

Möglichkeiten und Grenzen der hochauflösenden Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)

Christoph Moor, Wim Devos und Christian Bissig*

Capabilities and Limitations of High-Resolution – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS)

Abstract: Coupling inductively coupled plasmas with sector field mass spectrometers has led to a remarkable improvement of the analytical capabilities in the field of trace element determinations during the last decade. Looking at the analysis of pure water, the limiting factors for determining metal concentrations in the ng/l range are shown. The sensitivity of modern instruments is high enough for most practical purposes, and in our case, the detection limits of all measured elements were limited by blank values.

A key factor for the analysis of soil and sediment samples is the content of total dissolved solids. The spectral resolution has to match the requirements given by the spectroscopic interferences. Therefore, a pre-analysis is necessary for diagnostic purposes if the matrix is not sufficiently known to predict the relevant interferences.

Keywords: Inductively coupled plasma · Mass spectrometry · Sector field mass spectrometry

1. Einleitung

Die Plasma-Massenspektrometrie (inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) ist in den letzten zehn Jahren zur leistungsfähigsten Technik der Elementspurenanalytik geworden [1] [2]. Da etwa sechzig Elemente quasi-simultan und empfindlicher als mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt werden können, fand sie auch rasch eine entsprechende Verbreitung. Wichtige Elemente wie S, P, K, Ca oder Fe konnten aber mit Quadrupol-Massenspektrometern nicht sehr empfindlich bestimmt werden, da spektrale Interferenzen hohe Untergrundsignale verursachten. Durch die Einführung von doppeltfokussierenden Sektorfeldgeräten mit einer höheren Auflösung wurde dieser Nachteil in der Mitte der neunziger Jahre behoben [2][3]. Diese Geräte litten aber lange unter Kinderkrankheiten, und erst die neuste Generation von Sektorfeld-ICP-MS können als ausgereifte, alltagstaugliche Geräte bezeichnet werden.

*Korrespondenz: Dr. C. Bissig
Eidgenössische Materialprüfungs- und
Forschungsanstalt (EMPA)
CH-8600 Dübendorf
Tel.: +41 1 823 55 11
Fax: +41 1 821 62 44
E-Mail: christian.bissig@empa.ch

An der EMPA wurde 1999 das weltweit erste ELEMENT2 von Finnigan MAT installiert. Mit diesem Gerät wurden Auflösung, Empfindlichkeit und Massenstabilität gegenüber der Vorgängerversion signifikant erhöht. In unserem Labor wird das Gerät vor allem für die Analytik von Reinstwasserproben sowie für Spurenanalysen in verschiedenen Matrices wie Bodenproben, Sedimente und Zementklinker eingesetzt.

2. Experimentelles

Die zwei für diese Arbeiten verwendeten Plasma-Massenspektrometer waren ein Sektorfeldgerät ELEMENT2 (Finnigan MAT) und ein Quadrupolgerät ELAN 6000 (Perkin Elmer-Sciex). Beide Geräte wurden unter Standardbedingungen betrieben.

Für die Experimente zur Bestimmung von Nachweisgrenzen wurde Reinstwasser (Leitfähigkeit 18 M Ω cm) mit einer Reinstwasseranlage (Millipore Gradient A10) im Labor produziert und an einem Reinluft-Arbeitsplatz der Klasse 100 direkt in 500 ml-PFA-Gefässe abgefüllt. Jeweils 10 ml der Probelösung wurde in ein PFA-Proberöhrchen transferiert und mit einem Tropfen HNO₃ (Merck, ultra-

pure) angesäuert. Auf die Zugabe eines internen Standards wurde wegen der Kontaminationsgefahr verzichtet. Die Proben wurden wieder verschlossen und anschliessend im Autosampler des ICP-MS – wieder unter Klasse 100-Reinraumbedingungen – unmittelbar vor der Analyse geöffnet. Eine Standardaddition wurde so durchgeführt, indem direkt in ein Messgefäss schrittweise eine Standardlösung mit 17 Elementen addiert wurde. Nach jeder Zugabe erfolgte eine Messung. Die Zugaben und Kontrolle des Verbrauches erfolgten gravimetrisch.

Sedimente und Bodenproben wurden mittels Mikrowellen-Druckaufschlüssen nach Zugabe von verschiedenen Mischungen von HCl, HNO₃ und HF in Lösung gebracht. Für die Analyse wurde jeweils Rh als interner Standard verwendet, um für die Unterschiede der Probenzufuhr (Zerstäubung) zu kompensieren.

3. Resultate

3.1. Reinstwasseranalysen

Im Reinstwasser waren von allen untersuchten Metallen messbare Konzentrationen im Bereich von 1 bis 100 ng/l vorhanden, sei es als Verunreinigung des Reinstwassers, der Säure, des Gefässes,

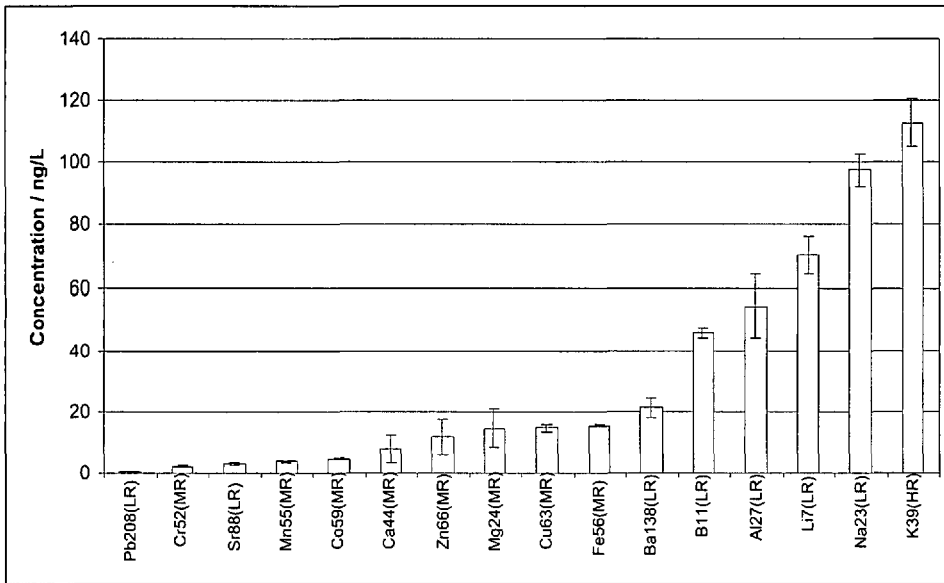


Fig. 1. Blindwerte in Reinstwasser mit dreifacher Standardabweichung.

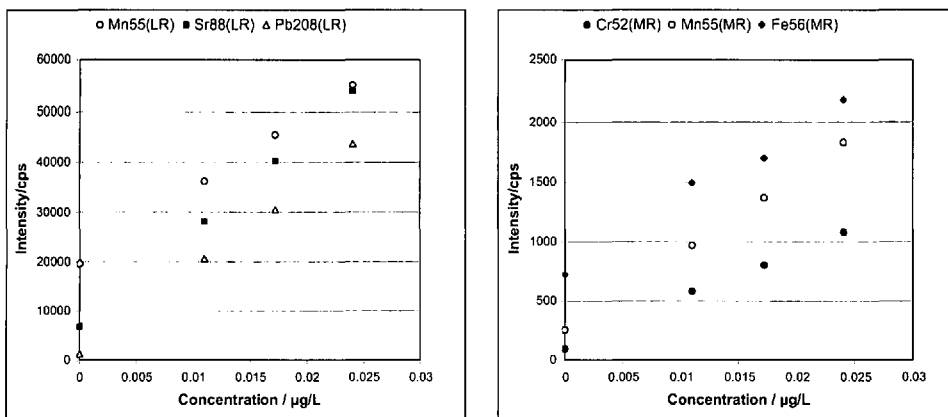


Fig. 2. Standardadditionen ausgewählter Elemente; links: Auflösung 300, rechts: Auflösung 4000.

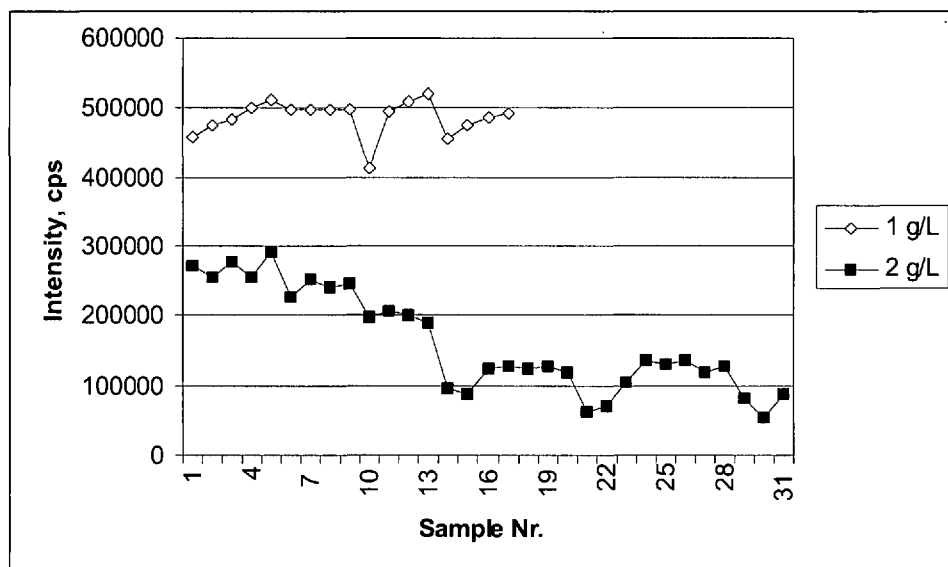


Fig. 3. Drift von Rh als internem Standard in Aufschlüssen von Bodenproben bei verschiedenen Gehalten an gelösten Feststoffen.

durch das Probenhandling, von einer Komponente des Probeneinführungssystemes oder des Spektrometers selber (Fig. 1). Eine hohe Standardabweichung deutet dabei auf ein Auswaschen einer Kontamination aus einer Gerätekomponente hin, eine kleine eher auf eine Verunreinigung des Gefäßes, der Säure oder des Wassers. Das heisst, dass sämtliche Bestimmungen durch die realisierbaren Blindwerte limitiert sind. Sind diese konstant, so können sie je nach Anordnung des Experimentes und Zweck der Analyse subtrahiert werden [4]. Durch die eingesetzten Standards (bis 5 µg/l) wurde das Probeneinführungssystem nachhaltig verunreinigt. Unterdessen wurde die entsprechenden Arbeitsabläufe und -vorschriften angepasst, so dass nur noch so hoch wie nötig kalibriert wird und vor jeder Messung eine Reinigung erfolgt. In Fig. 2 wird gezeigt, dass die Empfindlichkeit genug hoch ist, um in tiefer und mittlerer Auflösung bis in den ng/l-Bereich und darunter zu messen. Am Beispiel von Mn (exakte Masse 54.938 u) ist ersichtlich, dass mit einer Auflösung $R = 300$ Interferenzen $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ (54.962 u) und $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+\text{H}^+$ (54.973 u) mitgemessen werden, die einer Mn-Konzentration von 13 ng/l entsprechen. Mit der Auflösung $R = 4000$ werden diese Interferenzen nicht mehr erfasst und eine Mn-Konzentration von 3.7 ng/l gefunden.

In der Halbleiterindustrie, wo die Reinstwasseranalytik von zentraler Bedeutung ist, wird das Problem der Kontamination so gelöst, dass jeweils ein ICP-MS ausschliesslich für diese Proben zur Verfügung steht [4][5]. Da wir uns dies nicht leisten können, wechseln wir jeweils mindestens alle Teile aus, die mit der Probe in Berührung kommen: Schläuche, Zerstäuber, Sprühkammer, Injektorrohr und die Konen. Die hohe Empfindlichkeit des Gerätes zwingt einem einerseits dazu, alle bisher etablierten Abläufe des Probenhandlings, der Messung und der Reinigungsvorgänge zu überprüfen. Andererseits wird klar, dass für jede Analyse festgelegt werden muss, in welchem Konzentrationsbereich die Resultatsangabe erfolgen soll bzw. welche Nachweisgrenzen zu erzielen sind, damit der Aufwand auf ein sinnvolles Mass beschränkt werden kann.

3.2. Bestimmung von Schwermetallen in Sedimenten

Bei der Bestimmung von Schwermetallen in Sedimenten und Zementklinker werden ganz andere Anforderungen an das Gerät gestellt: spektrale Interferenzen durch Molekülonen von Matrixelemen-

ten müssen erkannt und die Auflösung entsprechend gewählt werden. Dabei wird zwischen benötigter Empfindlichkeit und Einfluss der Interferenz optimiert. Auch bezüglich der Stabilität der Massenkalkulation, Matrixeffekten, dem tolerierbaren Gehalt an gelösten Feststoffen sowie der Auswahl geeigneter Probeneinführungssysteme mussten wir zuerst Erfahrungen sammeln. Ein schlechtes Beispiel ist in Fig. 3 zu sehen: in Aufschlusslösungen von Bodenproben verursacht ein zu hoher Gehalt an gelösten Feststoffen (2 g/l) eine starke Signaldrift des internen Standards (Rh). Der Grund dafür sind Salzablagerungen, die sich an den Konen bilden. Bereits bei einer Verdünnung auf 1 g/l tritt dieser Effekt nicht mehr auf, das Signal schwankt innerhalb von 20%.

Es war nicht möglich, bestehende Methoden unbeschadet vom Quadrupol- auf das Sektorfeldgerät zu übertragen. Durch die Analyse von Referenzmaterialien und den Vergleich mit unabhängigen Methoden erfolgte eine ausführliche Neuvalidierung. Ein Beispiel einer spektralen Interferenz, die mit dem Sektorfeldgerät mit einer Auflösung von 4000 abgetrennt werden kann, ist in Fig. 4 gegeben. In Fig. 5 sind die Ni und Co-Gehalte von Bodenproben aufgetragen. Im Fall von Ni wurde mit dem Quadrupolgerät zu hohe Ni-Werte gefunden, da die Interferenz von $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ mitgemessen wird. Bei einer Auflösung von 4000 im Sektorfeldgerät wird sie abgetrennt.

Die Bestimmung von Schwermetallen in einem Sediment, das als Referenzmaterial vorgesehen ist, diente als weitere Überprüfung der Methode. Die Resultate sind in Fig. 6 dargestellt. Das Ergebnis kann als sehr gut betrachtet werden, insbesondere deshalb, da unter Berücksichtigung der Messunsicherheit [6] in allen Fällen eine Übereinstimmung mit dem zertifizierten Wert erreicht wurde. Die grosse Messunsicherheit im Fall von Zn ergab sich aus der Streuung zwischen verschiedenen Aufschlüssen und könnte auf eine inhomogene Verteilung von Zn im Material zurückzuführen sein, da auch bei der Zertifizierung eine grössere Unsicherheit gefunden wurde.

4. Zusammenfassung

Die Einführung des Sektorfeldgerätes hat sich für die bisher untersuchten Proben in verschiedener Hinsicht gelohnt. Die hohe Empfindlichkeit, die in der Reinstwasseranalytik erreicht wird, führt dazu, dass praktisch für alle Ele-

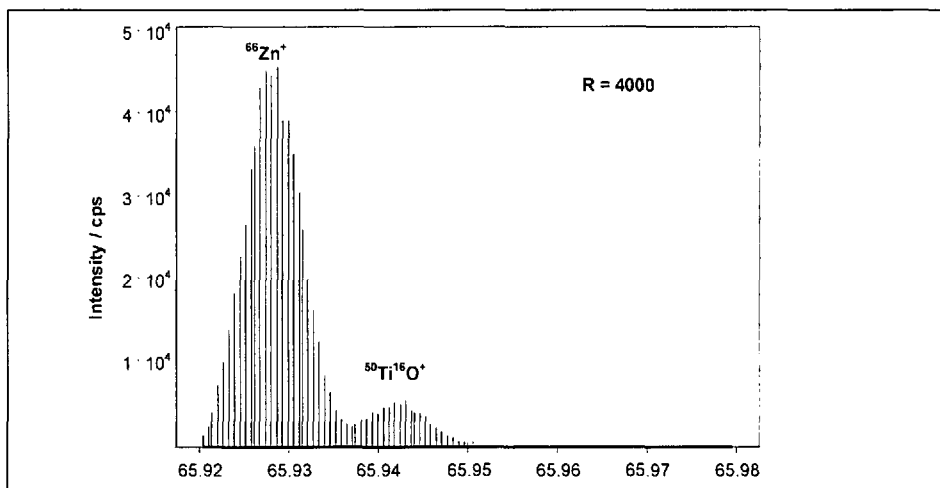


Fig. 4. Spektrale Interferenz auf Zn in einer Aufschlusslösung einer Bodenprobe.

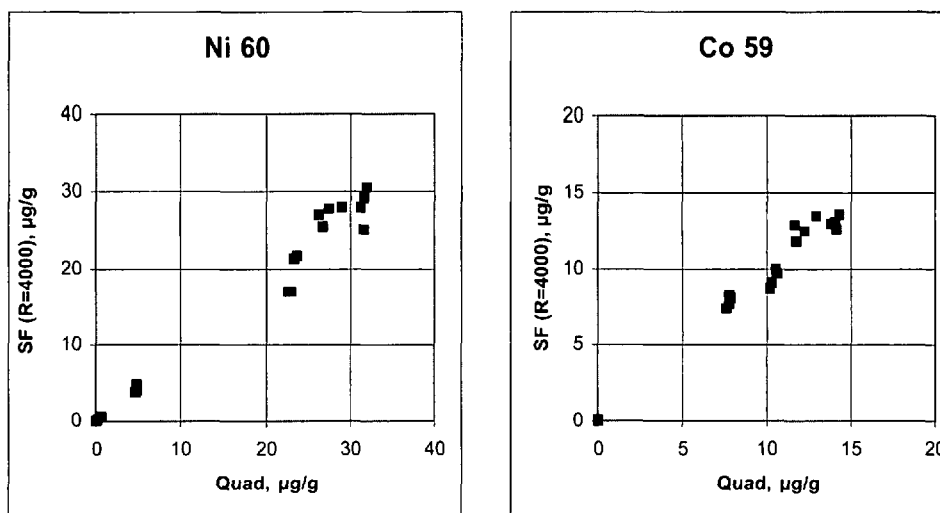


Fig. 5. Methodenvergleich mittels linearer Regression. Eine von eins abweichende Steigung im Fall von Nickel deutet auf eine Interferenz.

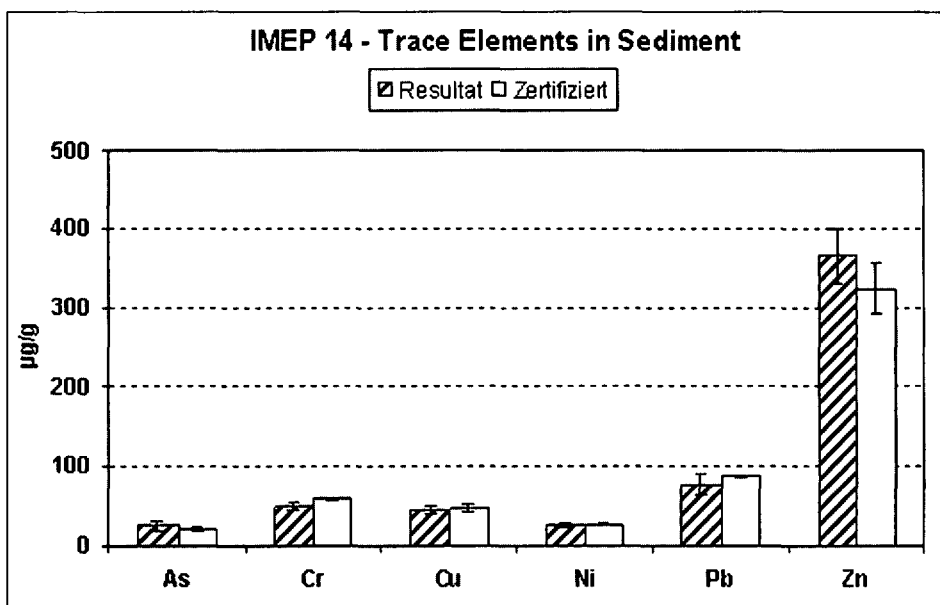


Fig. 6. Schwermetallgehalte in einem Referenzmaterial (marines Sediment aus Ringversuch IMEP 14, IRMM, Geel, Belgien).

mente die Kontrolle der Blindwerte zum einzig relevanten Beitrag wird, um noch tiefere Nachweisgrenzen zu erreichen. Die Analyse von geologischen Proben zeigt, dass die Methode durch die spektrale Auflösung bis weit über 10 000 tatsächlich für viele bisher interferierte Elemente dramatische Verbesserungen bringt. Die hohe Empfindlichkeit kann aber nur für die Elemente tatsächlich ausgenutzt werden, bei denen nicht gleichzeitig die hohe Auflösung benötigt wird. Zudem gibt es weiterhin Interferenzen, die nur mit noch höherer Auflösung getrennt werden könnten. In solchen Fällen

können bewährte Methoden wie Aerosoltrocknungen eingesetzt werden, um zum Beispiel die Bildung von Oxiden zu reduzieren. Im Routinebetrieb kann auch der etwas höhere Aufwand für Optimierungen ins Gewicht fallen. Trotz dieser Einschränkungen bringt die ICP-MS mit Sektorfeld-Massenspektrometer durch die spektrale Abtrennung von Interferenzen und die dadurch erweiterte Elementpalette wesentliche Vorteile gegenüber den Geräten mit Quadrupol-Massenspektrometern.

Eingegangen am 9. Januar 2001

- [1] J.E. Jarvis, A.L. Gray, R.S. Houk, 'Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry', Blackie, Glasgow, 1992.
- [2] A. Montaser, 'Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry', Wiley-VCH, New York, 1998.
- [3] N. Jakubowski, L. Moens, F. Vanhaecke, *Spectrochim. Acta B* 1998, 53, 1739.
- [4] R. Hoelzl, L. Fabry, L. Kotz, S. Pahlke, *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000, 366, 64.
- [5] M. Horn, *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999, 364, 385.
- [6] EURACHEM, 'Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement' Laboratory of the Government Chemist, London, 1995.

Chimia 55 (2001) 29–34
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009–4293

Fast Scan Submillimeter Spectroscopy Technique (FASSST): A New Analytical Tool for the Gas Phase

Siegward Albert^{*a} and Frank C. De Lucia^b

Abstract: A new FAsT Scan Submillimeter Spectroscopic Technique (FASSST) for analytical applications is described. It is based on voltage tunable Backward Wave Oscillators (BWOs), a fast scan to 'freeze' frequency instability, and optical calibration methods. FASSST, due to its high resolution, is used to record the gas phase rotational spectra of mixtures of molecules (e.g. aromatic or heterocyclic compounds). This technique provides an unambiguous identification of the individual component compounds. The combination of FASSST with gas chromatography is expected to be an excellent method for qualitative and quantitative analysis.

Keywords: Fast scanning technique · Gas phase spectroscopy · Rotational spectroscopy · Submillimeter spectral region

1. Introduction

A new FAsT Scan Submillimeter Spectroscopy Technique (FASSST) [1] is described which makes the lower part of the electromagnetic spectrum, the sub-

millimeter region (100 GHz–1 THz) accessible for analytical applications. The potential for use of microwave spectroscopy in chemical analysis has been recognized since its beginning [2]. However, successful spectrometers operating in this region have not yet been introduced due to the size, cost and complexity of such instruments.

The FAsT Scan Submillimeter Spectroscopy Technique (FASSST) described here overcomes these limitations. In addition, it offers significantly greater generality, speed, and detectability. This has been achieved by the use of 1) the submillimeter (~100–1000 GHz) spectral re-

gion, 2) a fast scanning 'optical' technique rather than the more traditional microwave phase-lock methodology, and 3) modern data acquisition, signal processing, and computing. Here we give a brief introduction into the field of submillimeter spectroscopy, followed by a detailed discussion of the FASSST system. We will discuss how FASSST makes it possible to identify the individual components in a mixture of sulfur dioxide, cyclopentene oxide and trimethylene sulfide. Finally, we present an outlook of further developments of the FASSST system and possible combinations with other analytical techniques.

^{*}Correspondence: Dr. S. Albert
^aLaboratorium für Physikalische Chemie
ETH Zürich (Zentrum)
CH-8092 Zürich
Tel.: +41 1 632 79 18
Fax: +41 1 632 10 21
E-Mail: albert@ir.phys.chem.ethz.ch
^bDepartment of Physics
Ohio State University
Columbus, OH 43210, USA