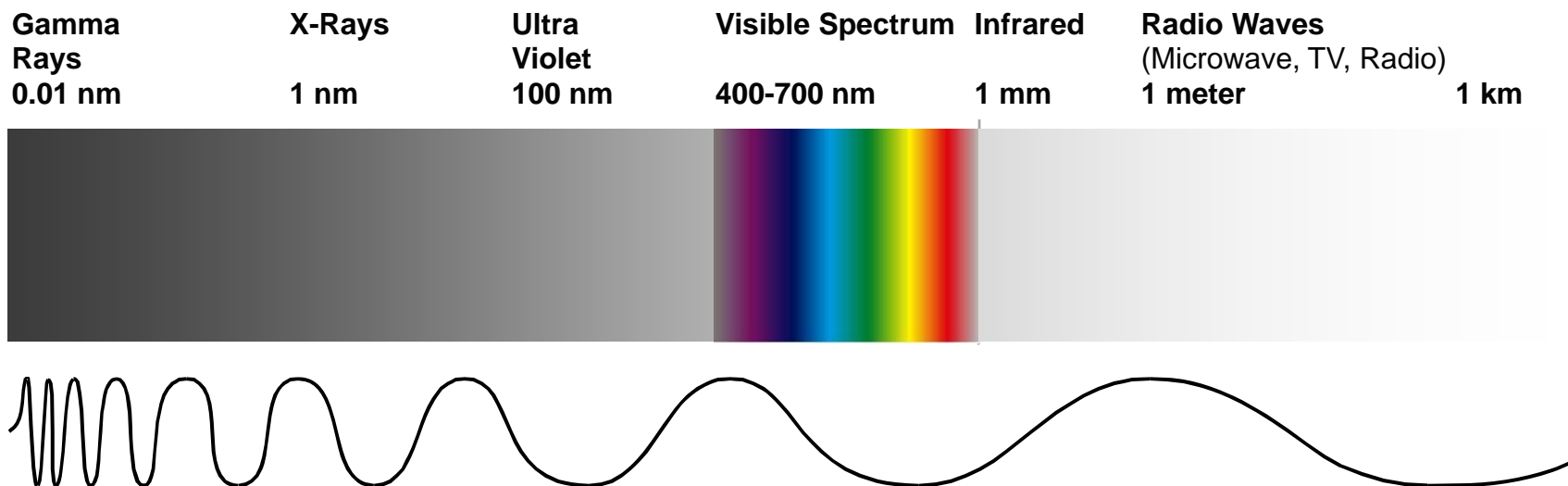


ICP-AES (ICP-OES)

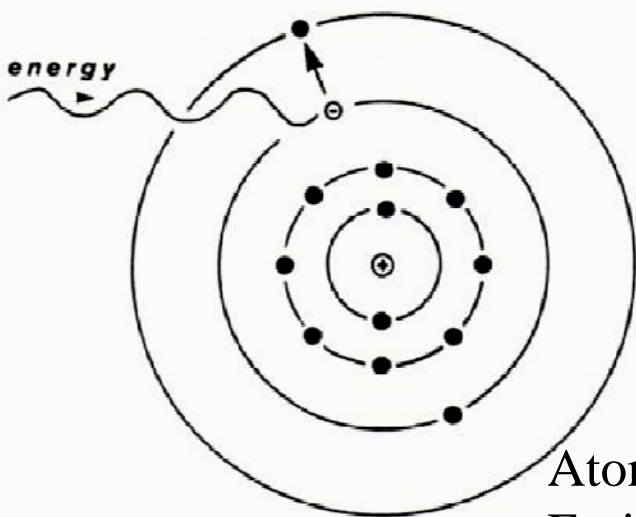
Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry



Funktionsprinzip

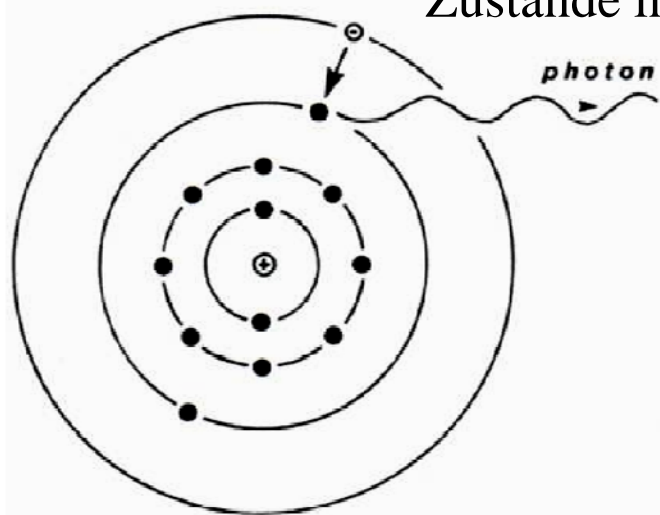
- 1964 erstmals als Methode von Greenfield publiziert
- Aussendung charakteristischer Strahlungsenergie durch angeregte Elemente (Atome / Ionen)
- Eine Spektrallinie entspricht der Differenz zweier Energiezustände eines Elektrons in der Außenschale eines Atoms oder Ions.
- Anregung der Elemente durch Argonplasma (5000-10000 K)
- Zerlegung der ausgesandten Strahlung mit Hilfe eines Gitters oder Prismas
- Messung der Intensität elementspezifischer Wellenlängen
- Die Emissions-Intensität eines Elementes ist eine Funktion des Elementgehaltes in der zugeführten Probe.

Absorption



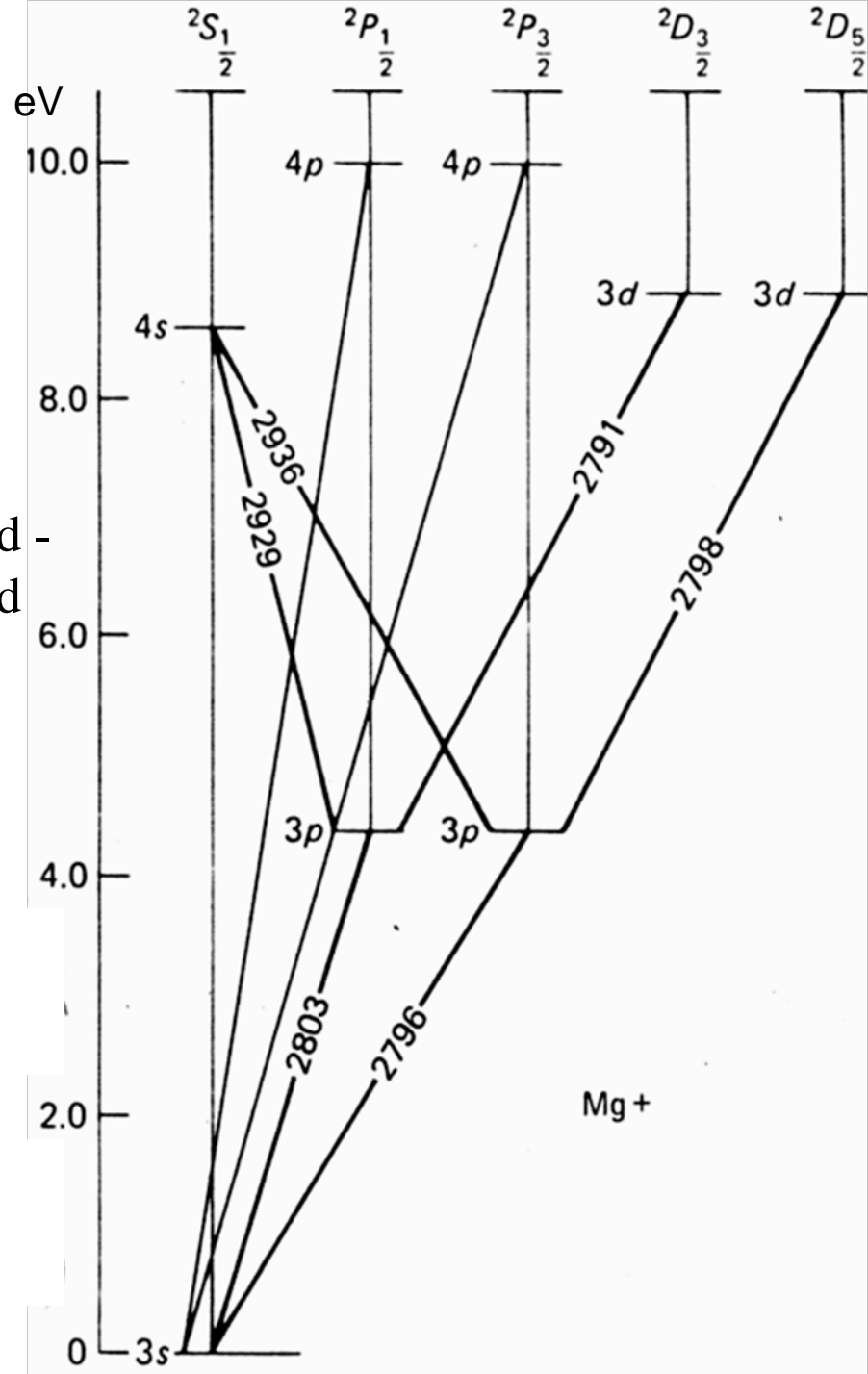
Excitation

Emission

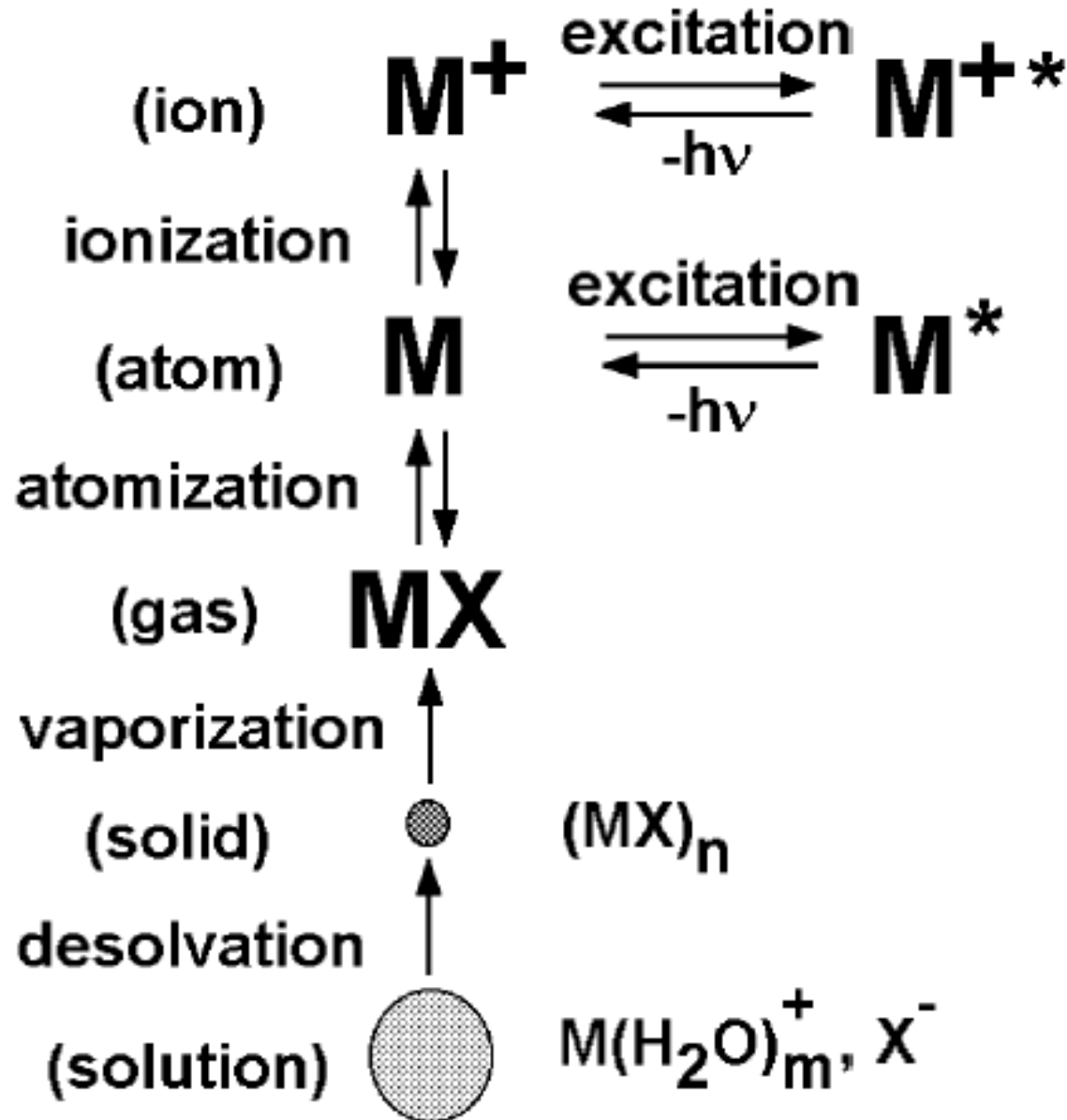


Reversion to Ground State

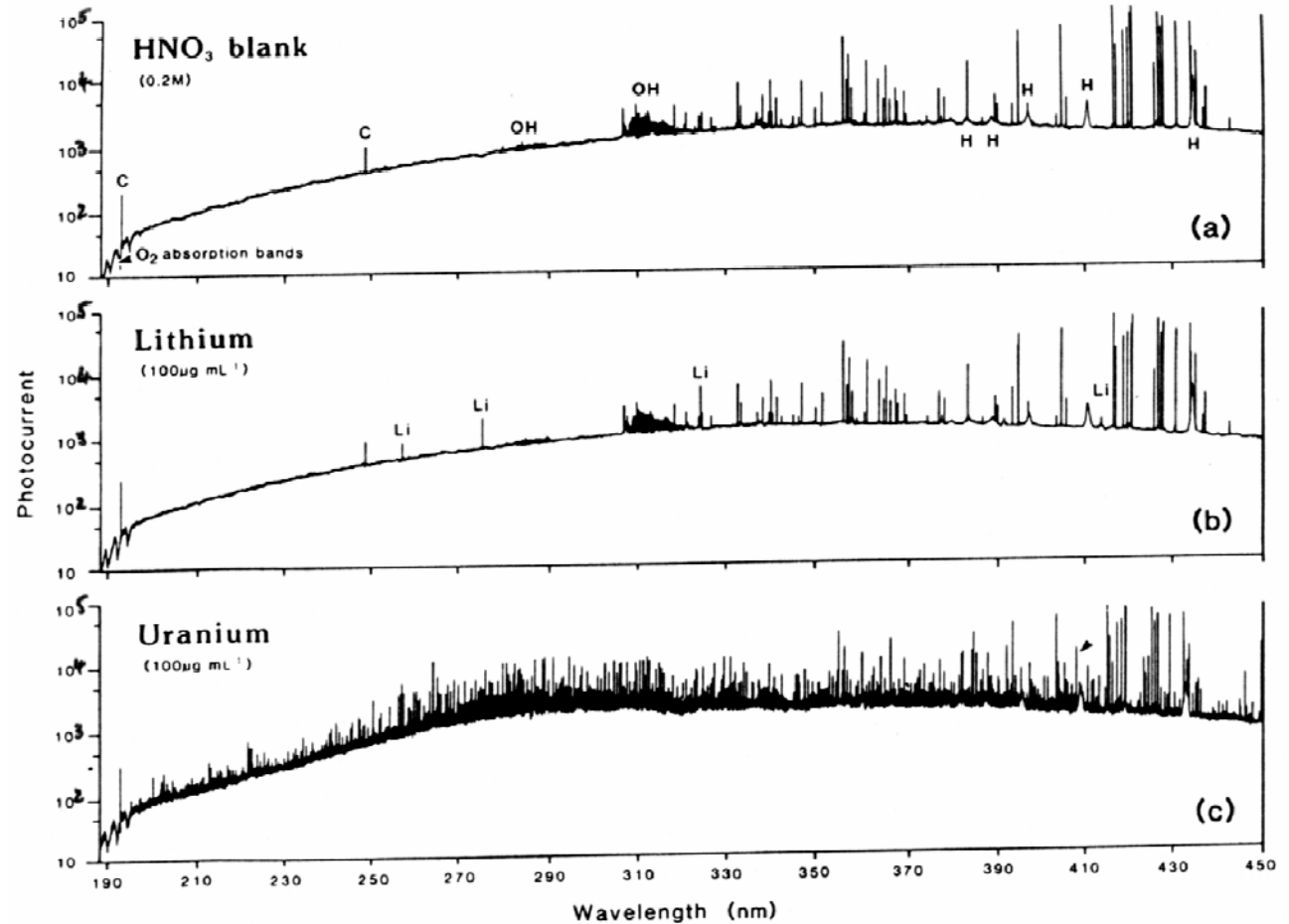
Atom-Absorption und Emission von Mg und Diagramm der möglichen energetischen Zustände in eV



Vom Lösungsaerosol zum angeregten Atom oder Ion – Prozesse im Plasma



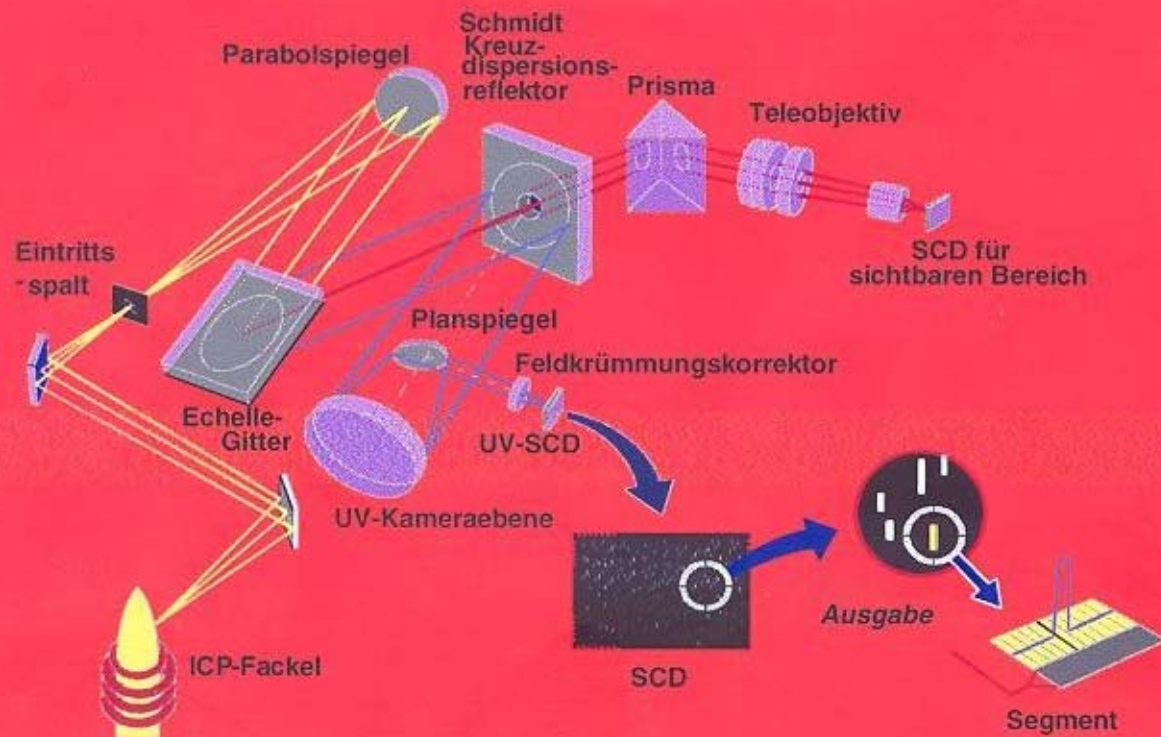
Je höher die Ordnungszahl, umso mehr energetische Übergänge sind möglich und umso mehr Emissionslinien entstehen bei Energiezufuhr

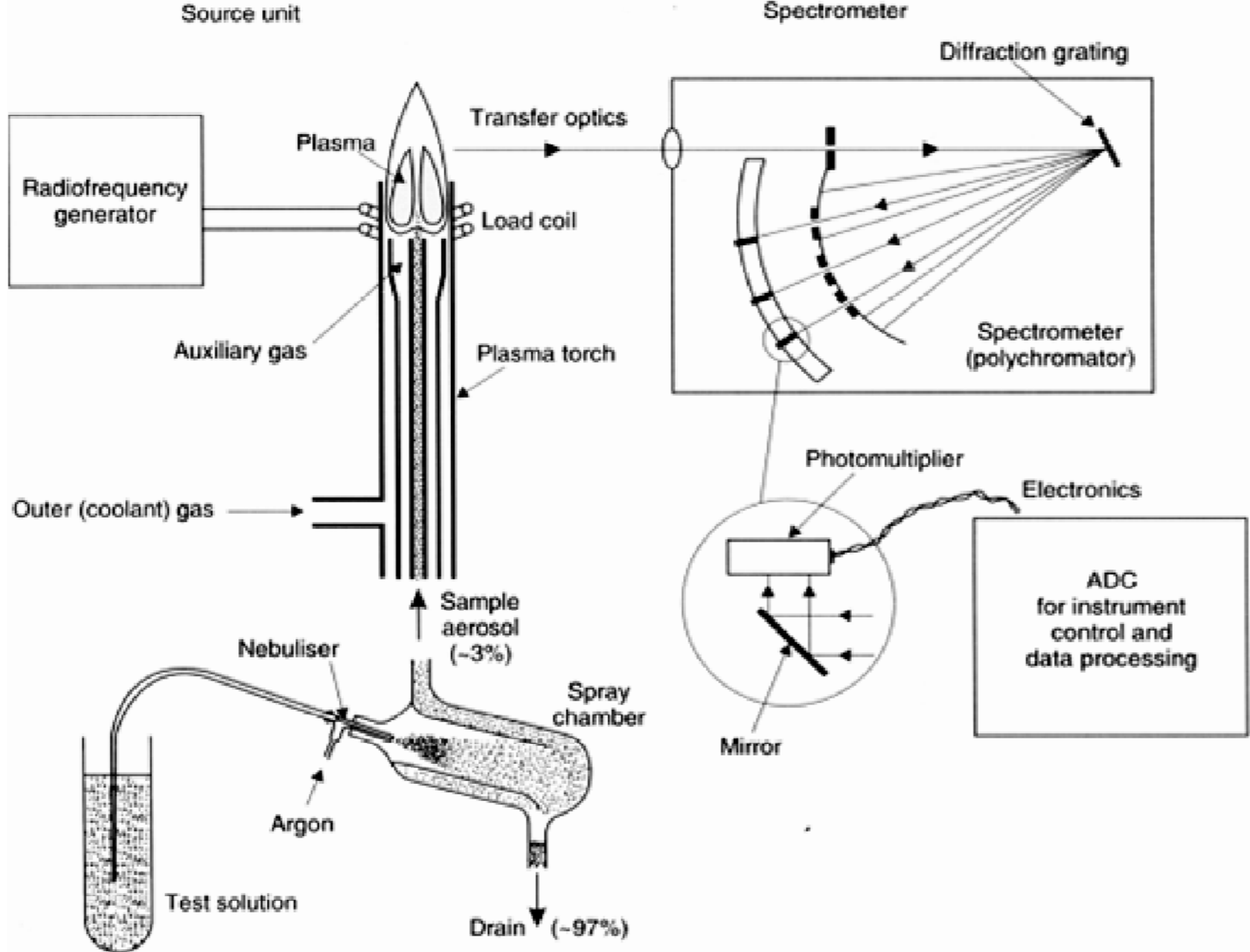


Jarvis u. Jarvis (1991): J. Geochem. Expl. 44, 139-200

Fig. 2. Comparison of ^{ICP-}emission spectra for simple and complex elements. The spectrum of dilute nitric acid (top) is compared with those for $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ Li (middle) and U (bottom) in dilute HNO_3 matrices. Emission lines visible in the blank spectrum are predominantly Ar I lines, plus the two main C I atomic lines at 193.090 and 247.856 nm, two major OH molecular band emissions between 281.0–288.2 nm and 306.0–324.5 nm, and the Balmer series of broad H lines. Irregular backgrounds below 200 nm are caused by O_2 absorption bands in the unpurged spectrometer. The simple Li spectrum is nearly identical to the blank with the addition of only five major Li atomic lines at 256.231, 274.118, 323.263, 413.256 and 413.262 nm. The complex U spectrum contains in excess of 1,000 prominent emission lines, making the selection of interference-free wavelengths very difficult. Emission intensities are expressed as arbitrary photocurrent units, covering four orders of magnitude (based on Winge et al., 1985).

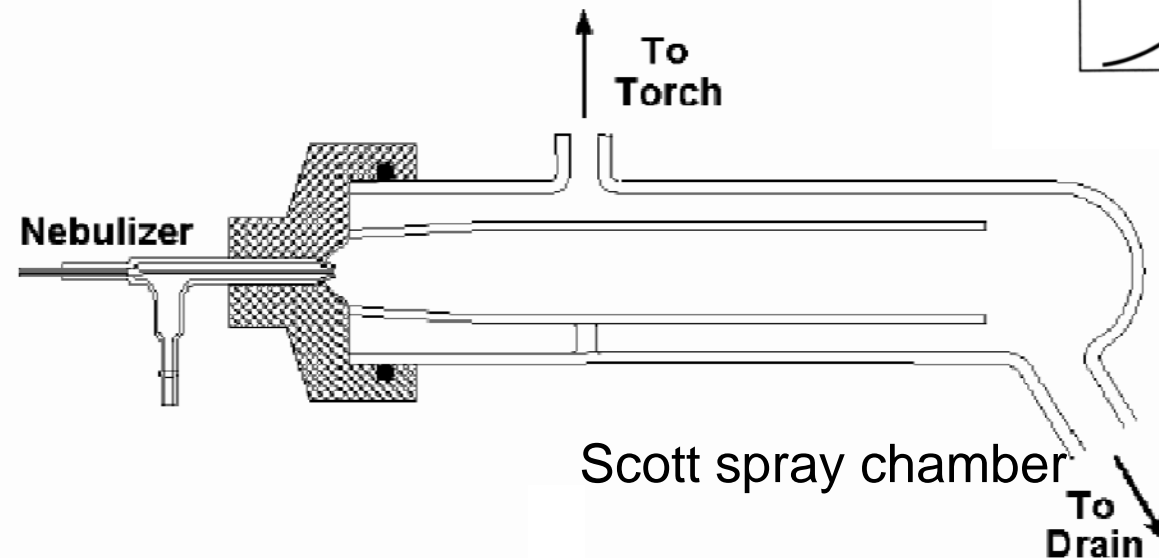
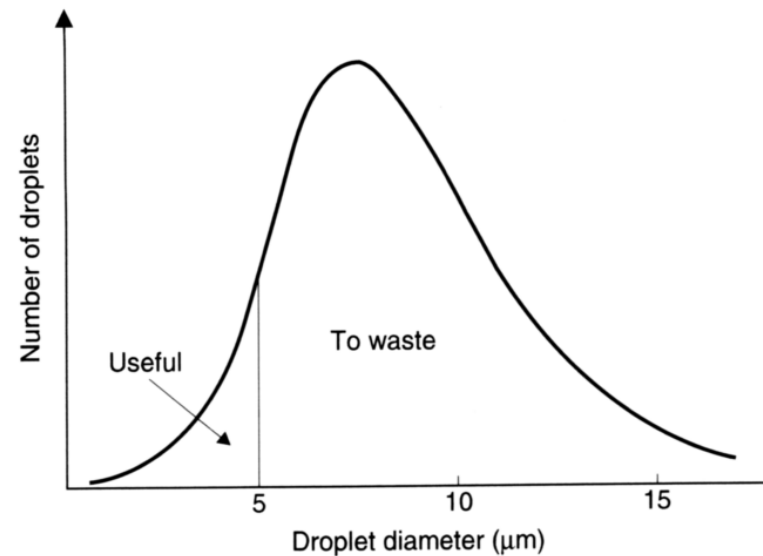
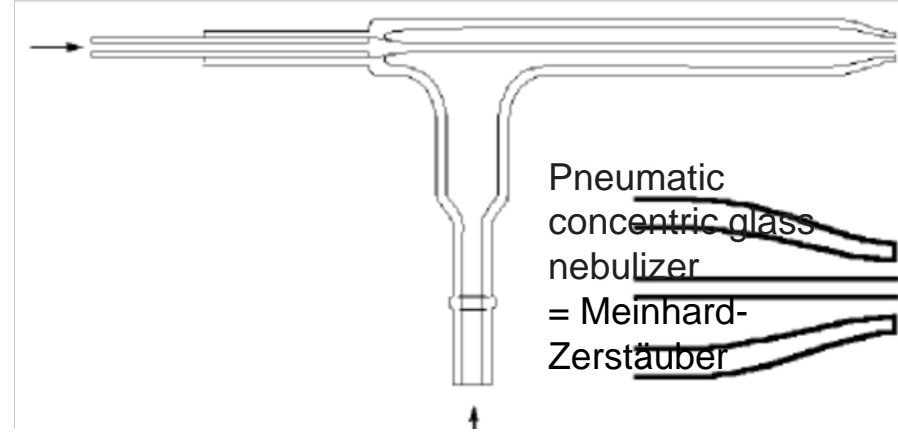
Optima 3000: optimierter Echelle-Aufbau



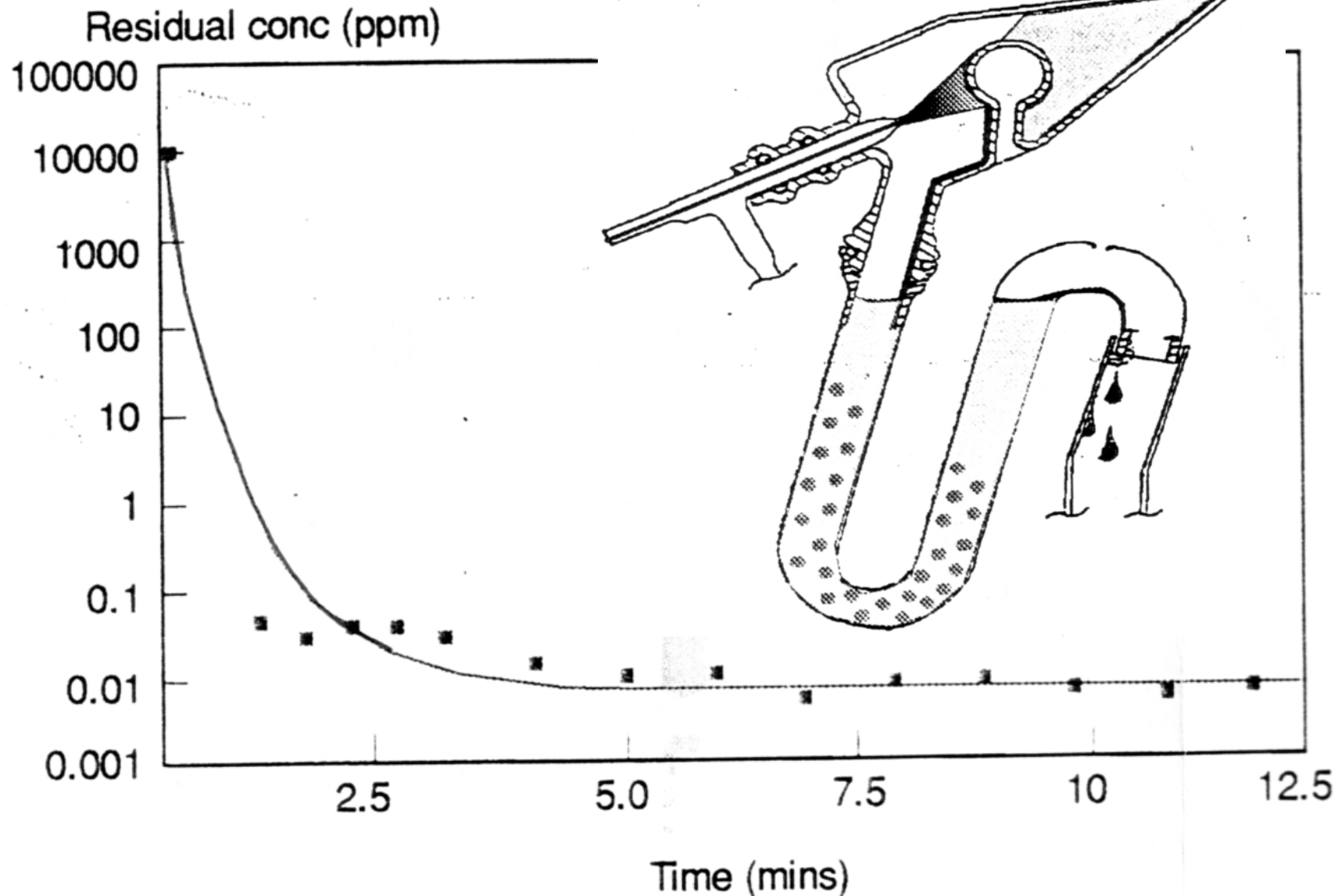


Detaillierter Grundaufbau eines ICP-OES-Gerätes mit Polychromator (Thompson & Walsh, 1989).

Die Analyse erfolgt aus der Lösung, die eine Elektrolytkonzentration bezogen auf die Kationen von 5000 ppm unterschreiten sollte, wenn mit dem üblichen Meinhard-Zerstäuber das Probenaaerosol erzeugt wird. Der Zerstäuber ist zwar selbstansaugend, wird aber meist von einer peristaltischen Pumpe gespeist. Im Plasma kommen nur etwa 1- 2 % der angesaugten Lösung als Aerosol an und steht für die Analyse zur Verfügung (also sehr geringer Wirkungsgrad). Nur Tröpfchengrößen $< 5 \mu\text{m}$ sind für eine Anregung verwendbar.



Das **Memory** eines Zerstäubers sollte möglichst kurz sein. Es kann bestimmt werden nach Ansaugen einer hohen Konzentration eines Elementes und Beobachtung des Abklingens der Intensität/Konzentration nach Einstellen der Probenzufuhr.



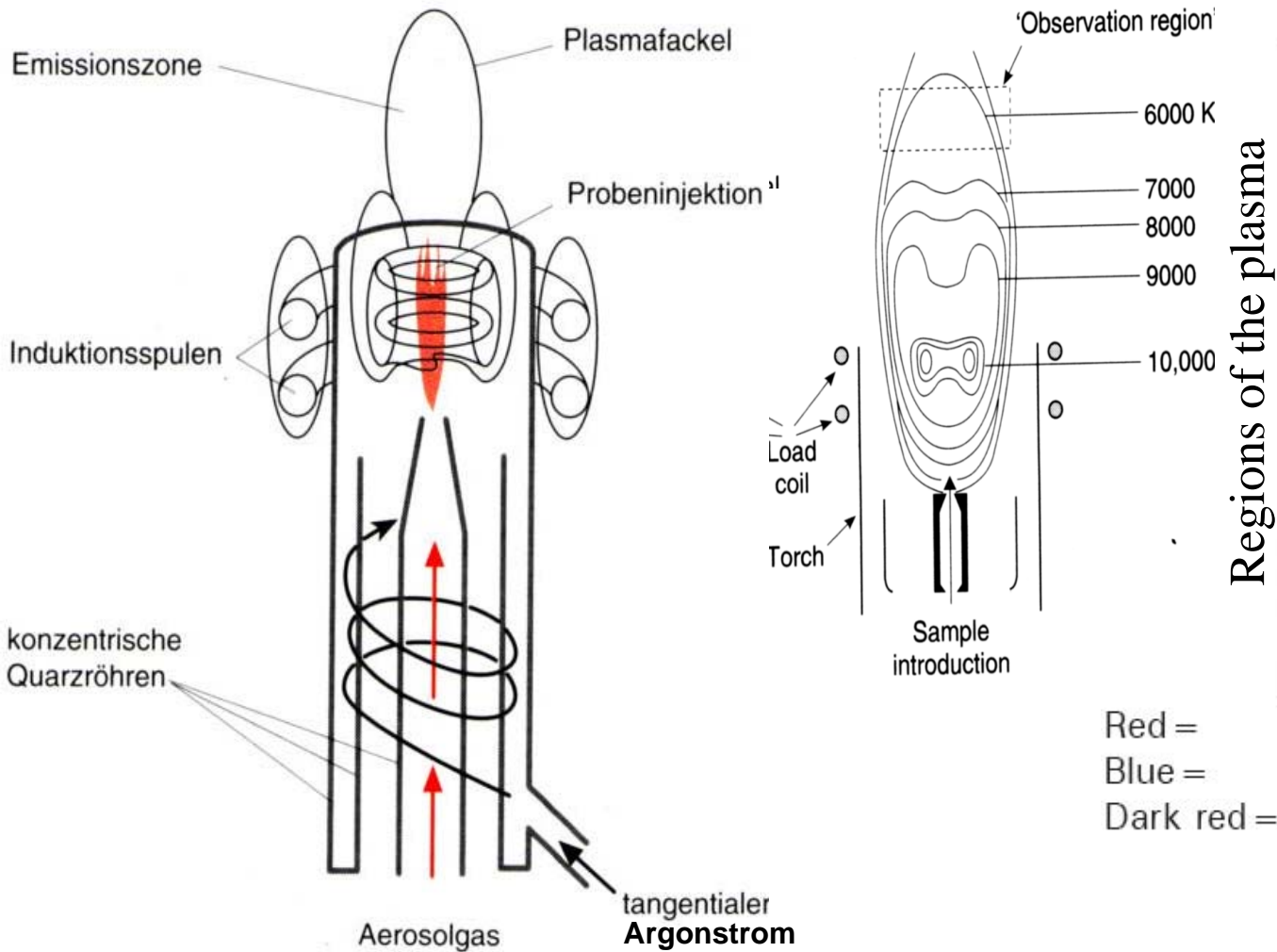
Aufbau eines induktiv gekoppelten Plasmas (ICP)

Bei dem induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasma (ICP) wird durch einen Hochfrequenzstrom in der Spule (typische Frequenzen 27,12 oder 40.68 MHz) ein Ringstrom im Induktionsfeld (Argonstrom) erzeugt, der nach Zündung ein Plasma unterhält.

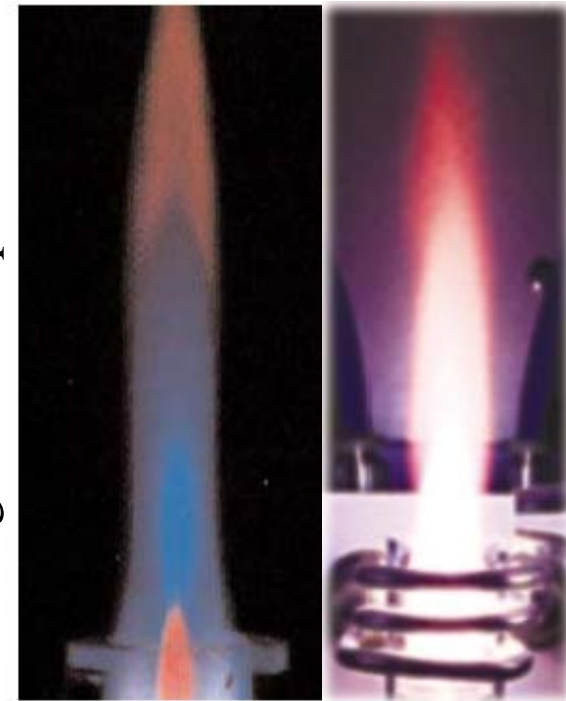
Elektronische Regelungen stabilisieren das Plasma (Minimierung der reflektierten Energie)

Die Verweilzeit der Probesteilchen im Plasma ist relativ lang (2 bis 3 ms).

Die Plasmatemperatur (Anregungstemperatur) ist hoch, je nach dem Ort im Plasma von 5000 bis 10000 K.

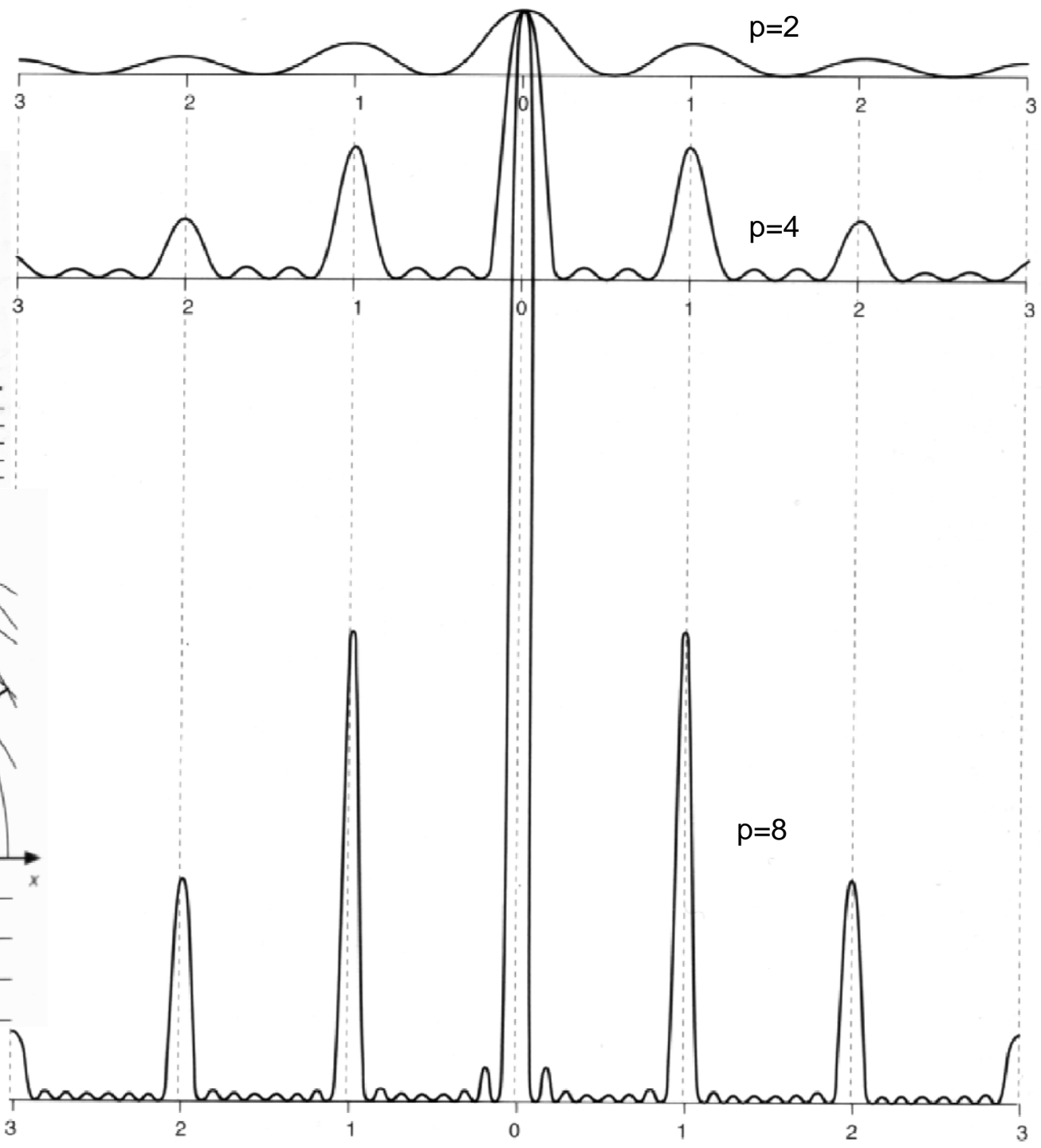
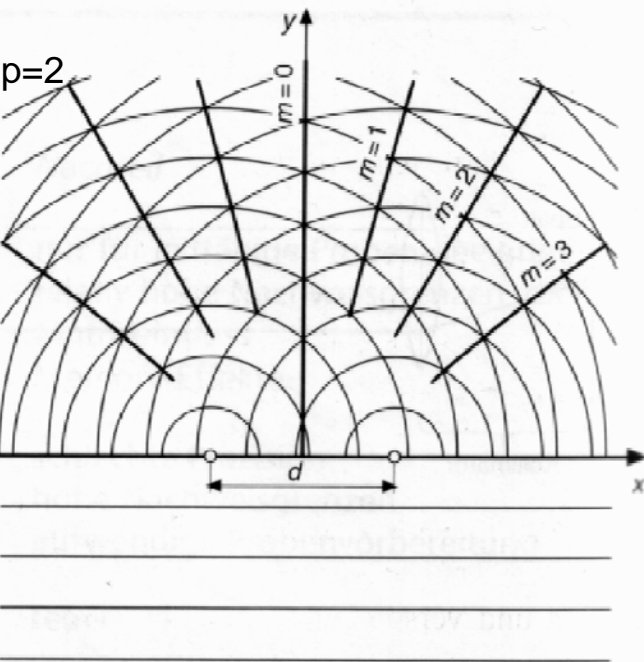
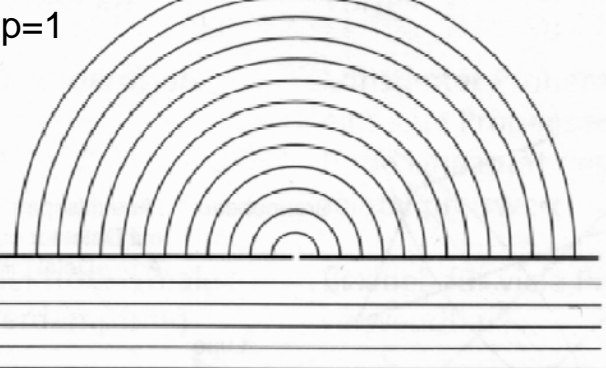


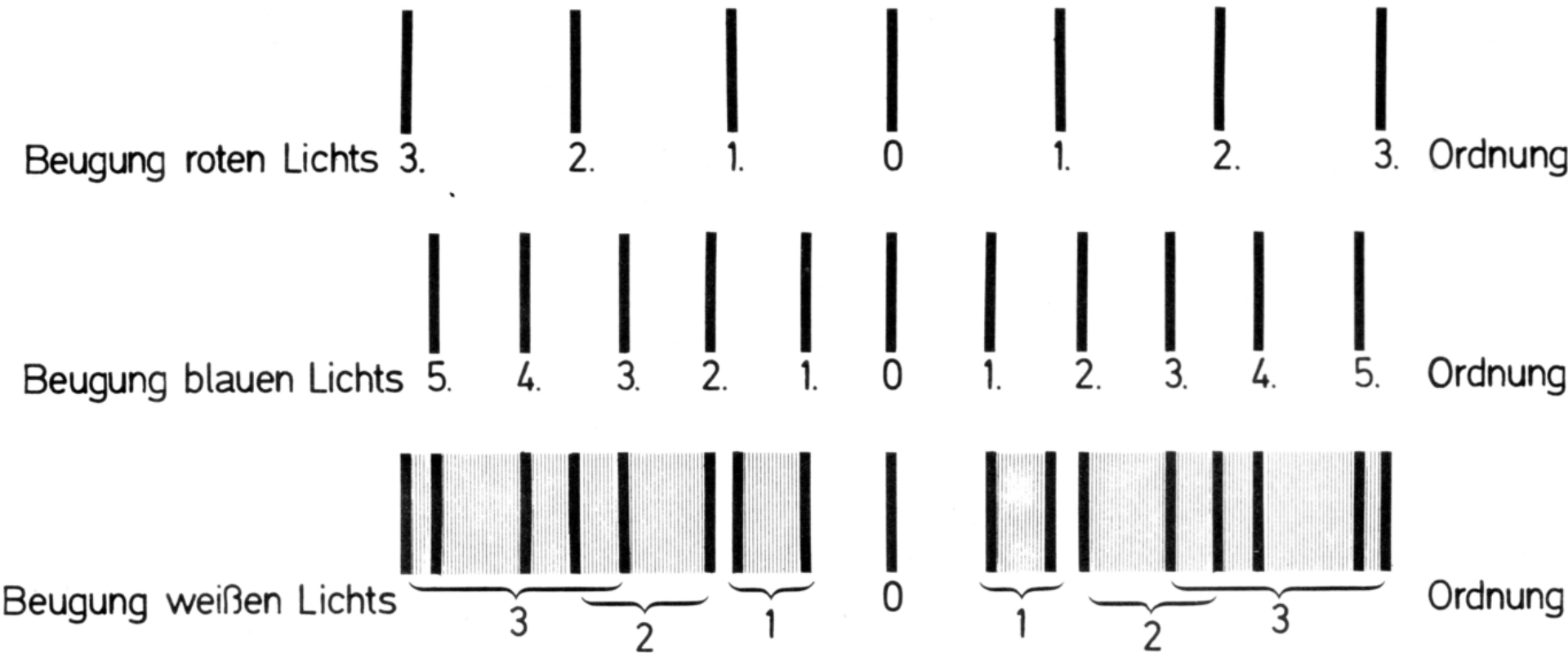
Red = Initial Radiation Zone (IRZ)
 Blue = Normal Analytical zone (NAZ)
 Dark red = Molecular region of plasma



Gegenüber chemischen Flammen sind Plasmen vielseitiger anwendbar, da viele Elemente gleichzeitig optimal angeregt werden können und die Matrix-einflüsse (z.B. Molekülbildungen) geringer sind. Allerdings werden wesentlich mehr Atom- und Ionenlinien angeregt als in der Flamme, was verstärkt zu Linienüberlappungen (Linieninterferenzen) führen kann.

Interferenzmuster bei Beugung von Parallelwellen an p Spalten

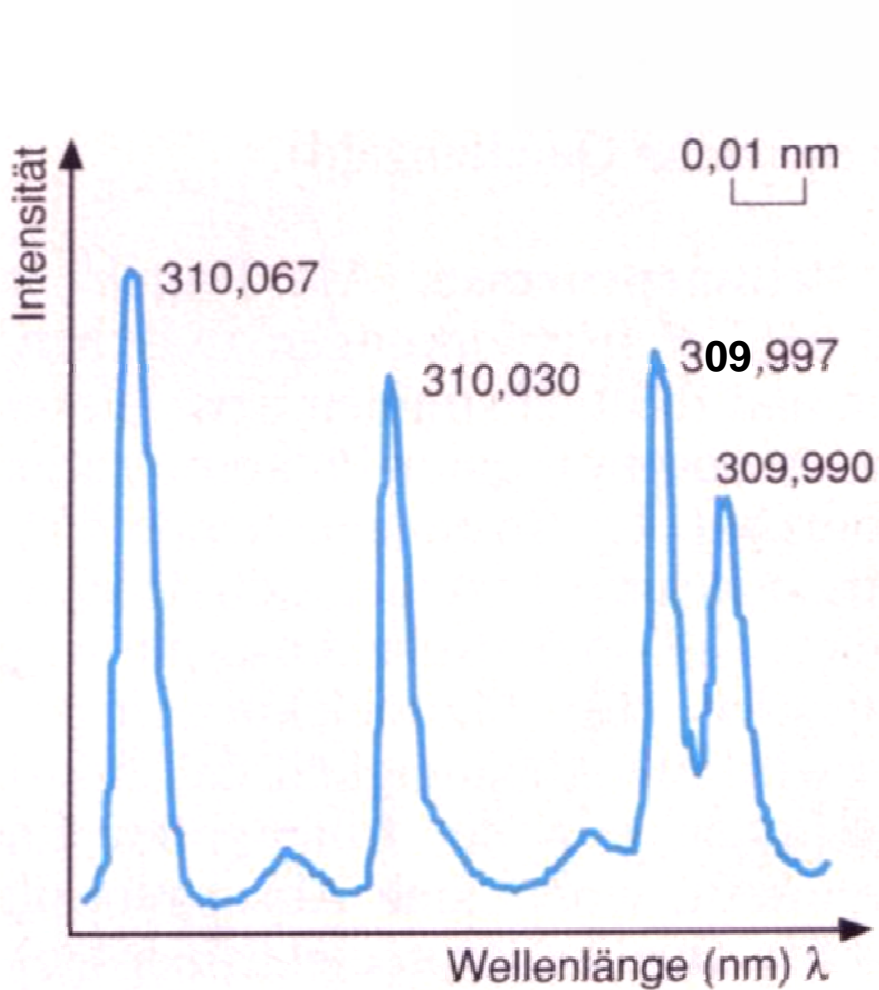




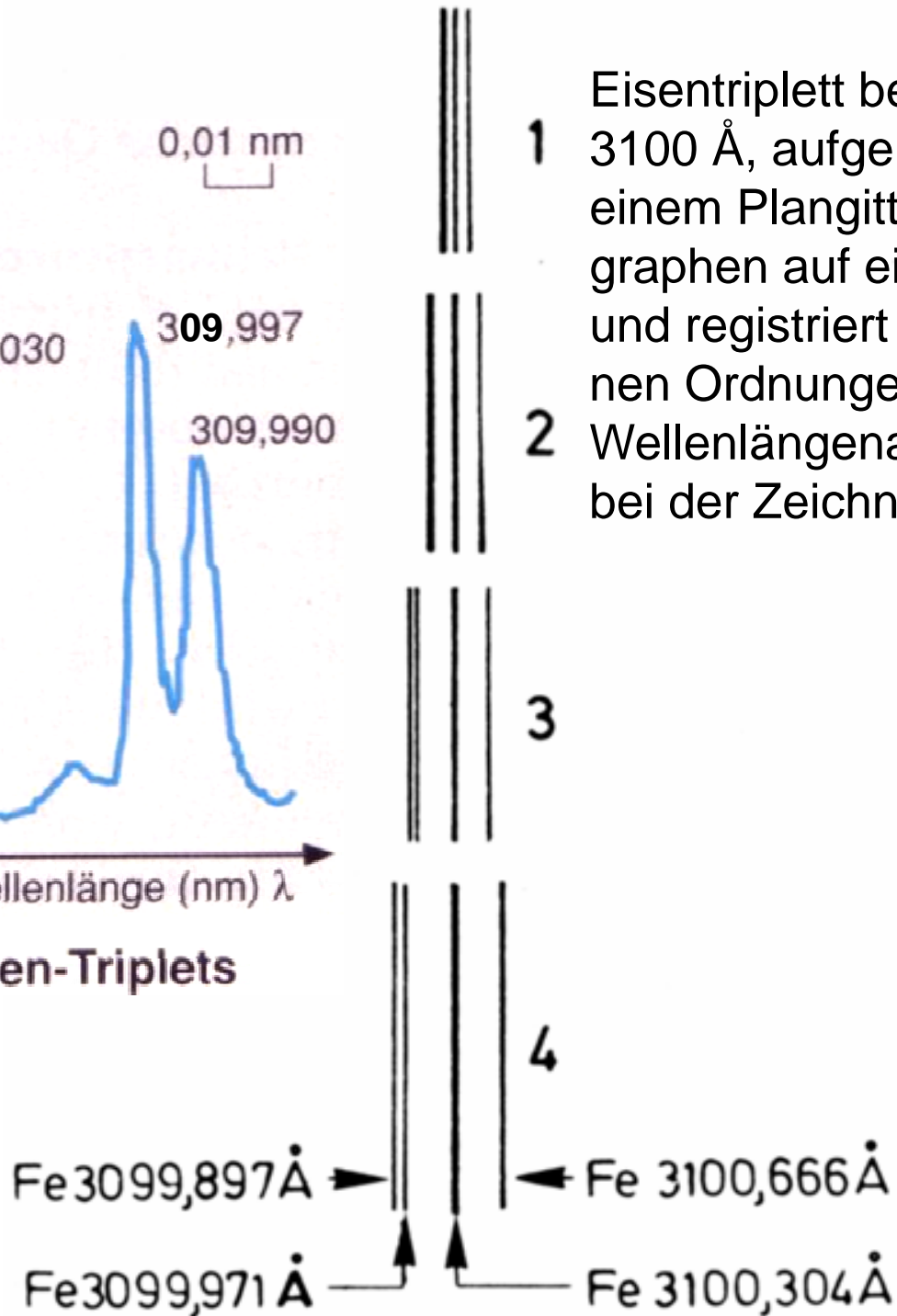
Lichtbeugung an einem Gitter.

Bei der Beugung weißen Lichts am einem Strich- oder Ritzgitter erscheint nur der mittlere Streifen weiß. Seitlich davon entsteht eine Reihe von Beugungsbildern mit jeweils allen Spektralfarben von rot bis blau.

Alle Beugungsbilder des roten Lichts sind rot gefärbt. Die blau erscheinenden Beugungsbilder des blauen Lichts haben etwa nur einen halb so großen Abstand wie die des roten Lichts.

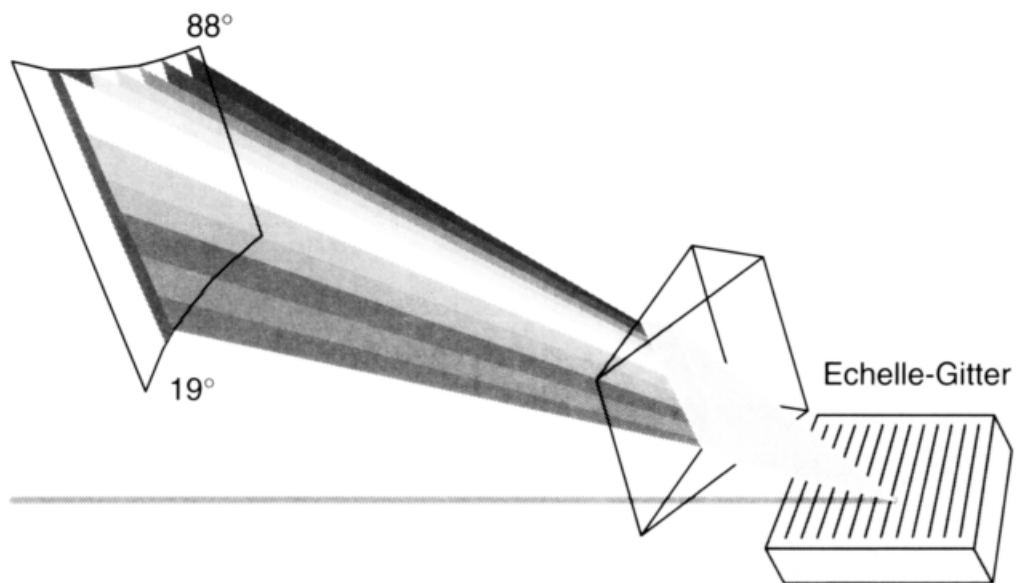


C. Auflösung des Eisen-Triplets

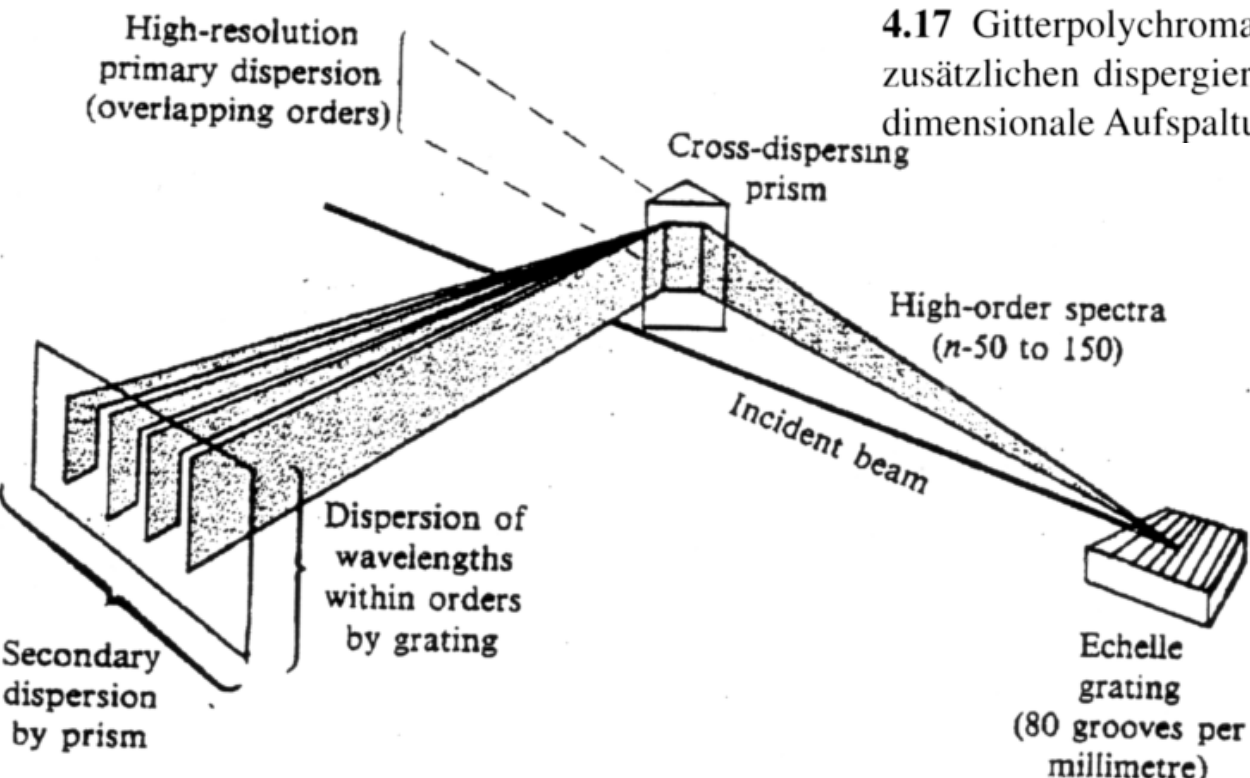


Eisentriplett bei 310 nm = 3100 Å, aufgenommen mit einem Plangitterspektrographen auf einer Photoplatte und registriert bei verschiedenen Ordnungen (umgekehrte Wellenlängenordnung wie bei der Zeichnung links)

Schema des Echelle-Gitters



4.17 Gitterpolychromator in Echelle-Aufstellung mit einem zusätzlichen dispergierenden Element (Prisma) für eine zwei-dimensionale Aufspaltung der Strahlung.



Das Diagramm zeigt die Reflexion eines monofrequenten Strahls an einem Gitter. Ein einfallender Strahl (rot markiert) trifft auf das Gitter mit dem Einfallswinkel i . Der Reflexionswinkel ist mit r bezeichnet. Der Gitterabstand ist mit d markiert. Der Winkel α ist als Blazewinkel bezeichnet. Die Reflexionswinkel sind mit 1, 2, 3 gekennzeichnet.

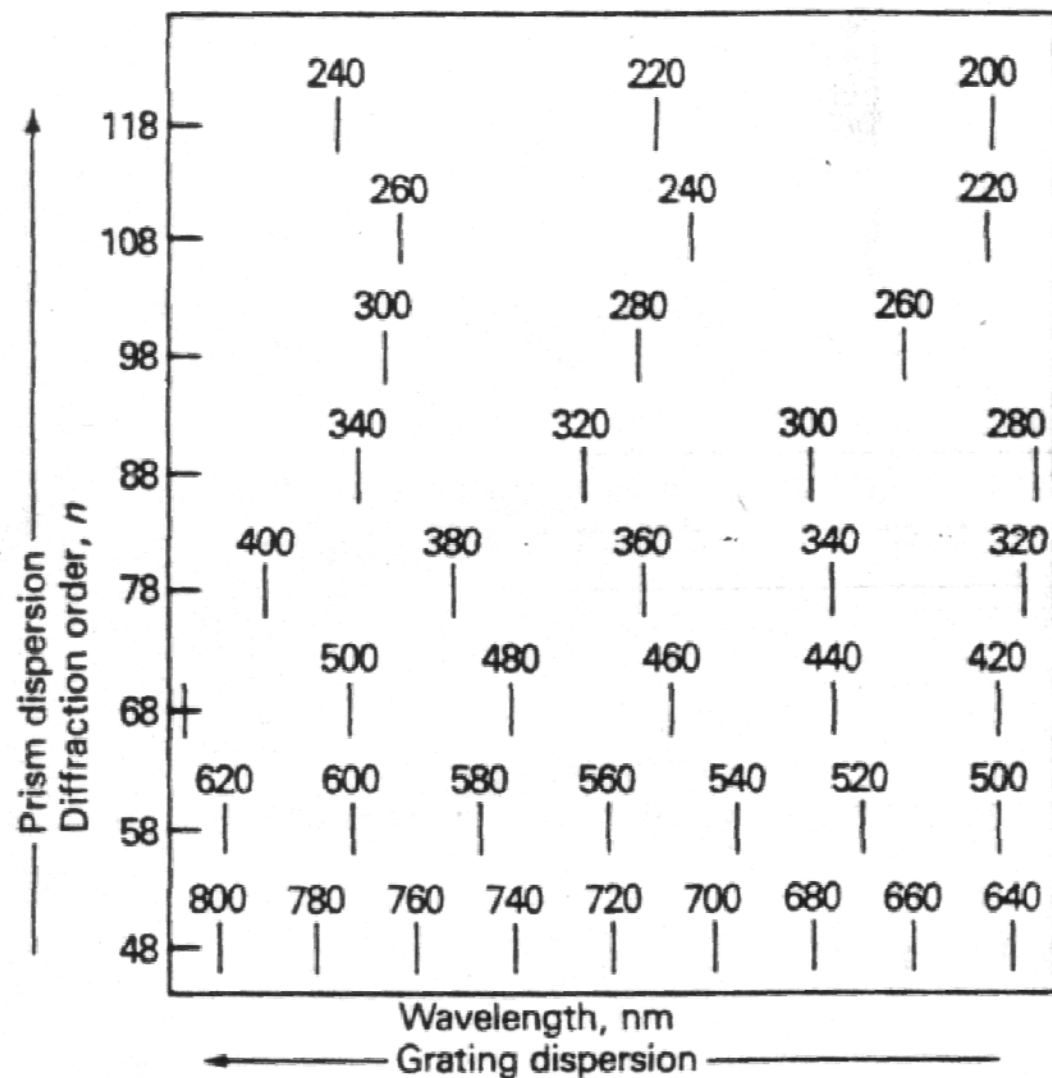
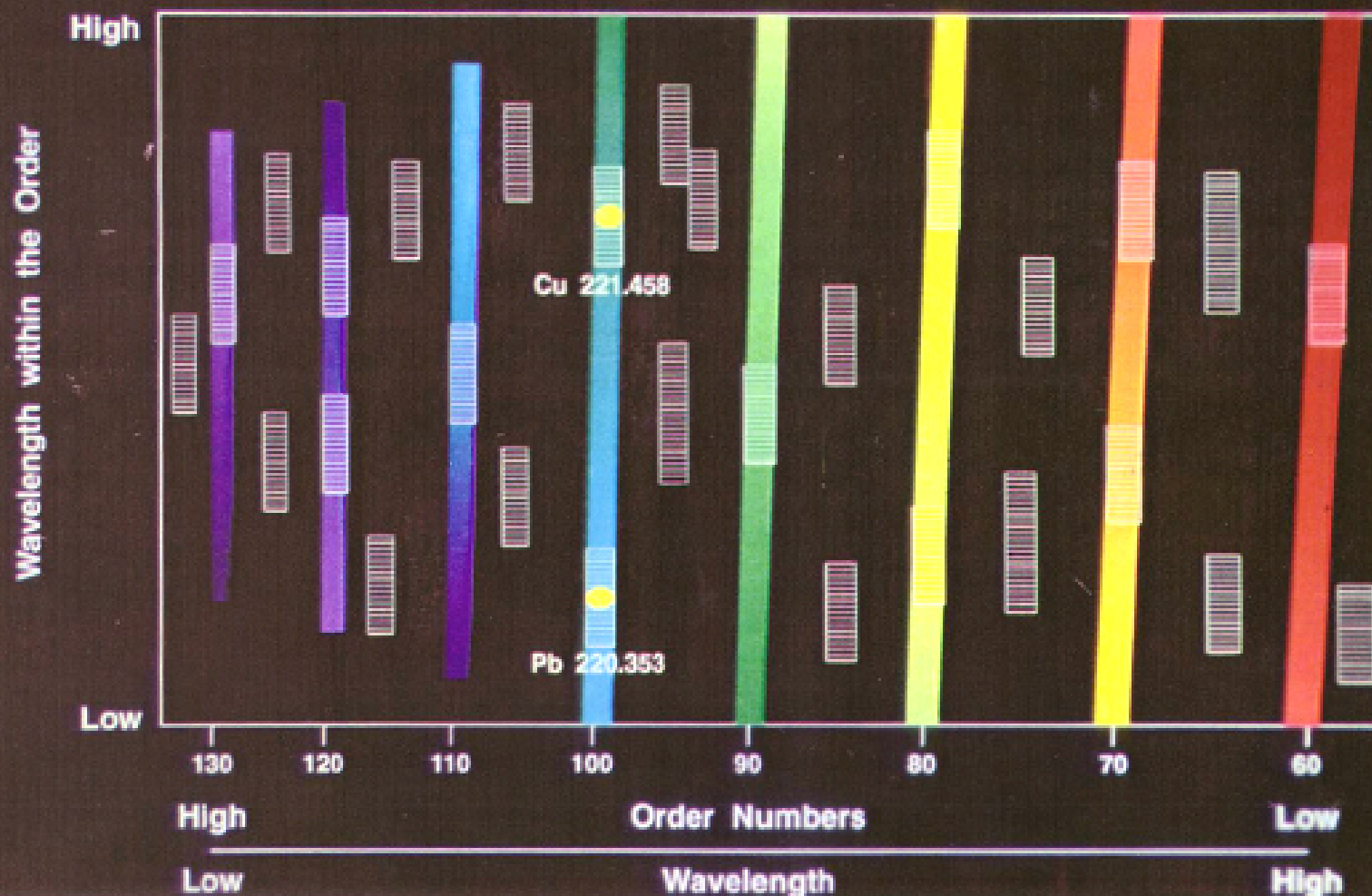
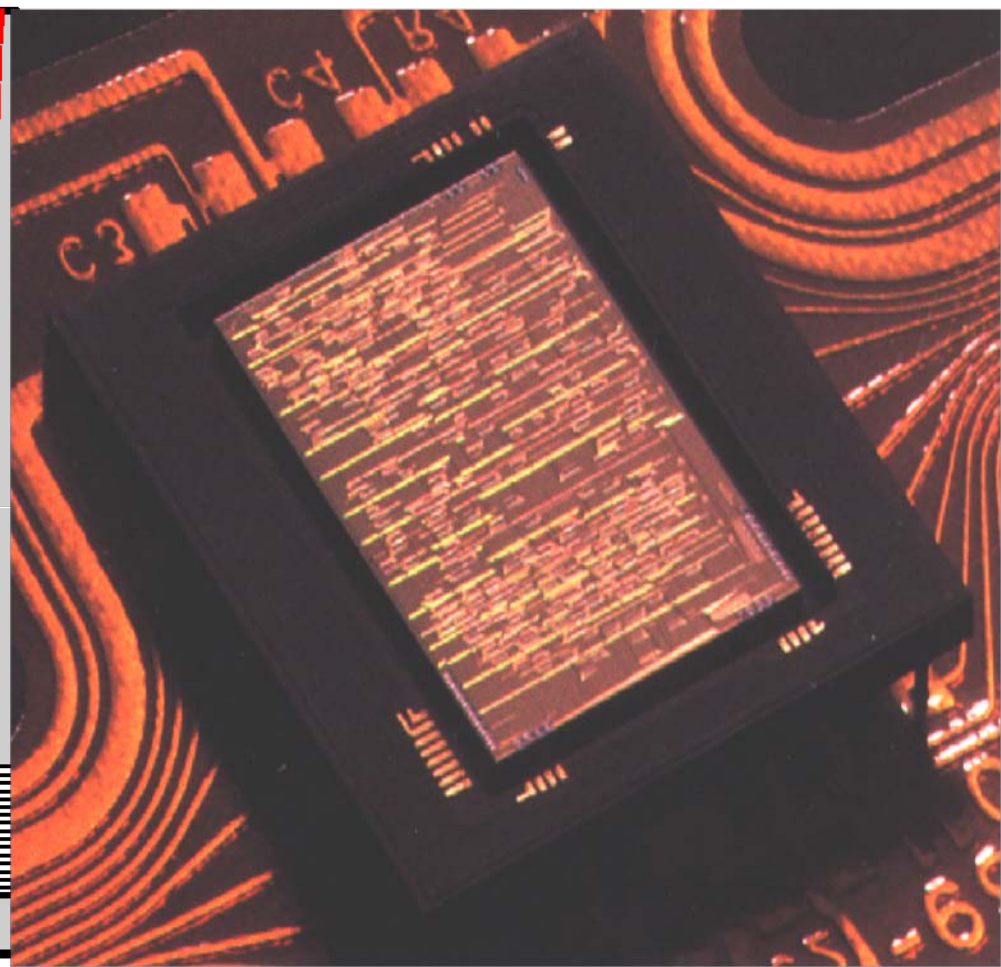
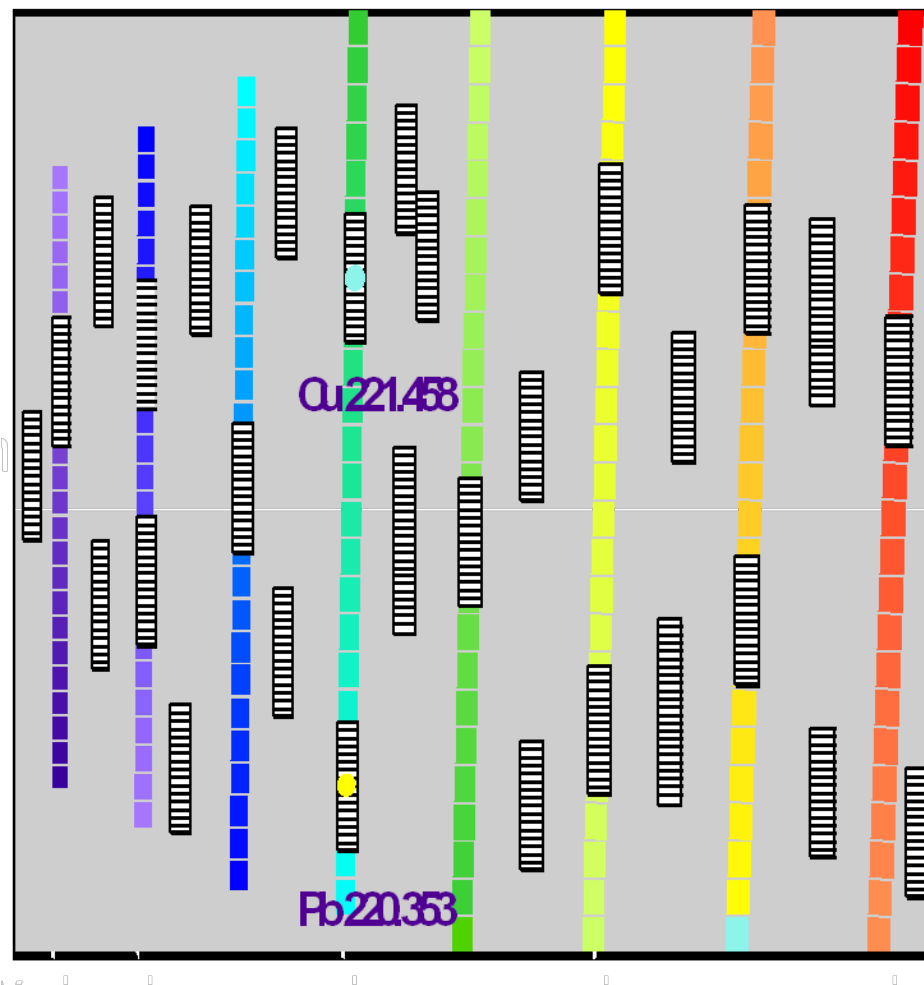


FIGURE 11-10 Schematic representation of the focal plane of an echelle monochromator showing the location of wavelengths for 10 of 70 orders. (Steady u. Leary, 1992, p. 242)

Echelle Diffraction Pattern on the Optima 3000 Detector

Every Tenth Order





Photochip

Wellenlängenaufspaltung nach dem Echelle-Prinzip und Detektion mit Hilfe eines Photochips (CCD, CID, SCD)

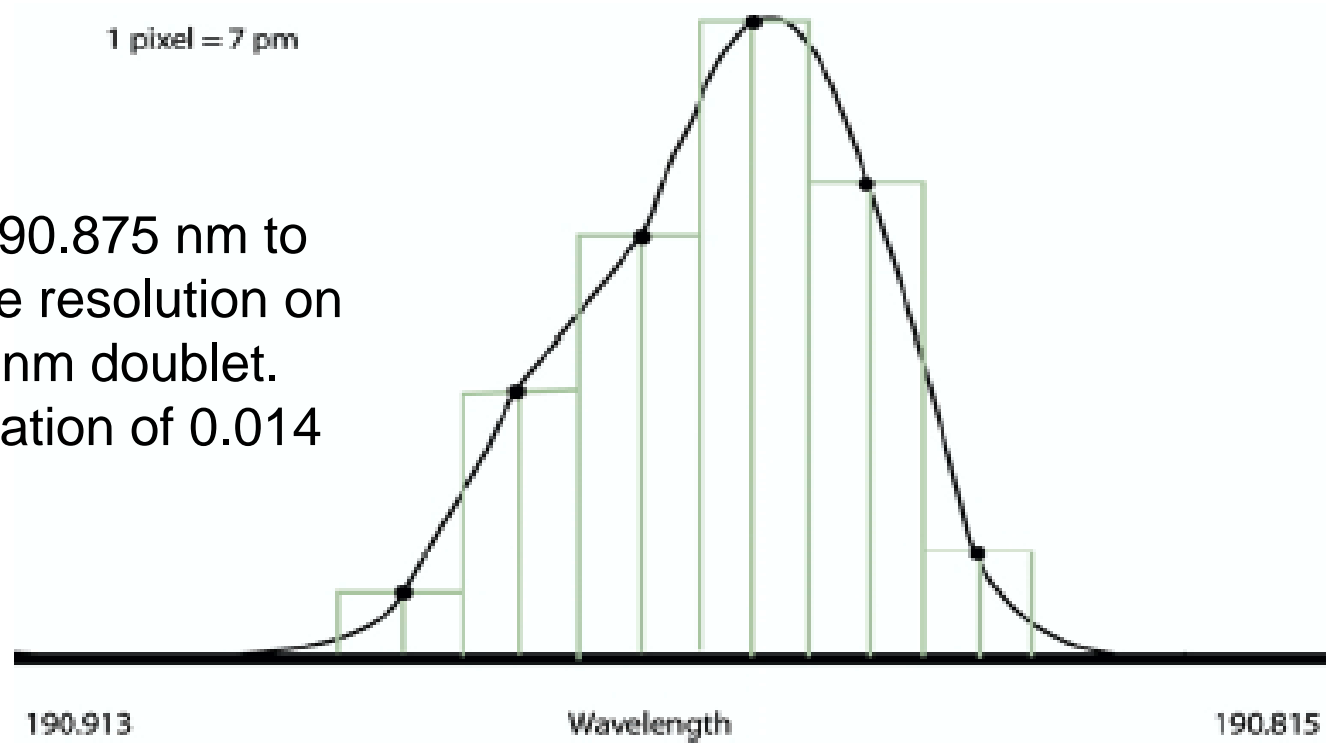
CCD = Charge Coupled Device

CID = Charge Injection Device

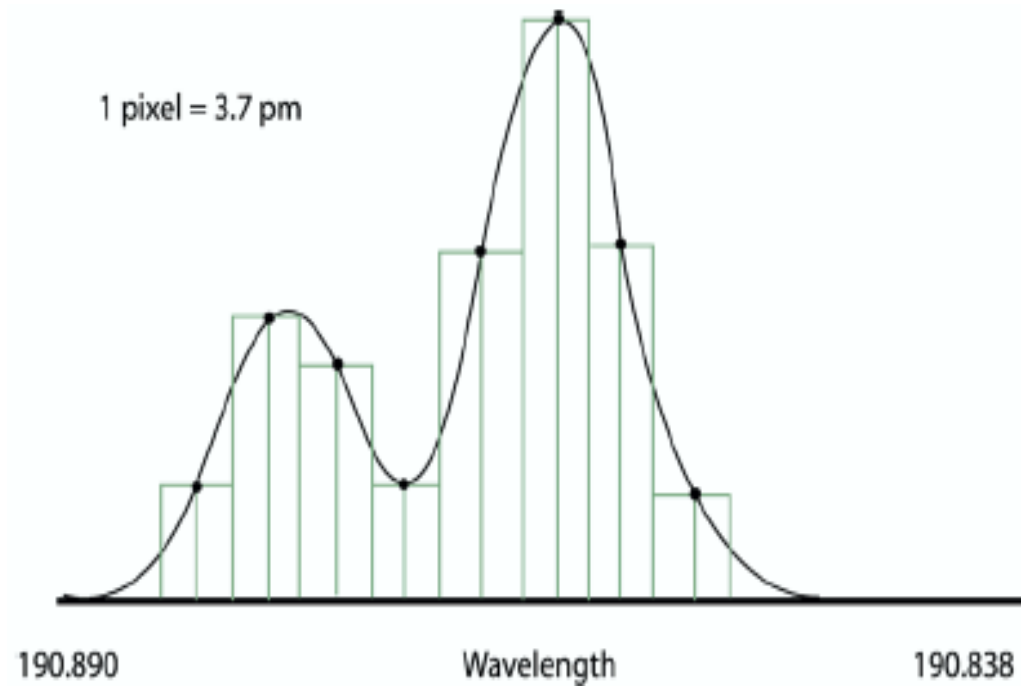
SCD = Segmented-array Charged-Coupled device Detector

1 pixel = 7 pm

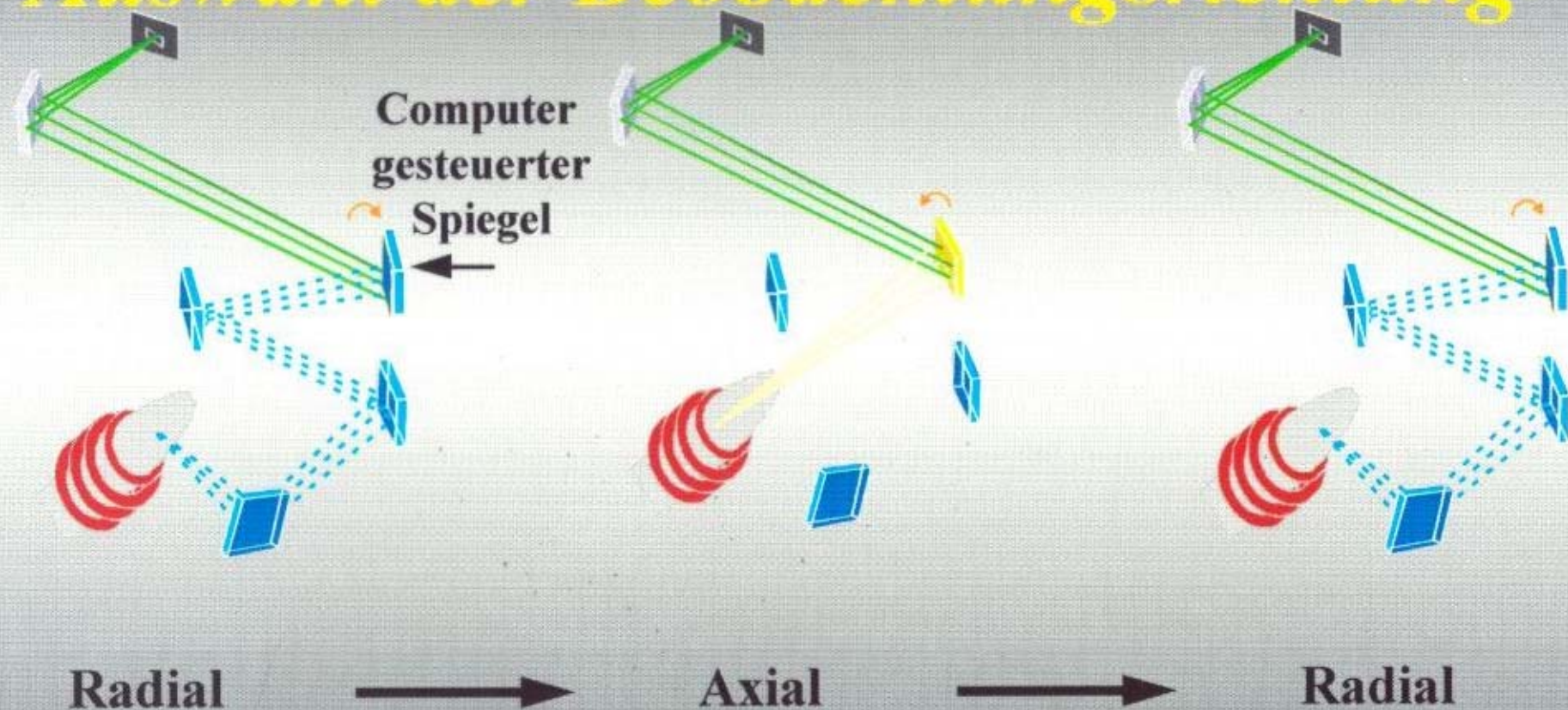
Wavelength scan from 190.875 nm to 190.913 nm depicting the resolution on the TI 190.790, 190.804 nm doublet. The doublet has a separation of 0.014 nm.



1 pixel = 3.7 pm

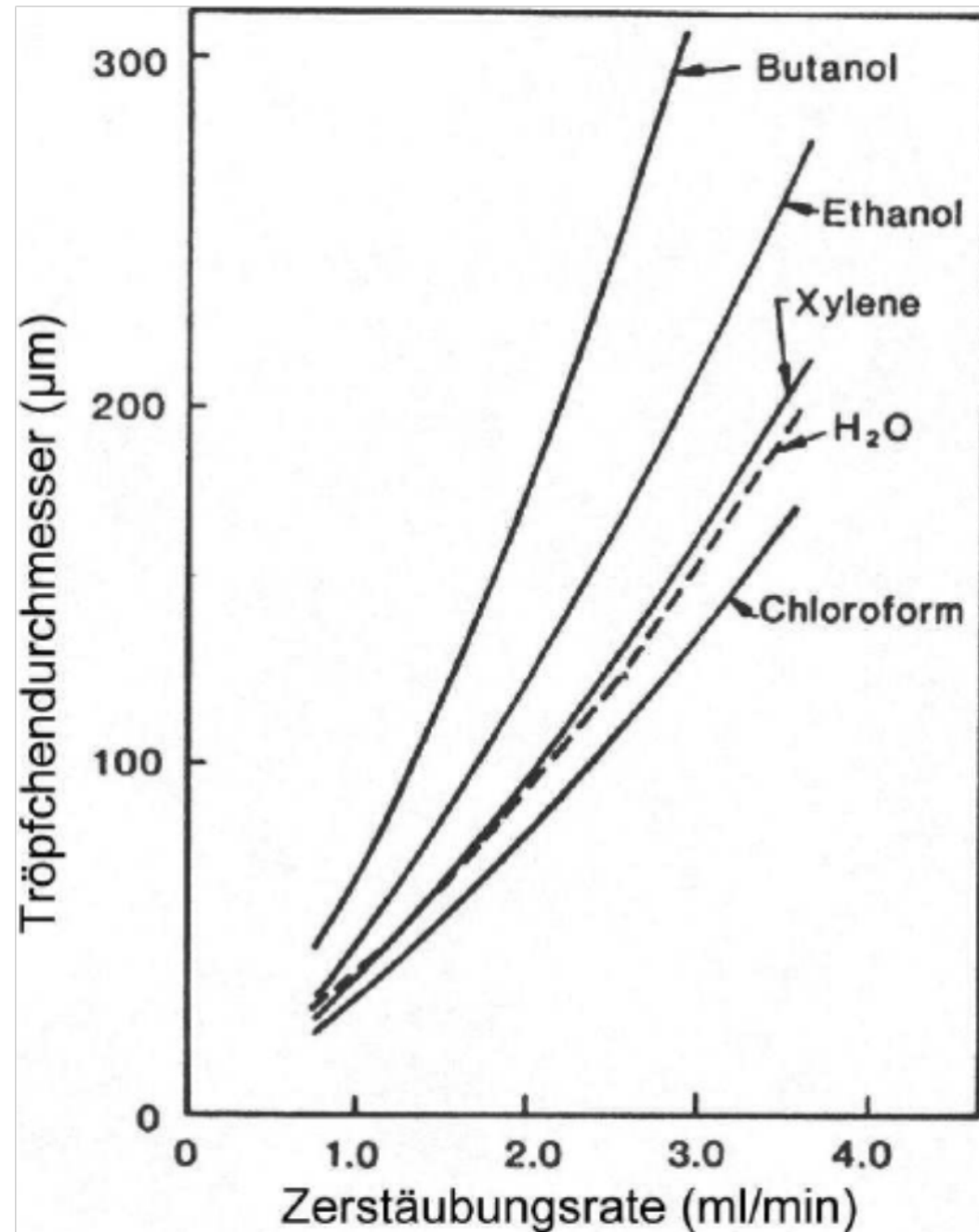


Optima 3000 DV: *Auswahl der Beobachtungsrichtung*



Wichtigste Interferenzen bei der ICP-OES I

1. Bei den **physikalischen Interferenzen** handelt es sich meist um Transport- und Zerstäuberinterferenzen, die z.B. bei unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von Probe und Kalibrationsstandard (Oberflächenspannung, Siedepunkt, Salzfracht usw.) auftreten.



Wichtigste Interferenzen bei der ICP-OES II

2. Ionisationsinterferenzen treten vor allem in Gegenwart leicht ionisierbarer Elemente auf, haben aber im Vergleich zur AAS nur eine geringe Bedeutung.

3. Spektrale Interferenzen sind in der ICP-OES am wichtigsten.

A) Linienstörungen: Dieses liegt an den hochenergetischen Anregungsbedingungen, bei denen die Atome bzw. Ionen zahlreiche Energiezustände besetzen können. Dadurch werden zahlreiche Atom- und Ionenlinien emittiert, welche die Analysenlinien teilweise oder vollständig überlappen können.

B) Molekülstörungen: Trotz der hohen Temperaturen im Plasma werden nicht alle Verbindungen vollständig atomisiert. Wasser z.B. wird zu einem merklichen Anteil in OH-Radikale und Wasserstoffatome aufgespalten. Andere molekulare Spezies wie NO, NH, CN, CO usw. werden ebenfalls gebildet. Diese Verbindungen werden angeregt und emittieren dann Strahlung in Form von Molekülbanden. Die Bandensysteme erstrecken sich meist über große Spektralbereiche und stören damit viele Analysenlinien.

C) Streulichtstörungen: Bei einer zu großen Beladung des Plasmas mit Analyten reicht die Energie des Plasmas oft nicht mehr aus, um alle Teilchen zu verdampfen. Die zurückbleibenden Partikel sorgen für eine Streuung des Lichtes. Daraus resultiert ein unstrukturierter erhöhter Untergrund, der das gewöhnliche Kontinuum überlagert. Meist hat der durch Streulicht erzeugte Untergrund Polynom-Charakter: seine Intensität nimmt mit steigender Wellenlänge kontinuierlich ab.

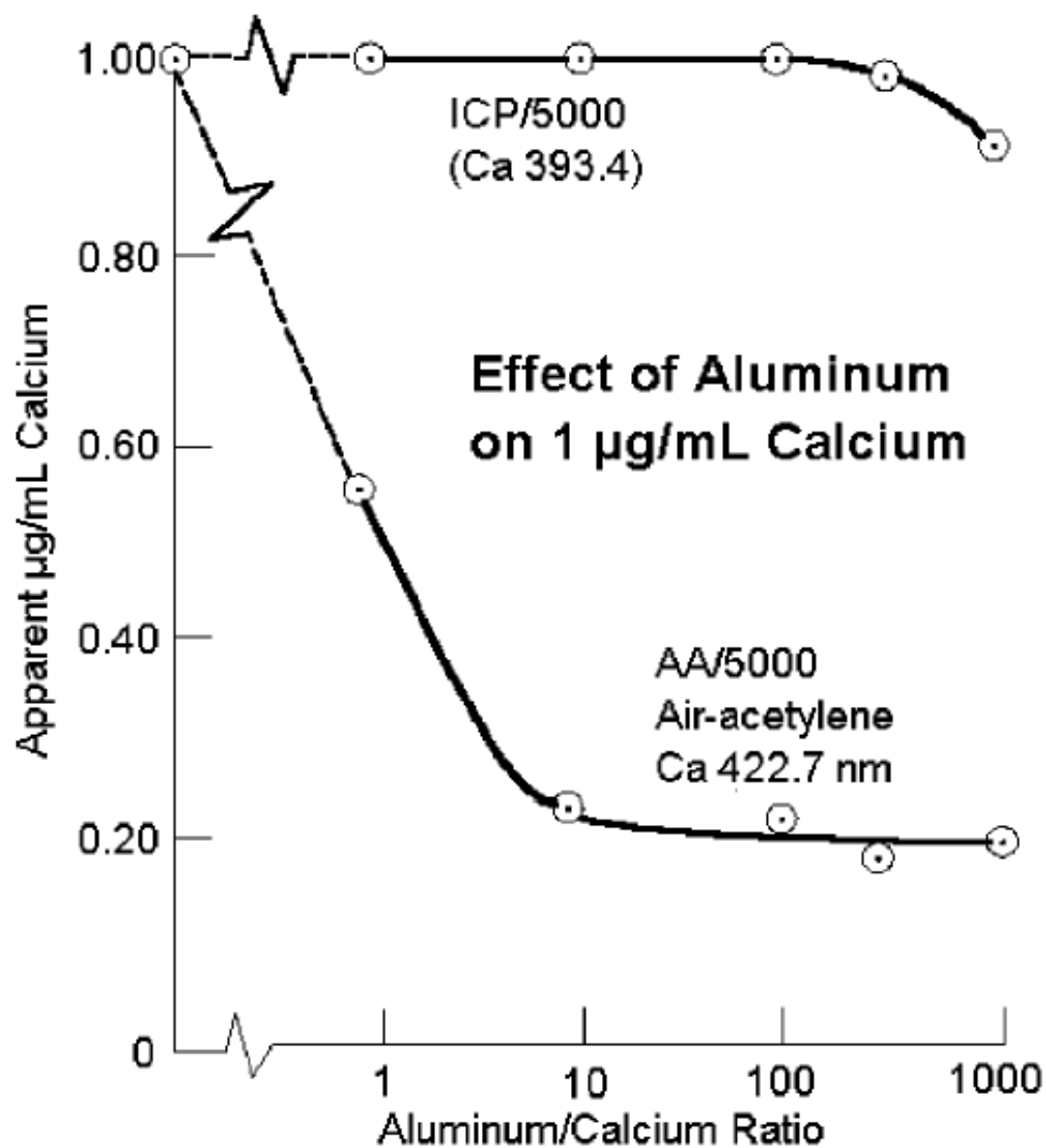


Figure 4-3. Comparison of the effect of aluminum on the determination of calcium by flame AAS and ICP-OES.

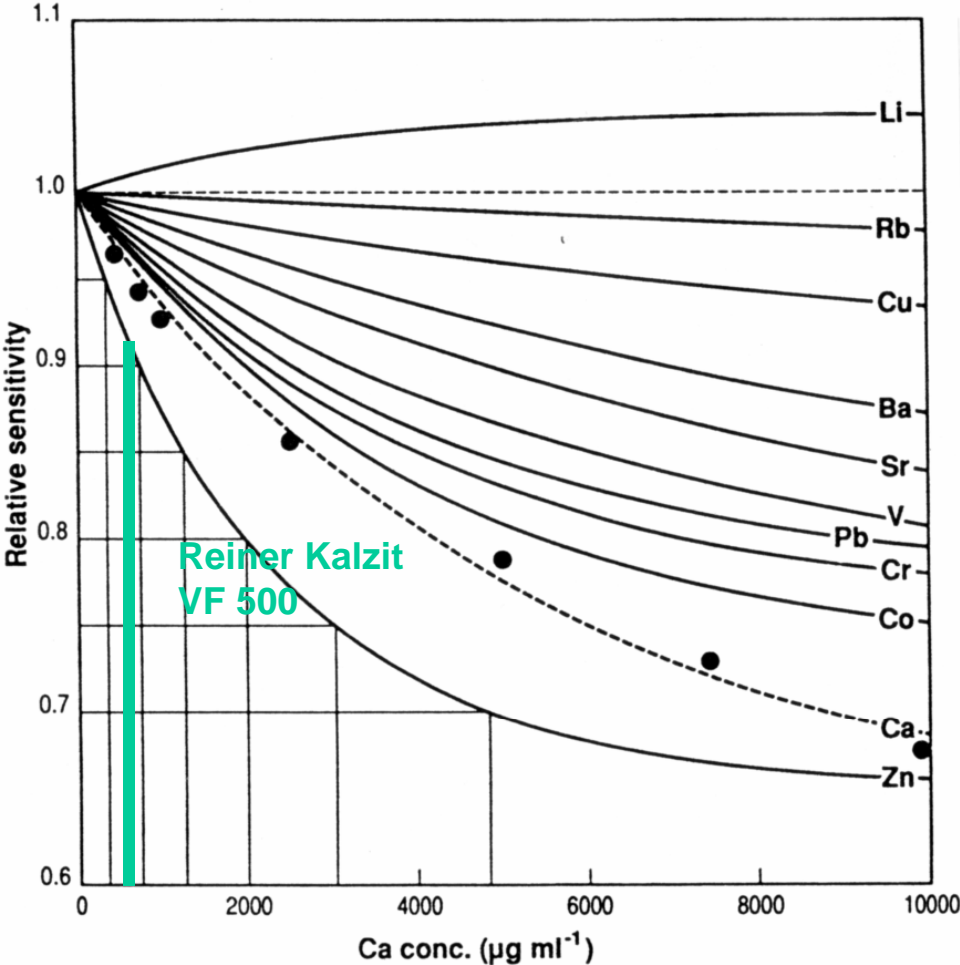


Fig. 1. Effect of increasing concentration of the matrix element Ca on the relative sensitivities of ten trace elements and one Ca emission line. Large systematic errors of up to $\pm 30\%$ can be produced if the matrix is not matched between the samples and the calibrator. For Zn to be analysed to within a bias of $\pm 5\%$, the Ca concentration must be matched to within one of six narrow concentration ranges. Analytes are affected to very different extents which limits the usefulness of simple internal standards.

Einfluss zunehmender Ca-Gehalte auf die relative Intensität von Elementmessungen mit der ICP-OES

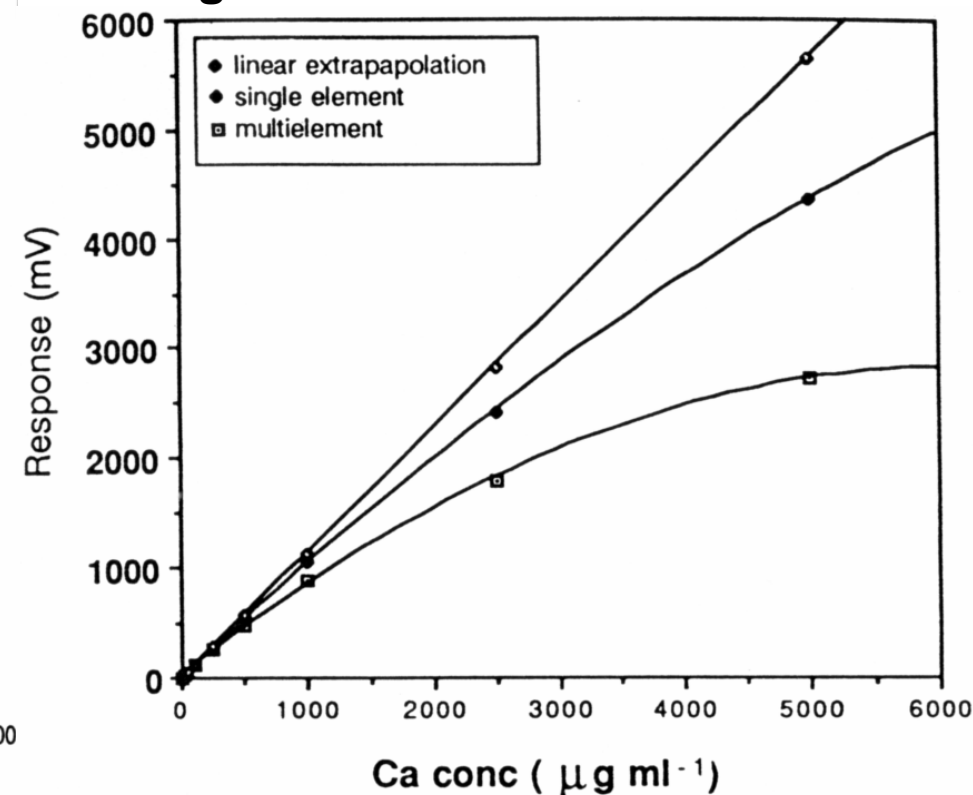


Fig. 2. Calibration curves for Ca (II 317.93 nm) with two calibration strategies compared with a extrapolation of the linear portion of the calibration from low concentrations. In multielement solutions from the serial dilution scheme (Table I) the sensitivity is much lower than for solutions containing only Ca. The Ca concentration in a pure limestone (with $2500 \mu\text{g ml}^{-1}$) estimated using the multielement calibration would be $\sim 4000 \mu\text{g ml}^{-1}$ which would be a bias of $+60\%$.

Spektrale Interferenzen

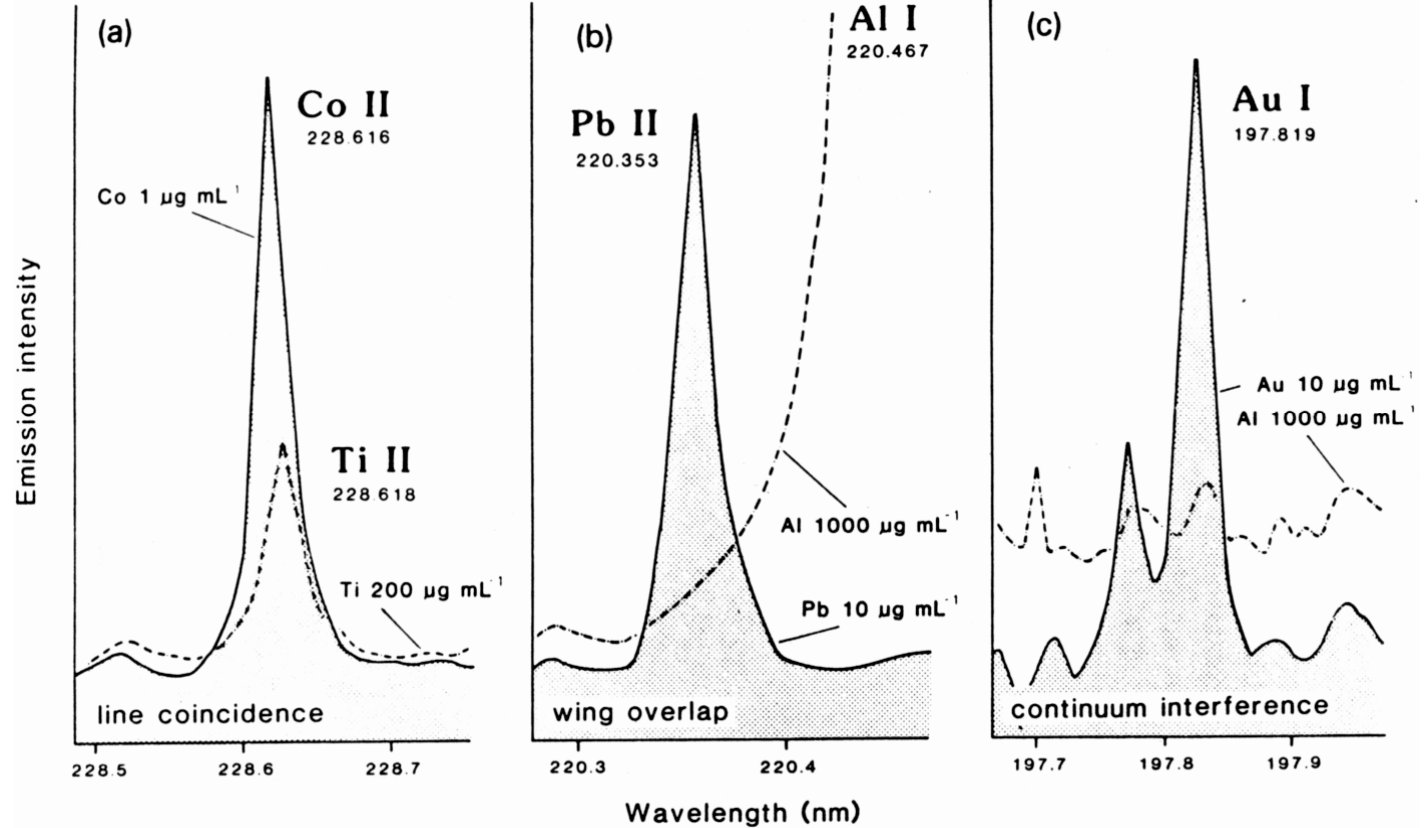
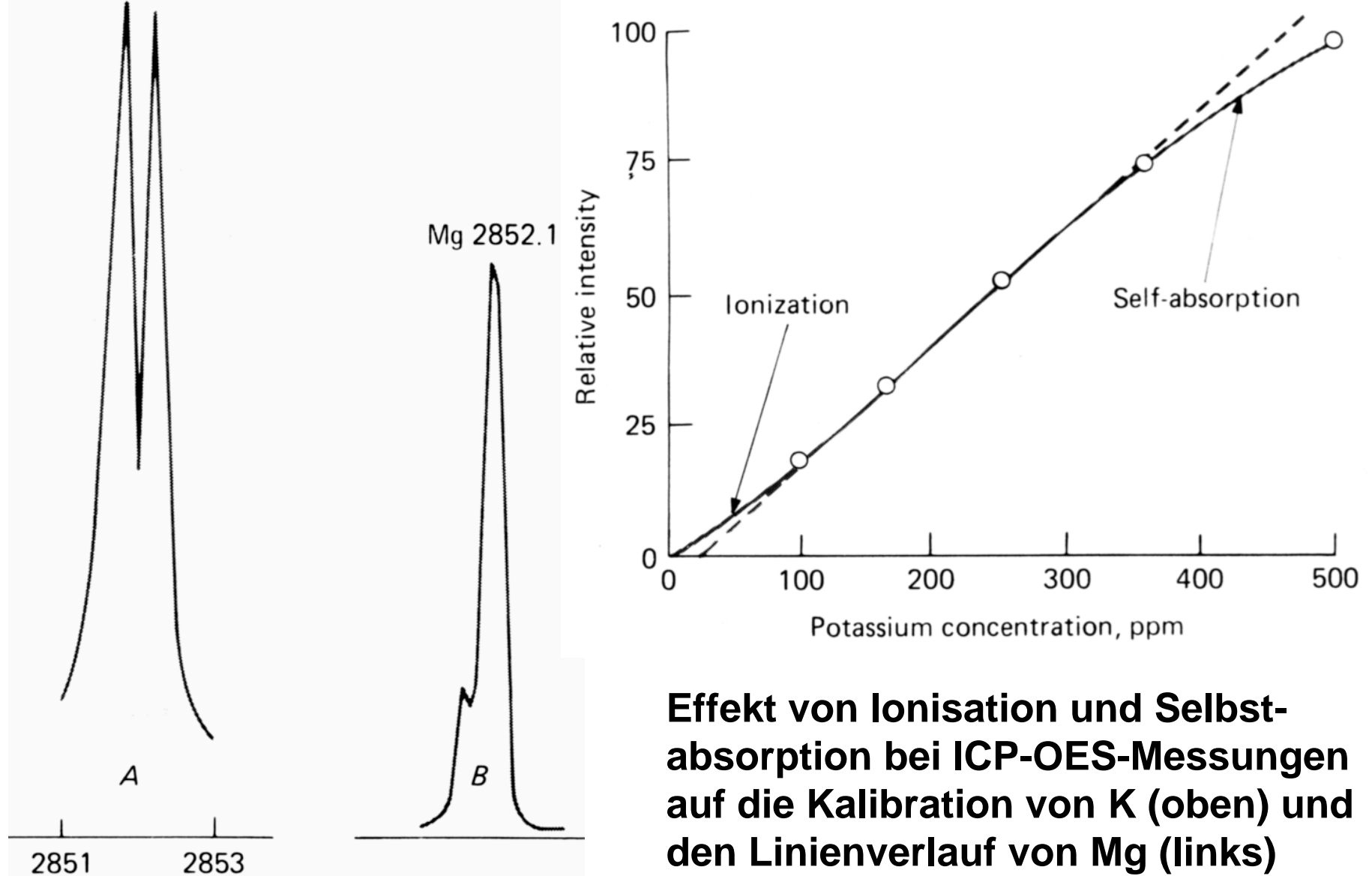


Fig. 11. Types of spectral interference found in emission spectrometry as typified by analyte lines commonly used in exploration geochemistry. (a) *Line coincidence*, an unresolvable near-coincident Ti line occurs with the best available Co line. Emission from samples containing both elements will be the sum of both signals, requiring subtraction of the Ti component prior to quantification of Co. (b) *Wing overlap*, a significant wing overlap from a major Al line on the most sensitive Pb line necessitates an interference correction to be made for most samples. The realistic limit of determination for Pb is degraded by around one order of magnitude (to approximately $20 \mu\text{g g}^{-1}$) because of this interference in lithogeochemical samples. (c) *Continuum interference*, one of the most interference-free Au lines lies within an area (190–220 nm) of increased background emission caused by recombination radiation from Al. The contribution of such enhanced backgrounds to the emission signal are readily removed by off-peak background correction, but as with all such procedures this will cause some deteriorations in analytical precision and limits of detection. (Jarvis & Jarvis, 1992: *J. Geochem. Explor.* 44, 139–200)



Effekt von Ionisation und Selbstabsorption bei ICP-OES-Messungen auf die Kalibration von K (oben) und den Linienverlauf von Mg (links)

FIGURE 10–29 Curve A illustrates the self-reversal that occurs with high concentration of Mg (2000 g/mL). Curve B shows the normal spectrum of 100 g/mL of Mg.

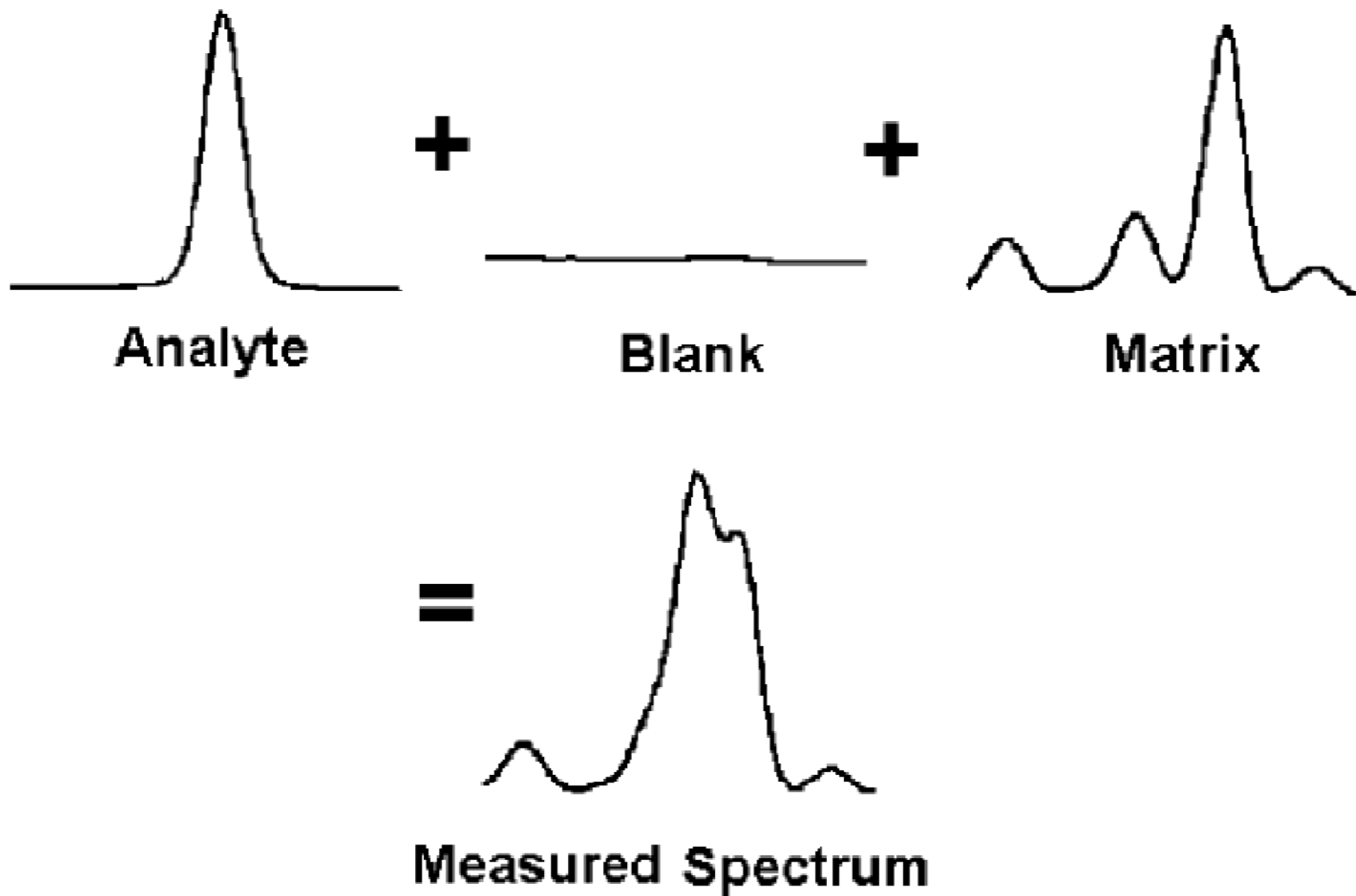


Figure 4-11. Components of the emission spectrum.

(Boss & Freedden, 1997)

Untergrundkorrekturen bei ICP-OES-Spektrallinien

Bei der **off-peak Untergrundkorrektur** wird neben der Analysenlinie die Emission des Untergrundes gemessen. Durch Differenzbildung Peakintensität minus mittlere Untergrundintensität wird der Nettowert der Peakintensität gebildet. Damit lassen sich Interferenzen durch Variation des Kontinuums effektiv ausschalten.

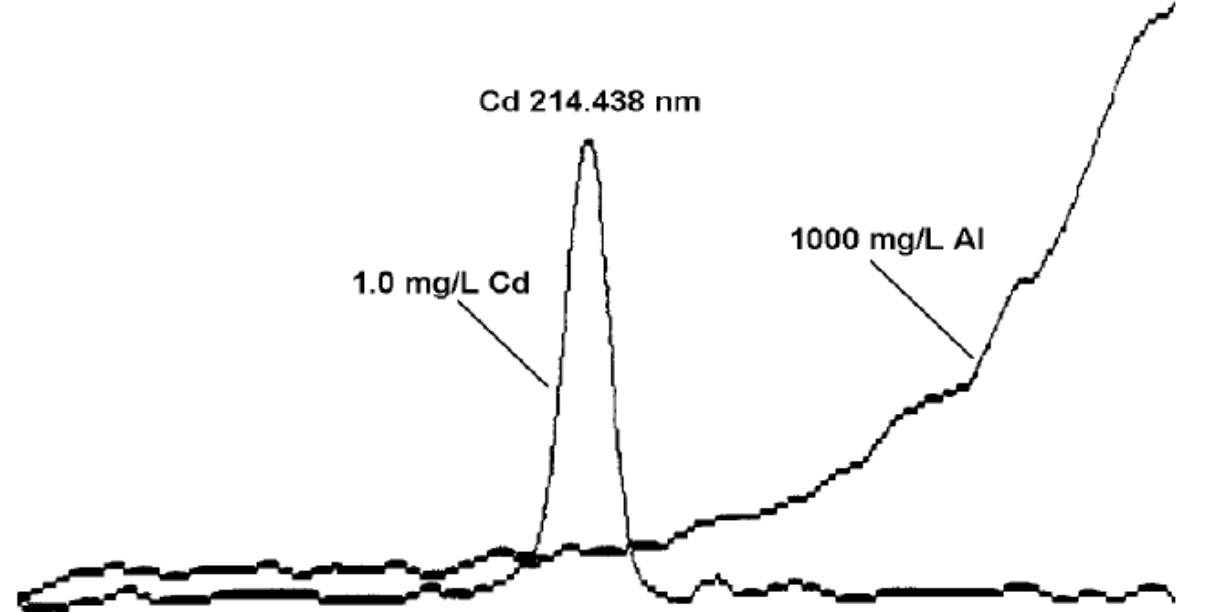


Figure 4-7. Aluminum background spectrum representing a sloping background shift at the cadmium 214.438 nm line.

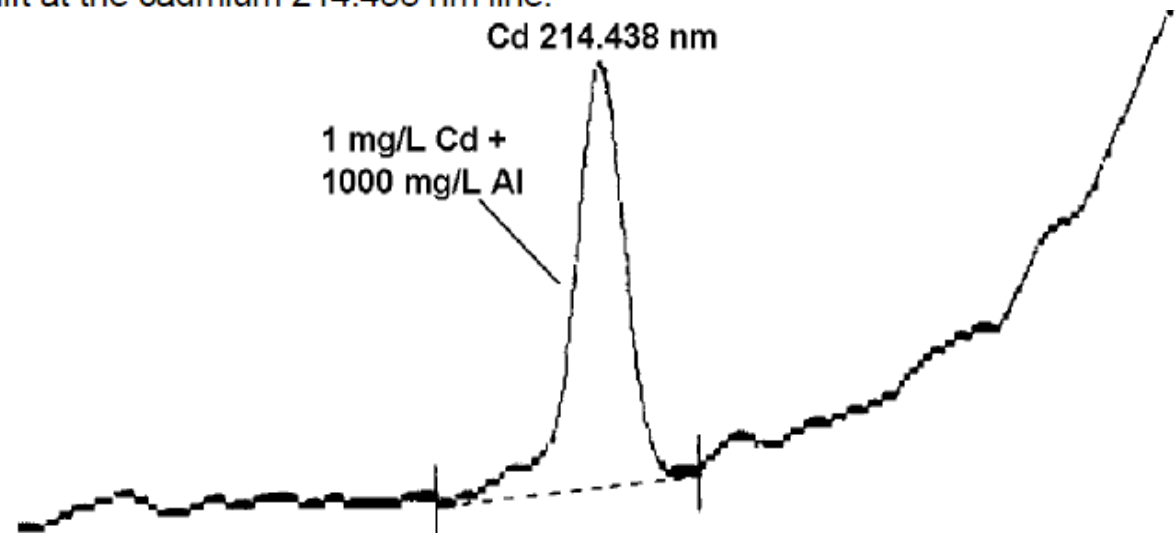


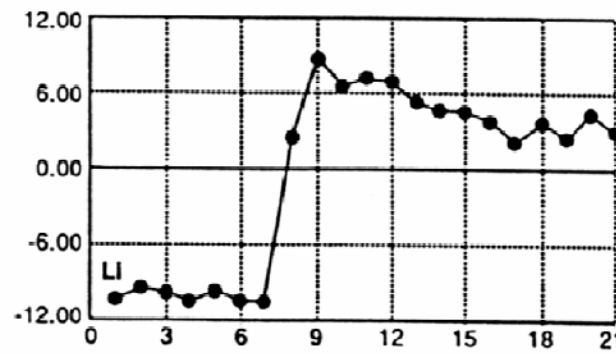
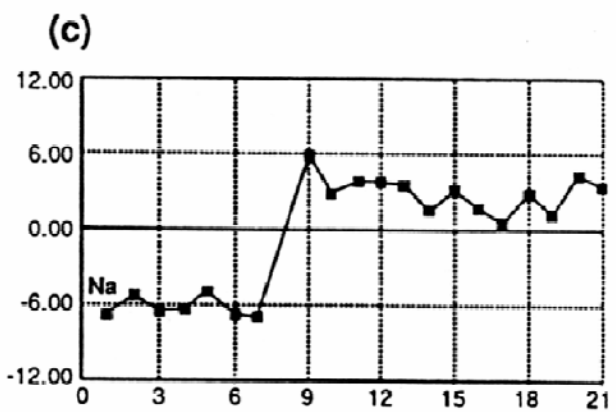
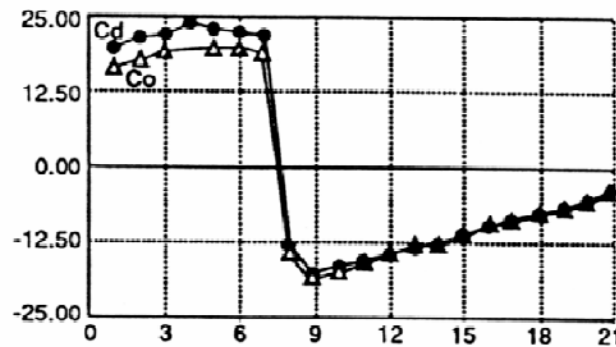
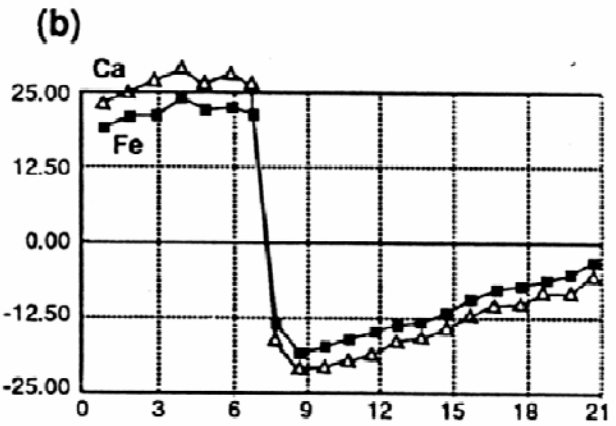
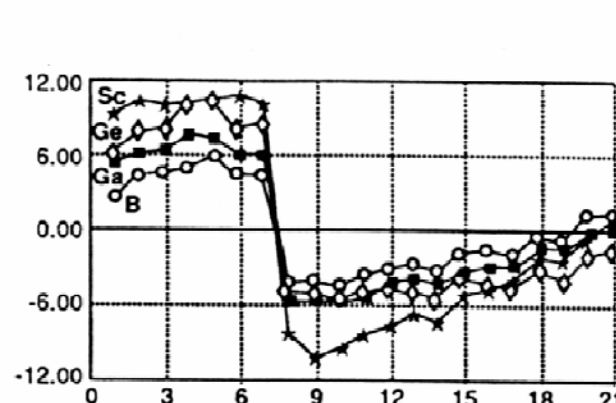
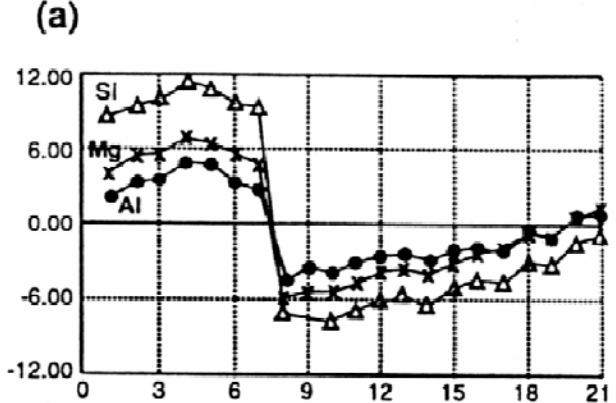
Figure 4-8. Two-point background correction for the sloping background shift caused by 1000 mg/L aluminum at the cadmium 214.438 nm line.

Elemente driften nicht gleich!

Element covariation plots for 21 determinations made over a 2-hr. period. A sequence of measurements were made for the emission signal intensity of Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, Sc, Ge, Ga, B, Cd, Co and Li. These are plotted as percentage variation from the mean.

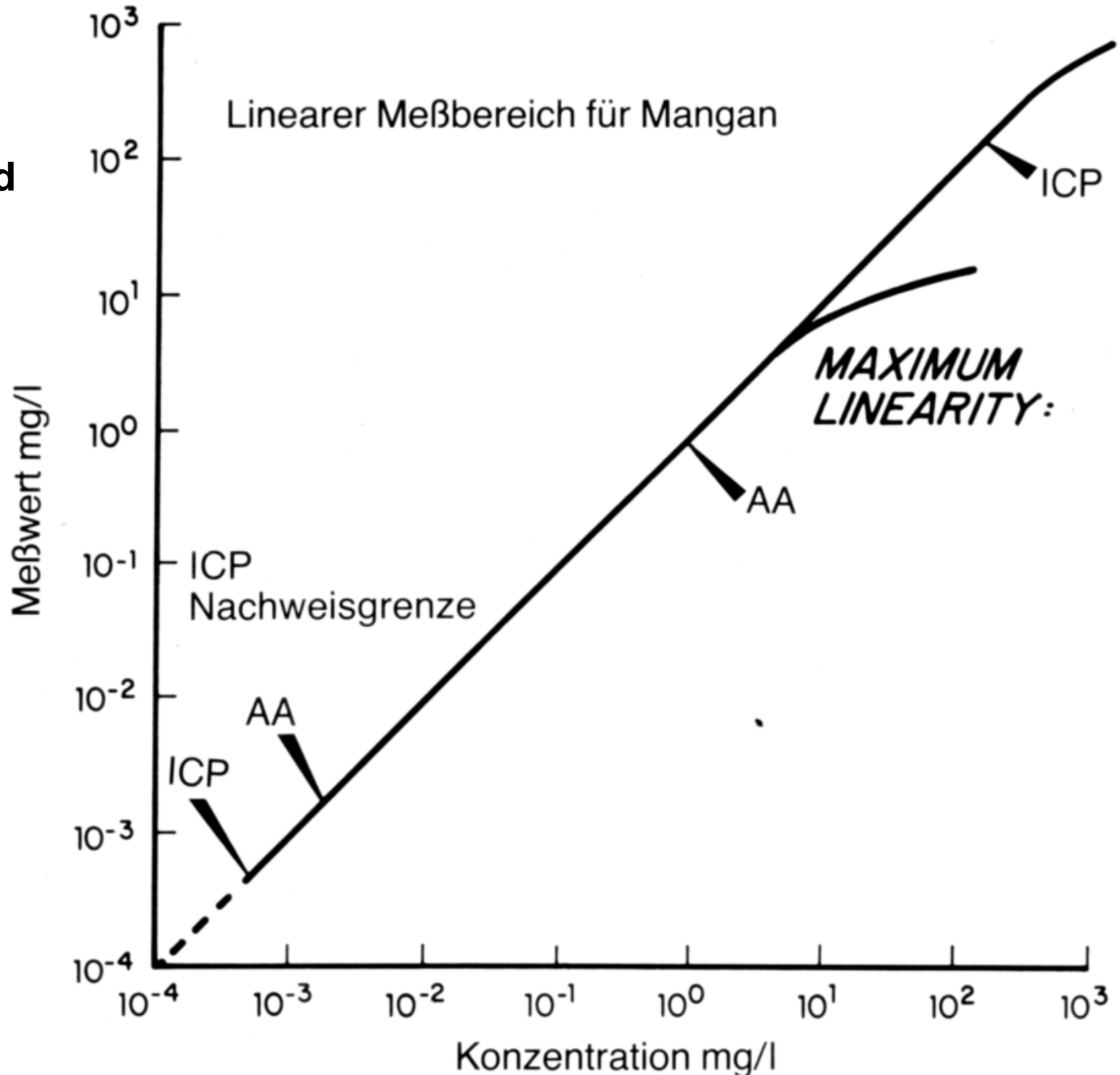
Between the 7th and 8th measurement the injector gas flow was deliberately reduced by ca. 20%. This caused a significant drop in signal for (a) Si, Al, Mg, Sc, Ge, Ga and B, but a very much greater fall for (b) Ca, Fe, Cd and Co: (c) Na and Li behave quite differently and show an increase in signal strength.

Fluctuation from mean (%)



Sequence of readings

Vergleich des linearen Messbereiches der ICP-OES und der Flammen- AAS für Mn





IB98-033D

PERKIN ELMER

Optima 3000 XL: Linearität

Arbeitsbereich bis ... mg/L

Al309.271	1000*	Al396.152	475
Ca317.933	475	Ca315.933	1000*
Cu224.700	1000*	Cu324.754	200
Fe238.204		Fe259.940	
475			
Mg279.553	20	Mg279.079	1000*
Ti334.941	100	Ti336.121	200

* höchste gemessene Konzentration

Optima 3000 XL:

Nachweisgrenzen ($\mu\text{g/L}$)

	radial	axial	
	klassisch	klass. MSF	
As 188.979	50	4.9	3.1
Cd 214.438	2	0.12	0.11
Cr 267.716	2	0.25	0.16
Ni 231.604	5	0.74	0.31
Pb 220.353	10	2.0	1.8
Se 196.026	70	3.9	1.9

Analysendauer: 1980 und heute

**für 10 Elemente in unterschiedlicher Konzentration;
3 Wiederholungsmessungen;
Meßzeiten jeweils mit Vorgabewerten;
Spülzeiten optimiert für minimale Verschleppung;
Meßparameter für jedes Gerät optimal gewählt**

ICP/5000	(1980)	13 Minuten
Plasma II	(1985)	7 Minuten
Optima 3X00	(1997)	3 Minuten