Elemente messen. Die gängigen Elemente, die die GFAAS nicht messen kann, sind Br, C, Ce, Cl, F, Gd, Hf, Ho, I, La, Lu, Nb, Nd, Os, Pr, Re, S, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U, W, Y und Zr. In ähnlicher Weise kann die ICP-OES die Elemente C, F, Cl, Br oder I nicht messen, sodass Sie die ICP-MS benötigen, wenn eines dieser Elemente gemessen werden soll. Selbst in der ICP-MS ist die Nachweisgrenze für C schlecht und F erfordert einen speziellen ICP-QQQ-Ansatz. Der Abschnitt [Welche Elemente müssen Sie messen?](#) weiter oben in diesem Dokument gibt Details zu den Elementen, die jede Methode messen kann.

Die GFAAS hat die niedrigsten Anschaffungs- und Betriebskosten der drei Methoden, aber die GFAAS misst jedes Element separat, wobei jede Einzelelementmessung ungefähr 2 oder 3 Minuten dauert, je nach gemessenem Element. Dies bedeutet, dass die Messung von fünf Elementen mit drei Replikaten jeder Probe mittels GFAAS ungefähr 30 bis 40 Minuten pro Probe (5 Elemente x 3 Replikate (= Anzahl der Messungen) x 2 Minuten pro Replikat) dauern wird. Ein GFAAS-Gerät kann daher ungefähr 240 Dreifachmessungen in 24 Stunden durchführen. Dies kann 1 Element in 240 Proben sein oder es können 4 Elemente in 60 Proben oder 10 Elemente in 24 Proben sein.

Ein ICP-MS-Gerät ist in der Anschaffung und im Betrieb teurer, aber es bietet schnelle Multielementanalysen, einen größeren linearen dynamischen Bereich und weniger Interferenzen. Ein ICP-MS-Gerät misst alle Elemente in Datenerfassungsdauer von 2 bis 3 Minuten für jede Probe, sodass es sehr viel schneller als die Graphitrohrtechnik ist. Steigt die Anzahl der Proben und/oder die Anzahl der Elemente, die Sie messen wollen, wahrscheinlich in Zukunft oder nehmen die Konzentrationen, die Sie messen wollen, wahrscheinlich in Zukunft ab (beispielsweise wegen regulatorischer Änderungen), dann ist die ICP-MS die beste Option.



Im Vergleich der beiden Methoden mit induktiv gekoppeltem Plasma kostet ein ICP-OES-Gerät weniger als ein ICP-MS. Das ICP-OES-System hat auch die schnellste Messzeit pro Probe und kann zahlreiche Elemente in bis zu 2500 Proben pro Tag messen. Die ICP-OES ist eine gute Wahl, wenn Ihr Probenaufkommen in Zukunft wahrscheinlich stark steigen wird, oder wenn die Anzahl der Elemente steigen wird, aber die Konzentrationen, die Sie messen müssen, nicht geringer werden. Die ICP-OES kann nicht in einem so niedrigen Konzentrationsniveau wie dem Sub-ppb-Bereich messen, wie dies GFAAS und ICP-MS können.

Sowohl die GFAAS als auch die ICP-MS erfordern für den Betrieb ein gewisses Maß an Wissen und Qualifikationen, obwohl regulierte Standard-Methoden automatisiert werden können. Ein ICP-OES-System ist einfacher zu bedienen. Alle Methoden können unbeaufsichtigt durchgeführt werden, sodass Sie einen automatischen Probengeber beladen und das Gerät die Analysen durchführen lassen können. Ein QS/QK-Labor, das die gleichen Elemente in einigen wenigen Proben pro Tag messen muss, wählt häufig die GFAAS. Will das Labor aber expandieren oder muss es sicherstellen, dass es künftig ein höheres Probenaufkommen bearbeiten kann, kann eine der Methoden mit induktiv gekoppeltem Plasma die für das Wachstum erforderliche zusätzliche Elementabdeckung und den höheren Probendurchsatz bieten.



#### Vorteile der Graphitrohrtechnik

Die GFAAS ist für folgende Anforderungen ideal:

- Sie müssen Quantifizierungen im Spurenbereich durchführen, bei denen ungefähr 240 Messungen pro Tag für Elemente und Proben anfallen (z. B. vier Elemente in 60 Proben). Die Berechnung geht von drei Replikaten pro Messung aus.
- Sie müssen nur wenige Elemente messen.
- Sie haben sehr kleine Probenvolumina.
- Sie kennen grob den Konzentrationsbereich der Analyten und wissen, dass die Konzentration von Probe zu Probe nicht stark variiert.
- Sie haben ein kleines Budget und wollen sowohl den Gerätepreis als auch die Betriebskosten möglichst gering halten.



#### Vorteile der ICP-MS

Die ICP-MS ist für folgende Anwendungen ideal:

- Sie müssen mehrere Elemente in Konzentrationen unter 10 ppb analysieren oder Sie benötigen wahrscheinlich diese Leistung in der Zukunft (beispielsweise wegen regulatorischer Änderungen).
- Sie benötigen eine Kombination aus niedrigen Nachweisgrenzen, Multielementanalysen und hohem Probendurchsatz.
- Bei den Elementen, die Sie analysieren, sind Elemente enthalten, die nur mittels ICP-MS gemessen werden können (wie Br oder I).
- Sie müssen die Elementanalytik mit anderen Methoden wie Flüssigkeits- oder Gaschromatographie für chromatographische Trennungen oder Laserablation (LA) für eine direkte Probenerfassung fester Proben kombinieren.



#### Vorteile der ICP-OES

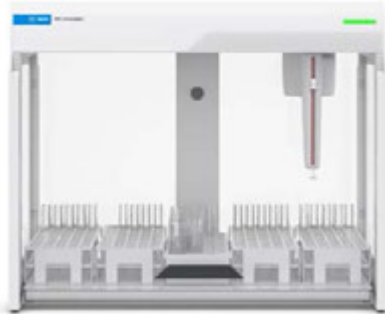
Die ICP-OES ist für folgende Anforderungen ideal:

- Sie werden immer alle Analyten im hohen ppb-Bereich oder in höheren Konzentrationen messen.
- Sie haben unter Umständen in Zukunft eine große Steigerung der Anzahl an Proben (mehr als 1200 Proben pro Tag). In diesem Fall benötigen Sie die Geschwindigkeit der ICP-OES, bei der es weniger als eine Minute dauert, um die Konzentrationen von bis zu 74 Elementen in einer Probe zu messen.
- Sie müssen Proben messen, die einen sehr hohen Gehalt, im Prozentbereich, an gelösten Salzen (TDS) oder an suspendierten Feststoffen enthalten. Ein ICP-Massenspektrometer kann diese Proben messen, aber es ist einfacher, die Messungen routinemäßig mit der ICP-OES durchzuführen.

# Weitere eventuell benötigte Komponenten

## Weitere eventuell benötigte Komponenten

Neben dem Gerät benötigen Sie unter Umständen Zubehör, das die Produktivität oder die Empfindlichkeit verbessert. Es gibt auch Zubehör, das die Messung spezieller Probentypen oder spezieller Elemente unterstützt.



### Automatische Probengeber

Ein automatischer Probengeber sorgt dafür, dass das Gerät unbeaufsichtigt eine Probencharge misst. Die Sonde des automatischen Probengebers saugt nacheinander aus jedem Röhrchen eine Probe an; dazwischen wird gespült. Ein automatischer Probengeber wird empfohlen, wenn Sie Probenchargen haben, die mehr als 100 Proben umfassen, oder wenn das Laborpersonal mehrere Geräte betreuen muss.



### Probenaufgabesystem

Das Agilent Probenaufgabesystem (SIPS), ein Zubehör für die Flammen-AAS, automatisiert die Herstellung von Standards, die Verdünnung von Proben und die Zugabe anderer Lösungen wie beispielsweise von Modifiern und internen Standards zu jeder Probe. Ein SIPS ist ideal, wenn Sie die manuellen Probenvorbereitungsaufgaben, die Zeit verbrauchen und Fehler generieren, reduzieren wollen.



### Schaltventile

Schaltventile erhöhen die Produktivität und reduzieren den Gasverbrauch bei ICP-OES- oder ICP-MS-Geräten. Die Ventile funktionieren so, dass sie die nächste Probe in das Ventil laden, während das Gerät die vorherige Probe misst. Ein Schaltventil wird empfohlen, wenn Sie regelmäßig eine große Anzahl an Proben messen. Ein Ventil macht sich schnell bezahlt, da es die verbrauchte Argonmenge reduziert.



### Hydriderzeugung

Ein Zubehör zur Hydriderzeugung kann bei den meisten Elementspektroskopiemethoden verwendet werden, um Quecksilber und hydridbildende Elemente (wie As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn und Te) im ppb-Bereich zu messen. Dieses Zubehör steuert die zur Bildung von Hydriden erforderliche chemische Reaktion.

Bei Agilent ICP-OES- und MP-AES-Geräten können Sie ein Multimode Sample Introduction System (MSIS) verwenden, um schnell zwischen Kaltdampferzeugungsmodus und Standard-Zerstäubermodus hin und her zu schalten, ohne an der Hardware etwas ändern zu müssen.



### Zerstäuber mit Temperaturregelung

Eine Zerstäuber mit Temperaturregelung, wie die Agilent IsoMist-Zerstäuber, wird für die Messung viskoser Ölproben empfohlen oder wenn die Proben leichtflüchtige organische Lösemittel enthalten. Es sei darauf hingewiesen, dass alle ICP-MS- und ICP-QQQ-Geräte standardmäßig mit einer Zerstäuber mit Temperaturregelung ausgestattet sind.



### Ultraschall-Zerstäuber

Ein Ultraschall-Zerstäuber (wie der hier abgebildete von [CETAC Technologies](#)) wird bei einem ICP-OES-Gerät verwendet, um die Empfindlichkeit und die Stabilität der Messungen für Umweltsamplungen zu verbessern.

# Agilent Geräte für die Elementspektroskopie

## Der Wert des Wissens

Agilent hat ein innovatives Elementspektroskopie-Portfolio geschaffen, das Geräte, Verbrauchsmaterialien, Standards, Services, Software und mehr umfasst, um Ihrem Labor zuverlässige Antworten zur richtigen Zeit zu liefern. Unser Portfolio an Geräten umfasst:



Flammen- und GFAAS



MP-AES



ICP-OES



ICP-MS



ICP-QQQ

Weitere Informationen:

**[www.agilent.com/chem/atomic](http://www.agilent.com/chem/atomic)**

Online-Store:

**[www.agilent.com/chem/store](http://www.agilent.com/chem/store)**

Antworten auf technische Fragen und Zugriff  
auf Ressourcen finden Sie in der Agilent Community:

**[community.agilent.com](http://community.agilent.com)**

Deutschland

**0800-603 1000**

**[CustomerCare\\_Germany@agilent.com](mailto:CustomerCare_Germany@agilent.com)**

Europa

**[info\\_agilent@agilent.com](mailto:info_agilent@agilent.com)**

Asien und Pazifik

**[inquiry\\_lsca@agilent.com](mailto:inquiry_lsca@agilent.com)**

DE44444.6577546296

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2021  
Veröffentlicht in den USA, 01. November 2021  
5994-4048DEE

