

Abhängigkeit des Meßsignals von der Säurekonzentration der Probe bei der ICP-Emissionsspektralanalyse

P. Schramel* und J. Ovcár-Pavlu

Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, Physikalisch-Technische Abteilung, D-8042 Neuherberg

Dependence of the Signal from a Plasma Excitation Source on Various Acid Concentrations of the Sample Solution

Summary. Similar to AAS in flames, one of the most important factors in ICP-spectroscopy is the production of a suitable aerosol from the sample solution. The aim of this paper was, to investigate the influences of different acids and their different concentrations to the measured signal, by the example of Cu determination. A pneumatic and an ultrasonic nebulizer were applied. Sometimes strong differences as a function of the density of the solution could be observed.

Zusammenfassung. Ähnlich wie bei der Atomabsorptionsspektroskopie in der Flamme, ist auch bei der ICP-Emissionsspektralanalyse die Aerosolbildung aus der Probelösung ein sehr wichtiger Faktor, speziell für die Empfindlichkeit. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, am Beispiel der Cu-Bestimmung unter Verwendung eines pneumatischen- und eines Ultraschall-Zerstäubers den Einfluß verschiedener Säuren und verschiedener Säurekonzentrationen auf das Meßsignal bzw. auf die Steigung der Eichkurve zu untersuchen. Dabei konnten in Abhängigkeit von der Dichte der Lösung z.T. erhebliche Unterschiede festgestellt werden.

Key words: Spektrometrie, ICP; Abhängigkeit des Meßsignals von der Säurekonzentration, Cu-Bestimmung.

zur Bestimmung von Spurenelementen in biologischen Materialien. Sehr niedrige Nachweisgrenzen und die Möglichkeit der simultanen Bestimmung von vielen Elementen machen sie heute zu einem ernsthaften Konkurrenzverfahren zur Neutronenaktivierungsanalyse. Die hohe Anregungstemperatur der Probe im Plasma von ca. 8000° K vermeidet dabei auch die von der Atomabsorptionsspektroskopie her hinlänglich bekannten und unerwünschten chemischen Matrixeinflüsse, da bei dieser hohen Temperatur praktisch keine chemischen Verbindungen mehr vorliegen. Allerdings sind die entstehenden Spektren aufgrund der hohen Anregungsenergie sehr linienreich, so daß durch Überlagerungen von Linien verschiedener Elemente, trotz sehr hoch auflösender Monochromatoren physikalische Interferenzen auftreten können, die aber in den meisten Fällen durch eine Kontrollmessung auf einer anderen, ungestörten Linie ausgeschaltet werden können.

Ähnlich wie bei der AAS in der Flamme ist auch bei der ICP-OES ein sehr wichtiger Faktor die Aerosolbildung aus der Probelösung. Zwei Verfahren dafür stehen z.Z. zur Auswahl, nämlich der pneumatische Zerstäuber sowie der Ultraschallzerstäuber.

Ziel dieser Arbeit war es, am Beispiel der Cu-Bestimmung den Einfluß verschiedener Säuren und verschiedener Säurekonzentrationen auf das Meßsignal zu untersuchen. Daneben werden die in der Praxis erreichbaren Nachweisgrenzen sowie typische Analysefehler für dieses Element aufgezeigt.

Methodik

Zu den empfindlichsten und nachweisstärksten Methoden der modernen analytischen Chemie zählen die Verfahren der optischen Atomspektrometrie. Dazu gehören vor allem die AAS und die optische Emissionsspektrometrie. Bei diesen Verfahren muß die

Einleitung

Die IPC-(Inductively Coupled Plasma) Emissionsspektralanalyse (ICP-OES) eignet sich u.a. besonders gut

* Korrespondenz-Anschrift

Probe in atomaren Dampf überführt werden. Je vollständiger dies geschieht, um so höher ist die Empfindlichkeit und um so geringer die Gefahr chemischer Interferenzen, d.h. Störungen des Meßsignals z.B. aufgrund von Molekülabsorption oder Lichtstreuung. Die in der AAS benutzten Verfahren sind hinlänglich bekannt. Der dort nutzbare Temperaturbereich in der Flamme oder im Graphitofen reicht bis maximal 3000° C. In diesem Bereich liegen die Atome, nach der Boltzmann-Verteilung, im überwiegenden Teil im Grundzustand vor, so daß die Absorption vom Grundzustand aus gemessen wird. Die Beschränkung auf diesen relativ niedrigen Temperaturbereich bringt jedoch analytische Probleme, da die Atomisierung meist unvollständig ist und in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung schwankt.

Bei der ICP-OES wird das Probenmaterial nach der Zerstäubung in den heißen Kern eines Plasmas injiziert. Dieses Plasma ist einer chemischen Flamme sehr ähnlich. Es handelt sich um ein in konzentrischen Quarzröhren brennendes, sehr heißes Argonplasma, dem die Energie auf elektrischem Weg von einem Hochfrequenzgenerator über eine Induktionsspule zugeführt wird. Das auf verschiedene Weise gewonnene Aerosol passiert einen Tunnel, der von einem ringförmigen Plasma hoher Temperatur (ca. 10 000° K) umgeben ist. Während der Verweildauer der Probenpartikel im heißen Plasma werden diese atomisiert und angeregt, so daß sie durch ihre Strahlenemission quantitativ und qualitativ nachgewiesen werden können. Der Grad der Atomisierung, auch von suspendierten Partikeln, ist durch die hohe Temperatur und die relativ lange Verweilzeit im Plasma größer und die Bildung von Oxiden wegen der Edelgasatmosphäre geringer als bei anderen Anregungsverfahren. Dadurch lassen sich aber auch schwer anregbare Elemente wie z.B. Bor und Phosphor nachweisen und bestimmen.

Wie bereits erwähnt, ist aber die hohe Temperatur auch die Ursache für den Linienreichtum der ICP-Spektren. Außer den Linien der neutralen Atome lassen sich auch die Linien der Ionen für die Analyse ausnützen. Dies erfordert natürlich ein leistungsfähiges Spektrometer mit hoher spektraler Auflösung.

Experimentelles

Die Messungen wurden an einem ICP-Gerät der Fa. Instruments S.A. der Type JY 38 (Sequenzspektrometer) durchgeführt.

Die maximale Leistung des Hochfrequenzgenerators beträgt 1,5 kW bei einer Frequenz von 27,12 MHz. Der Spektrometerteil besteht aus einer Czerny-Turner-Anordnung mit 1 m Brennweite. Das spektrale Auflösungsvermögen beträgt 0,02 nm.

Als Zerstäuber wurde einerseits ein pneumatischer Zerstäuber (Mod. Meinhard) und andererseits ein Ultraschallzerstäuber (Mod. UNPS-1, Plasma Therm. Inc.) verwendet. Der Ultraschallzerstäuber

arbeitet mit einer maximalen Leistung von 55 W bei einer Frequenz von ca. 1 MHz.

In allen Fällen wurde die Emission von Cu auf der Linie von 324,75 nm gemessen. Die Auswertung erfolgte manuell über eine Integrationseinheit mit angeschlossenem Schreiber. Die Untergrundbestimmung wurde links und rechts vom Maximum im Abstand von 0,04 nm durchgeführt.

Für den pneumatischen Zerstäuber wurden Standardlösungen von 1–5 ppm Cu in H₂O, HNO₃, H₂SO₄, einem Gemisch von HNO₃ und Chlorsäure/Perchlorsäure, wie sie bei der Veraschungsapparatur nach Tölg u. Knapp [2] verwendet wird, und in HCl angesetzt.

In den gleichen Matrices wurden für den Ultraschallzerstäuber die Standardlösungen in einem Bereich von 100–500 ppb vorbereitet.

Ergebnisse

Die Abb. 1–4 zeigen die Resultate der verschiedenen Messungen unter jeweils gleichen Betriebsbedingungen für den pneumatischen Zerstäuber, die Abb. 5–7 die für den Ultraschallzerstäuber gewonnenen Eichkurven. Die relativen Standardabweichungen bei jeweils 7 Integrationen über eine Zeitdauer von 10 s betragen für den pneumatischen Zerstäuber im Schnitt ca. 0,5–1 %, für den Ultraschallzerstäuber ca. 1–2 %. Die unter praktischen Bedingungen ermittelten Nachweisgrenzen liegen dabei für den pneumatischen Zerstäuber bei ca. 10 ppb und für den Ultraschallzerstäuber bei ca. 1 ppb.

Diskussion

In einer Arbeit von Greenfield u.a. [1] wurde der Einfluß von verschiedenen Säurekonzentrationen auf die Bestimmung von verschiedenen Elementen untersucht. Die hier vorliegenden Ergebnisse bestätigen diese teilweise sehr starke Abhängigkeit der Steigung der Eichkurve (und damit auch der Empfindlichkeit) von der Säurekonzentration, was auf Dichte und Viskositätsunterschiede der verschiedenen Eichlösungen zurückzuführen ist.

Für den Flüssigkeitsstrom durch die Capillare eines pneumatischen Zerstäubers gilt das Poiseuillesche Gesetz

$$Q = \frac{\pi R^4 P}{8 \eta L}$$

mit

Q = Durchflußmenge der Flüssigkeit

R = Radius der Capillare

P = Druckdifferenz

η = Viskosität

L = Länge der Capillare

Der Flüssigkeitsstrom und vor allem die entstehende Tröpfchengröße sind die wesentlichen Faktoren für die Empfindlichkeit (d.h. die Steigung der Eichkurve).

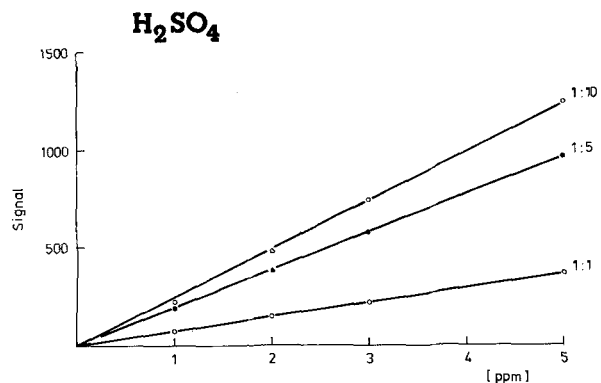
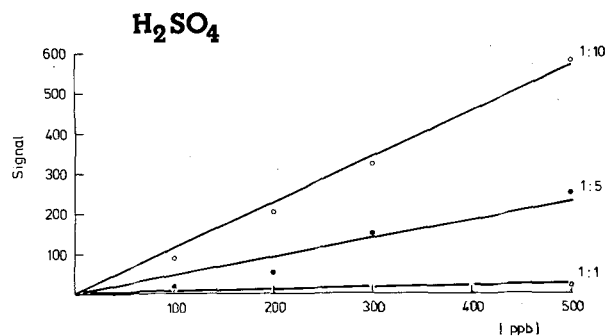
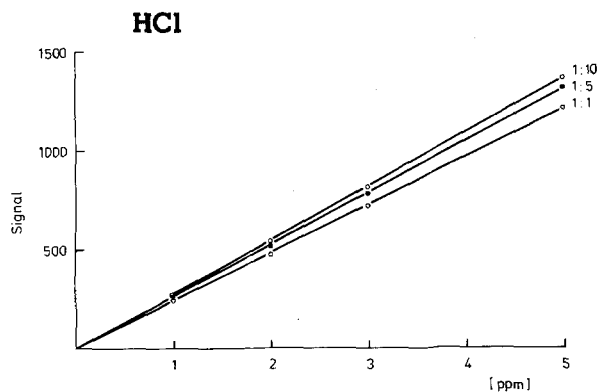
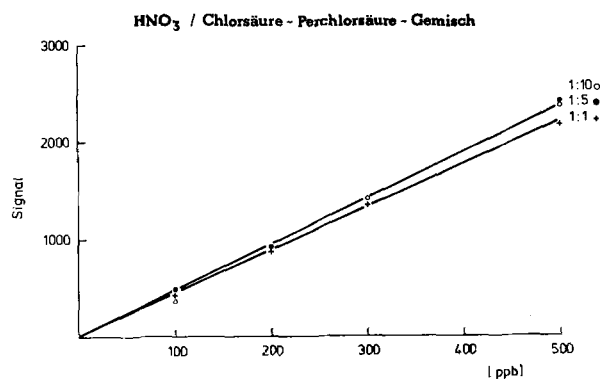
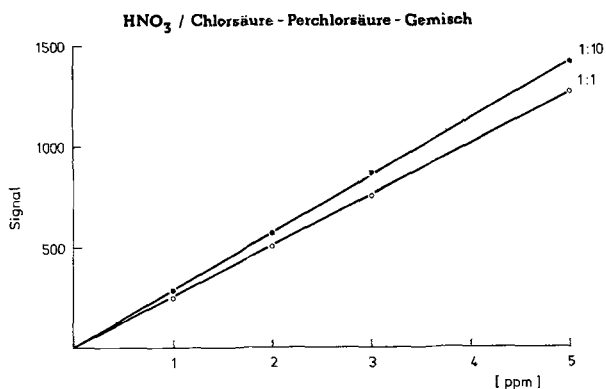
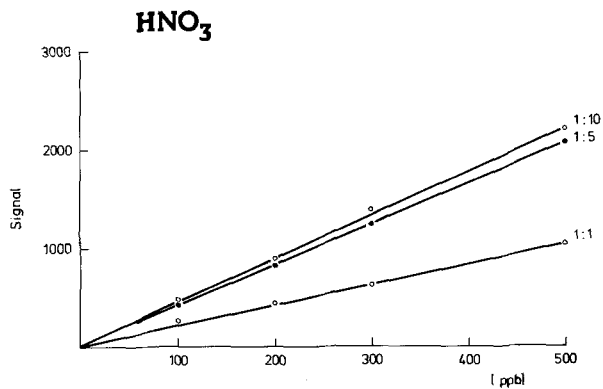
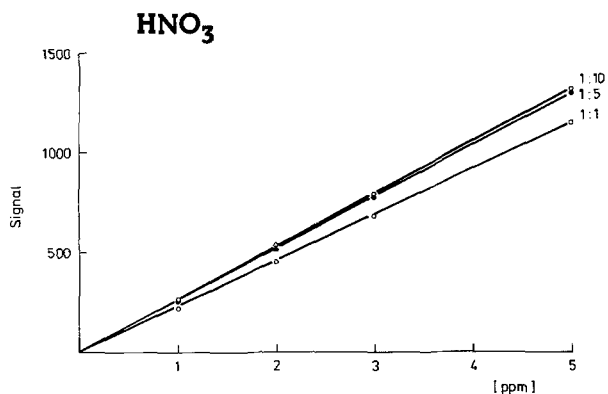


Abb. 1–4. Abhängigkeit des Meßsignals von Cu von verschiedenen Säuren und deren Konzentration beim pneumatischen Zerstäuber

Abb. 5–7. Abhängigkeit des Meßsignals von Cu von verschiedenen Säuren und deren Konzentration beim Ultraschallzerstäuber

Es ist bekannt, daß die Tröpfchengröße von der Dichte, Oberflächenspannung und Viskosität der Lösung abhängig ist. Nach Nukiyama u. Tanasawa [4] ergibt sich folgende empirische Formel für die Teilchengröße

$$d_o = \frac{585}{v} \left(\frac{\sigma}{\rho} \right)^{1/2} + 597 \left[\frac{n}{(\sigma \rho)^{1/2}} \right] 0,45 \left(1000 \frac{\rho_{\text{liq}}}{\rho_{\text{gas}}} \right)$$

mit

d_o = Mittelwert des Tröpfchendurchmessers

v = Gasgeschwindigkeit

σ = Oberflächenspannung

ρ = Dichte der Flüssigkeit

n = Viskosität der Flüssigkeit

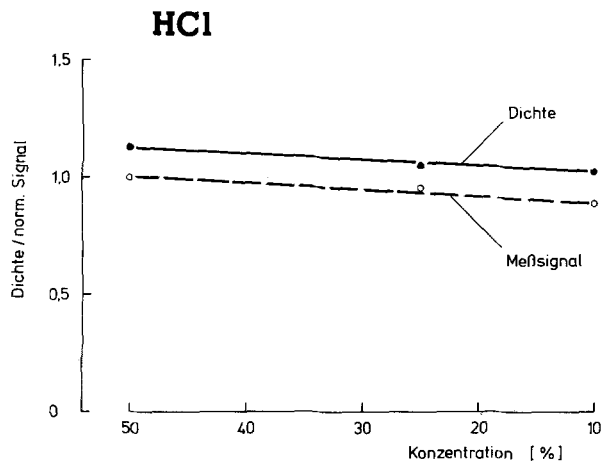


Abb. 8. Abhängigkeit des Meßsignals von der Dichte (invers)

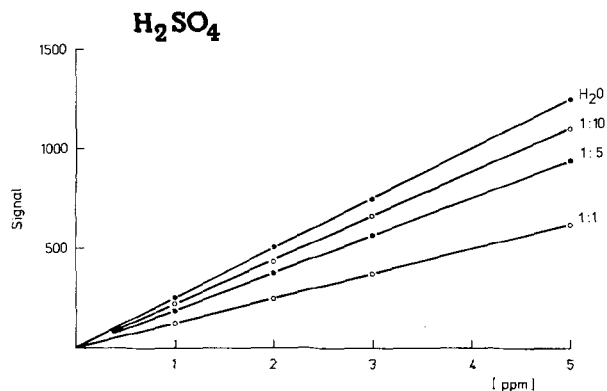


Abb. 9. Abhängigkeit des Meßsignals von Cu beim pneumatischen Zerstäuber unter Verwendung einer peristaltischen Pumpe

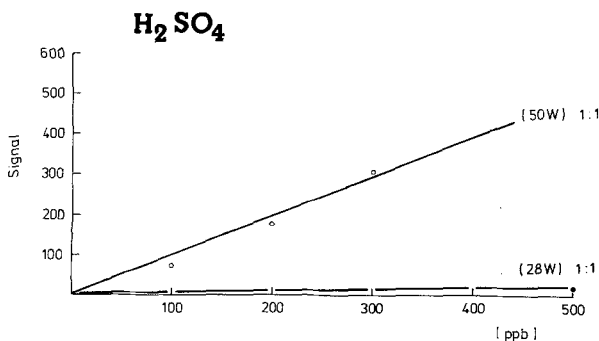


Abb. 10. Abhängigkeit des Meßsignals von der Ultraschallzerstäuberleistung

Beide Gleichungen beinhalten eine starke Abhängigkeit von der Dichte und von der Viskosität der Lösungen, so daß die gemessenen Unterschiede in der Steigung der Eichgraden damit auch erklärbar sind.

Abbildung 8 zeigt am Beispiel der HCl-Eichlösungen den Abfall des Meßsignals bei steigender Säurekonzentration und dazu aufgetragen die Veränderung der Dichte ($1/\rho$). Die Viskositätsänderung wurde dabei nicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse können verbessert werden, wenn man dem normalerweise frei ansaugenden pneumatischen Zerstäuber eine definierte Probenmenge mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe aufzwingt. Allerdings bleiben auch dann noch die Einflüsse der verschiedenen Tröpfchengrößen bestehen (Abb. 9).

Für den Ultraschallzerstäuber, dem immer eine peristaltische Pumpe zur konstanten Probenzufuhr vorgeschaltet ist, gilt für die Tröpfchengröße nach Robin [3] folgende Formel:

$$d_0 = 0,34 \cdot \frac{(8 \pi \sigma)^{1/3}}{\rho \cdot f^2}$$

mit

σ = Oberflächenspannung

ρ = Dichte

f = Frequenz der Ultraschallzerstäuber

Auch daraus ist wieder eine erhebliche Abhängigkeit von der Dichte und von der Oberflächenspannung zu ersehen. Dazu kommt noch, daß alle in den Abb. 5–7 gezeigten Ergebnisse bei konstanter Ultraschalleistung gemessen wurden. Wiederum am Beispiel der H_2SO_4 -Eichkurve (Abb. 10) kann man ersehen, daß man durch entsprechende Steigerung der Leistung des Ultraschallzerstäubers das Signal wieder erhöhen und somit die Eichkurve steiler machen kann.

Die hier aufgezeigten Meßergebnisse am Beispiel von Cu zeigen deutlich, daß es in der ICP-OES unbedingt erforderlich ist, Standardlösungen und Probelösungen immer in der gleichen Säurekonzentration, bzw. unter gleichen Dichte- und Viskositätseigenschaften zu messen. Ist dies nicht möglich, kann der einzige Ausweg nur in der Standardadditionsmethode mit genauer Untergrundbestimmung liegen.

Literatur

1. Greenfield, S., McGeachin, H. Mcd., Chambers, F. A.: ICP Inf. Newsl. **4**, 117 (1977)
2. Gstrein, H., Knapp, G., Kaiser, G., Tölg, G., Schreiber, B.: (in Vorbereitung)
3. Robin, J.: ICP Inf. Newsl. **6**, 249 (1977)
4. Zitiert in [1]

Eingegangen am 8. Mai 1979