

DIN EN ISO 17294-1

ICS 13.060.50

**Wasserbeschaffenheit –
Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie
(ICP-MS) –
Teil 1: Allgemeine Anleitung (ISO 17294-1:2004);
Deutsche Fassung EN ISO 17294-1:2006**

Water quality –
Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) –
Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004);
German version EN ISO 17294-1:2006

Qualité de l'eau –
Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) –
Partie 1: Lignes directrices générales (ISO 17294-1:2004);
Version allemande EN ISO 17294-1:2006

Gesamtumfang 58 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Diese Norm ist Bestandteil der Reihe

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung —
Kationen (Gruppe E)

und beschreibt das Verfahren

Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma Massenspektrometrie
(ICP-MS) — Teil 1: Allgemeine Anleitung (E 36).

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (DIN EN ISO 17294-1:2006) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der NA 119-01-03-01-11 AK „Atom-spektrometrische Verfahren und Mineralisierung“ des NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

In der Reihe ISO 17294 existieren folgende Teile unter dem Haupttitel *Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*:

- *Part 1: General guideline*
- *Part 2: Determination of 62 elements*

Diese im Jahr 2005 korrigierte Version der ISO 17294-1:2004 beinhaltet Korrekturen der Symbole für die instrumentelle Nachweisgrenze, die Nachweisgrenze der Verfahren, Korrekturen zu den Gleichungen (1) und (3) und einige kleinere redaktionelle Korrekturen.

Die als DIN-Normen veröffentlichten Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und von dem Wiley-VCH Verlag publiziert.

Alle für die Abwasserverordnung (AbwV) — enthalten in der neuen Verordnung zu § 7a des Gesetzes zur Ordnung des Wasserhaushaltes (WHG) über „Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer und zur Anpassung des Abwasserabgabengesetzes“ — relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit der AbwV und dem WHG und allen noch fortgeltenden Abwasserverwal-

tungsvorschriften als Loseblattsammlung „Analyseverfahren in der Abwasserverordnung — Rechtsvorschriften und Normen“ mit dem Ergänzungsband 1 (DIN-Normen), Ergänzungsband 2 (DIN-EN- und DIN-EN-ISO-Normen) und dem Ergänzungsband 3 (DIN-, DIN-EN- und DIN-EN-ISO-Normen) herausgegeben worden.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „*Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)	(DIN 38402)
Sensorische Verfahren (Gruppe B)	(DIN 38403)
Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)	(DIN 38404)
Anionen (Gruppe D)	(DIN 38405)
Kationen (Gruppe E)	(DIN 38406)
Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)	(DIN 38407)
Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)	(DIN 38408)
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)	(DIN 38409)
Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)	(DIN 38410)
Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)	(DIN 38411)
Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)	(DIN 38412)
Einzelkomponenten (Gruppe P)	(DIN 38413)
Schlamm und Sedimente (Gruppe S)	(DIN 38414)
Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)	(DIN 38415)

Außer den in der Reihe DIN 38402 bis DIN 38415 genormten Untersuchungsverfahren liegen eine Reihe Internationaler und Europäischer Normen als DIN-EN-, DIN-EN-ISO- und DIN-ISO-Normen vor, die ebenfalls Bestandteil der „Deutschen Einheitsverfahren“ sind.

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon 030 2601–2448, oder die Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, Postanschrift 10772, Auskunft.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 3696	siehe DIN ISO 3696
ISO 5725 1	siehe DIN ISO 5725-1
ISO 5725 2	siehe DIN ISO 5725-2

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten
Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 1: Allgemeine
Anleitung (ISO 17294-1:2004)

Water quality – Application of inductively coupled plasma
mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines
(ISO 17294-1:2004)

Qualité de l'eau – Application de la spectrométrie de masse
avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) – Partie 1:
Lignes directrices générales (ISO 17294-1:2004)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 11. September 2006 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	3
2 Normative Verweisungen	3
3 Begriffe	4
4 Grundlage des Verfahrens	9
5 Instrumentelle Ausstattung	9
6 Interferenzen durch begleitende Elemente	21
7 Geräteeinstellungen	30
8 Verfahrensentwicklung	33
9 Durchführung	41
Anhang A (informativ) Spektrale Interferenzen, Wahl der Isotope und Nachweisgrenzen für Quadrupol-ICP-MS-Geräte	44
Literaturhinweise	54

Vorwort

Der Text von ISO 17294-1:2004 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als EN ISO 17294-1:2006 durch das Technische Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ übernommen, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis April 2007, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis April 2007 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 17294-1:2004 wurde vom CEN als EN ISO 17294-1:2006 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von ISO 17294 legt die Grundlagen der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) fest und gibt allgemeine Hinweise für die Anwendung dieser Technik zur Bestimmung von Elementen in Wasser. Im Allgemeinen wird die Messung in Wasser durchgeführt, kann aber auch auf Gase, Dämpfe oder feine partikuläre Substanzen angewendet werden. Diese Internationale Norm bezieht sich auf die Anwendung der ICP-MS für die Wasseranalytik.

Die eigentliche Durchführung der Elementbestimmung für spezifische Elemente und Matrices wird jeweils in separaten Internationalen Normen beschrieben. Die individuellen Teile von diesen Internationalen Normen verweisen auf diese Anleitung für die grundlegenden Prinzipien, Verfahren und Gerätekonfigurationen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO Guide 30, *Terms and definitions used in connection with reference materials*

ISO Guide 32, *Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials*

ISO Guide 33, *Uses of certified reference materials*

ISO 3534-1, *Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: Probability and general statistical terms*

ISO 3696:1987, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*

ISO 5725-1, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions*

ISO 5725-2, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*

ISO 6206, *Chemical products for industrial use — Sampling — Vocabulary*

ISO 6955, *Analytical spectroscopic methods — Flame emission, atomic absorption and fluorescence — Vocabulary*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 5725-1, ISO 6206, ISO 6955 und ISO Guide 32 und die folgenden Begriffe.

3.1

Genauigkeit

Grad der Übereinstimmung zwischen einem Ermittlungsergebnis und dem anerkannten Referenzwert

ANMERKUNG Bei Anwendung auf eine Gruppe von Messdaten beschreibt der Begriff Genauigkeit die Kombination aus zufälligen und systematischen Fehlerkomponenten. Genauigkeit umfasst Präzision und Richtigkeit.

3.2

Analyt

zu bestimmende(s) Element(e)

3.3

Blindwertlösung

in gleicher Weise wie die Kalibrierlösung hergestellte Lösung, aber ohne den Analyten

3.4**Kalibrierlösung**

zur Kalibrierung des Gerätes verwendete Lösung, die aus (einer) Stammlösung(en) oder einem zertifizierten Standard hergestellt wird

3.5**Kontrollstandard**

Lösung bekannter Zusammensetzung mit einer Konzentration des/der Analyten innerhalb der Spannweite der Kalibrierung, aber von dieser unabhängig hergestellt

3.6**Bestimmung**

gesamter Prozess von der Vorbereitung der Probenlösung bis einschließlich der Messung und Berechnung des Endergebnisses

3.7**Laborprobe**

dem Labor zur Analyse zur Verfügung gestellte Probe

3.8**Linearität**

enge, lineare mathematische Beziehung zwischen dem (gemittelten) Ergebnis der Messung (Signal) und der Menge (Konzentration) des zu bestimmenden Analyten

3.9**Linearitäts-Kontrolllösung**

Lösung mit bekannter Konzentration der Matrixkomponenten, aber mit der halben Analytkonzentration der (höchsten) Kalibrierlösung

3.10**instrumentelle Nachweisgrenze**

L_{DI}

kleinste Konzentration, die unter Verwendung eines kontaminationsfreien Gerätes und einer Blindwertlösung mit einer definierten statistischen Wahrscheinlichkeit detektiert werden kann

3.11**Mittelwert**

arithmetisches Mittel aus n Ergebnissen, ausgedrückt als (normierte) Intensität oder Massenkonzentration (ρ)

ANMERKUNG Die Massenkonzentration wird in der Einheit Milligramm je Liter ausgedrückt.

3.12

Nachweisgrenze der Verfahren

L_{DM}

kleinste Konzentration eines Analyten, die mit einem konkreten Verfahren mit einer definierten statistischen Wahrscheinlichkeit detektiert werden kann

3.13

Netto-Intensität

I

nach der Korrektur bezüglich isobarer oder Molekülioneninterferenzen mit Hilfe von Korrekturgleichungen erhaltenes Signal

3.14

normierte Netto-Intensität

I_R

Netto-Intensität dividiert durch das Signal eines Referenzelementes

3.15

Optimierungslösung

Lösung, die zur Massenkali­brierung und zur Optimierung der Geräteeinstellungen verwendet wird

BEISPIEL Einstellung der maximalen Empfindlichkeit bei gleichzeitiger Minimierung der Bildungs­raten für Oxide und doppelt geladene Ionen.

3.16

Präzision

Grad der Übereinstimmung zwischen voneinander unabhängigen Ermittlungsergebnissen, die unter festgelegten Bedingungen ermittelt wurden

ANMERKUNG Präzision hängt ausschließlich von der Verteilung zufälliger Abweichungen ab und bezieht sich nicht auf den wahren Wert oder den vorgegebenen Wert.

3.17

„reine Chemikalie“

Chemikalie der höchsten verfügbaren Reinheit und von bekannter Stöchiometrie; der Gehalt an Analyten und Verunreinigungen sollte mit einer allgemein anerkannten Sicherheit bekannt sein

3.18

Brutto-Intensität

I_{raw}

nicht korrigiertes Signal

3.19**Reagenzienblindwertlösung**

Lösung, die hergestellt wird, indem zum Lösemittel (i. d. R. deionisiertes Wasser) die gleiche Menge Reagenzien zugesetzt wird wie zu den Probenlösungen (gleiches Endvolumen)

3.20**Vergleichpräzision**

R

Präzision unter Vergleichbedingungen

[ISO 3534-1]

3.21**Vergleichbedingungen**

Bedingungen, bei denen Ermittlungsergebnisse mit demselben Verfahren an denselben Untersuchungsobjekten in unterschiedlichen Laboratorien von unterschiedlichen Bearbeitern mit unterschiedlicher Geräteausrüstung ermittelt werden

[ISO 3534-1]

3.22**Vergleichstandardabweichung**

Standardabweichung von Ermittlungsergebnissen, die unter Vergleichbedingungen ermittelt werden

[ISO 3534-1]

3.23**Vergleichgrenze**

Wert, kleiner oder gleich dem Wert, für den die absolute Differenz zwischen zwei Ermittlungsergebnissen unter Vergleichbedingungen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erwartet werden kann

3.24**Wiederholpräzision**

r

Präzision unter Wiederholbedingungen

[ISO 3534-1]

3.25**Wiederholbedingungen**

Bedingungen, bei denen unabhängige Ermittlungsergebnisse mit demselben Verfahren an denselben Untersuchungsobjekten in denselben Laboratorien von denselben Bearbeitern mit derselben Geräteausrüstung innerhalb eines kurzen Zeitintervalls ermittelt werden

[ISO 3534-1]

3.26

Wiederholstandardabweichung

Standardabweichung von Ermittlungsergebnissen, die unter Wiederholbedingungen ermittelt werden

[ISO 3534-1]

3.27

Wiederholgrenze

Wert, kleiner oder gleich dem Wert, für den die absolute Differenz zwischen zwei Ermittlungsergebnissen unter Wiederholbedingungen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erwartet werden kann

3.28

Ergebnis

Zahlenwert einer Messung

ANMERKUNG Das Ergebnis wird üblicherweise als Massenkonzentration (ρ) in der Einheit Milligramm je Liter ausgedrückt.

3.29

Empfindlichkeit

S

Quotient aus der Veränderung der Signalstärke (dI) und der zugehörigen Veränderung in der Analytkonzentration (dC):

$$S = \frac{dI}{dC}$$

3.30

Stammlösung

aus „reinen Chemikalien“ hergestellte Lösung mit genau bekannter Konzentration des oder der Analyten

ANMERKUNG Stammlösungen sind Referenzmaterialien im Sinne des ISO Guide 30.

3.31

Untersuchungsprobe

aus der Laborprobe hergestellt (zum Beispiel durch Mahlen oder Homogenisieren)

3.32

Probenlösung

aus einem Teil (Teilprobe) der zu untersuchenden Probe nach den erforderlichen Spezifikationen derart hergestellte Lösung, dass sie für die vorgesehenen Messungen verwendet werden kann

3.33**Richtigkeit****systematische Abweichungskomponente**

Grad der Übereinstimmung zwischen dem aus einer großen Serie von Ermittlungsergebnissen erhaltenen Mittelwert und einem anerkannten Referenzwert

ANMERKUNG Das Richtigkeitsmaß wird üblicherweise mittels einer systematischen Abweichungskomponente („bias“) ausgedrückt.

3.34**Messunsicherheit**

dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise als Konzentration des Analyten zugeordnet werden könnten

4 Grundlage des Verfahrens

ICP-MS steht für induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie. In diesem Zusammenhang ist ein Plasma eine kleine Wolke aus heißem (6 000 K bis 10 000 K) und teilweise (ungefähr zu 1 %) ionisiertem Argongas. Kalte Plasmen weisen Temperaturen von lediglich etwa 2 500 K auf. Das Plasma wird durch ein Hochfrequenz-Wechselfeld aufrechterhalten. Die Probe wird als Aerosol in das Plasma eingebracht. Flüssige Proben werden mittels eines Zerstäubers in ein Aerosol umgewandelt. Im Plasma verdampft das Lösemittel der Probe, und die darin enthaltenen Verbindungen werden in ihre atomaren Grundbausteine zerlegt (Dissoziation, Atomisierung). Die Atome des oder der Analyten werden in den meisten Fällen nahezu vollständig ionisiert.

Im Massenspektrometer werden die Ionen entsprechend ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis (m/z) getrennt (Identifizierung des Elementes); die Konzentration des Elementes ist der Anzahl der Ionen proportional.

ICP-MS ist eine relative Messtechnik. Der Proportionalitätsfaktor zwischen dem Signal und der Analytkonzentration wird durch die Tatsache beeinflusst, dass nur ein Bruchteil der zugeführten Atome des Analyten den Detektor (als Ion) erreicht. Der Proportionalitätsfaktor wird durch die Messung von Kalibrierlösungen ermittelt (Kalibrierung).

5 Instrumentelle Ausstattung**5.1 Allgemeines**

Dieser Abschnitt beschreibt die prinzipiellen Komponenten eines ICP-Massenspektrometers. Diese sind in Bild 1 in Form eines schematischen Blockdiagramms dargestellt.

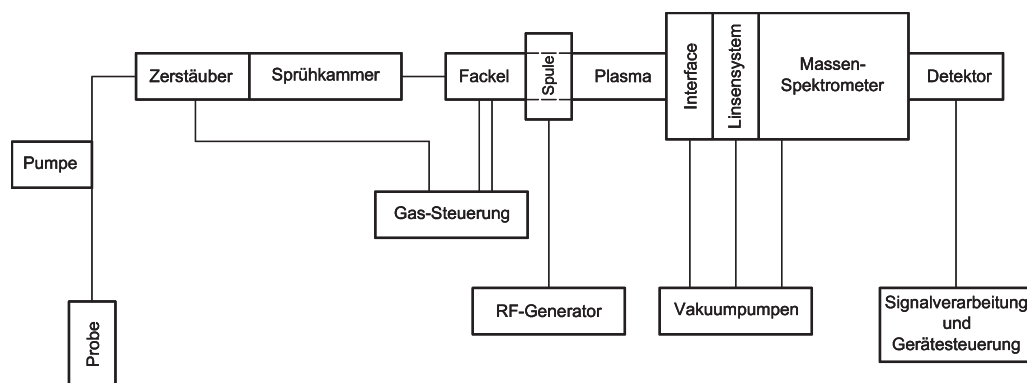


Bild 1 — Schematische Blockzeichnung eines ICP-Massenspektrometers

5.2 Probenzuführungssystem

5.2.1 Allgemeines

Um die zu messenden Lösungen in das Plasma einzubringen, werden üblicherweise eine Pumpe, ein Zerstäuber und eine Sprühkammer benutzt. Die Pumpe transportiert die Lösung zum Zerstäuber. Im Zerstäuber wird die Lösung durch einen Argonstrom zu einem Aerosol vernebelt (zu Besonderheiten bei der Verwendung eines Ultraschall-Zerstäubers siehe 5.2.3). Große Tropfen werden in der Sprühkammer durch Kollision mit den Wänden oder mit anderen Teilen der Kammer aus dem Aerosol entfernt und als Flüssigkeitsstrom aus der Kammer abgepumpt. Das erzeugte Aerosol wird mit Hilfe eines Zerstäubergas-Stromes (Proben-Zuführungsgas) durch das Injektorrohr der Fackel (5.3) in das Plasma transportiert.

Die Konstruktion des Probenzuführungssystems ist dermaßen zu gestalten, dass:

- die durchschnittliche Masse je Aerosol-Tropfen so gering wie möglich ist;
- die Menge des je Zeiteinheit in das Plasma eingebrachten Aerosols so konstant wie möglich ist;
- die Tropfengrößenverteilung und die je Zeiteinheit zugeführte Aerosolmenge soweit wie möglich von der zu messenden Lösung unabhängig sind (Matrixeinfluss, siehe 6.3);
- die Zeit nach der Zuführung einer Lösung bis zur Bildung eines stabilen Aerosols so kurz wie möglich ist;
- die mit der Probe oder dem Aerosol in Kontakt tretenden Teile des Systems durch die Lösung weder korrodiert noch kontaminiert werden;
- Verschleppungseffekte von einer Probe zu nachfolgenden Proben minimiert sind.

Die Bestandteile des Probenzuführungssystems müssen gegenüber den in der Probe zu erwartenden korrosiv wirkenden Substanzen (z. B. starken Säuren) widerstandsfähig sein. Das für Pumpenschläuche verwendete Material sollte gegenüber Auflösung und chemischen Angriff durch die zu zerstäubende

Lösung resistent sein. Komponenten, die in direkten Kontakt mit der Lösung kommen, werden häufig aus speziellen Kunststoffen gefertigt. Wenn Fluorwasserstoff-Säure (Flusssäure) zerstäubt wird, muss die Verwendung von Glas und Quarz vermieden werden. In solchen Fällen müssen Zerstäuber, Sprühkammer und das Injektorrohr der Fackel aus geeigneten, inerten Materialien gefertigt sein.

Die einzelnen Bestandteile des Probenzuführungssystems werden nachfolgend mit Bezug auf die oben genannten Anforderungen erläutert und einige Typen beispielhaft miteinander verglichen.

5.2.2 Probenzuführungspumpe

Die Verwendung einer peristaltischen Pumpe zum Transport der Lösung zum Zerstäuber ist zwar für einige Zerstäubertypen (5.2.3) nicht zwingend erforderlich, in den meisten Fällen ist sie aber trotzdem wünschenswert, um die zugeführte Probenmenge möglichst unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung zu halten. Alle modernen Geräte sind mit einer Probenzuführungspumpe ausgestattet.

Es ist ratsam, eine Pumpe mit der größtmöglichen Anzahl an Rollwalzen und einer möglichst hohen Umdrehungszahl zu verwenden, um Pulsationen in der Zuführung der Lösung zu vermeiden. Der Durchfluss der von der Pumpe transportierten Lösung liegt meist zwischen 0,1 ml und 1,5 ml je Minute.

5.2.3 Zerstäubersystem

Die gängigsten Zerstäubertypen sind konzentrische Zerstäuber [z. B. Meinhard¹⁾], „cross-flow“-Zerstäuber, V-Spalt-Zerstäuber und Ultraschall-Zerstäuber (USN). Konzentrische Zerstäuber (und auch manche „cross-flow“-Zerstäuber) sind selbstansaugend und können somit auch ohne Pumpe betrieben werden, wenngleich dies in der Praxis selten genutzt wird. Zerstäuber (mit Ausnahme des USN) können aus Glas oder harten, inerten Kunststoffen gefertigt werden.

Konzentrische Zerstäuber bestehen aus zwei konzentrischen Röhren, deren äußere sich am Ende verjüngt. Die Lösung fließt durch die innere Röhre und das Zerstäubergas (5.4) durch die äußere der beiden Röhren, wobei ein Unterdruck um die Spitze der inneren Röhre entsteht, durch den kleine Tröpfchen (Aerosol) vom Lösungsstrom abgerissen werden. Derartige Zerstäuber sind am besten für Lösungen mit niedrigem Gehalt an gelösten Feststoffen geeignet, es gibt aber auch Modelle, die weniger empfindlich gegenüber signifikanten Mengen an gelösten Feststoffen in der zu zerstäubenden Lösung sind.

„Cross-Flow“-Zerstäuber bestehen aus zwei im rechten Winkel zueinander angebrachten Kapillaren. Eine der Kapillaren wird für den Transport der Lösung benutzt, die andere für den Transport des Zerstäubergases. Je nach Kapillardurchmesser und Abstand zwischen den Kapillaröffnungen können „cross-

1) Der Meinhard-Zerstäuber ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Teils von ISO 17294 und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch ISO.

flow“-Zerstäuber auch selbstansaugend sein. Bei größeren Kapillardurchmessern ist die Gefahr von Verstopfungen zwar geringer, aber für den Lösungstransport ist in diesen Fällen die Verwendung einer Pumpe notwendig.

Im V-Spalt-Zerstäuber fließt die Lösung durch eine vertikale, V-förmige Rinne zur Auslassöffnung des Zerstäubergases. Die Lösung wird durch die hohe lineare Strömungsgeschwindigkeit des Gases an der Auslassöffnung von sehr geringem Durchmesser zerstäubt. Der V-Spalt-Zerstäuber wurde für Lösungen mit hohen Gehalten an gelösten Inhaltsstoffen und/oder suspendierten Partikeln entwickelt, obwohl er auch erfolgreich für die Zerstäubung von verdünnten oder homogenen Lösungen verwendet wird. Von ähnlicher Bauart sind der Burgener-Zerstäuber²⁾ und der „cone-spray“-Zerstäuber, die von der äußeren Form sehr stark dem konzentrischen Zerstäuber ähneln. Statt in einer V-förmigen Rinne fließt bei diesen Zerstäubern die Lösung durch einen konisch geformten Bereich an der Zerstäuberspitze über die Auslassöffnung des Zerstäubergases.

Beim Ultraschall-Zerstäuber wird die Lösung durch eine Röhre an eine Membran herangeführt, die mit Ultraschallfrequenz vibriert. Der Anteil an produziertem Aerosol (Effizienz) liegt typischerweise bei 10 % bis 20 % der zugeführten Lösung. Bedingt durch diesen hohen Aerosolanteil, muss das Aerosol vor der Einführung in das Plasma getrocknet (desolvatisiert) werden, um zu vermeiden, dass dieses erlischt. Das Aerosol wird durch einen Zerstäubergasstrom in das Plasma transportiert. Nachteile des Ultraschall-Zerstäubers sind seine größere Empfindlichkeit gegenüber Matrixeffekten, eine geringe Toleranz gegenüber hohen Gehalten an gelösten Feststoffen und längere Spülzeiten.

Bei den anderen oben beschriebenen Zerstäubern beträgt die Effizienz typischerweise nur wenige Prozent. Die Effizienz erhöht sich bei Verringerung der Lösungszuführung. Speziell entwickelte konzentrische Mikrozerstäuber aus harten Spezialkunststoffen können bei Durchflüssen von 10 µl/min bis 100 µl/min eine Effizienz von nahezu 100 % erreichen. Diese konzentrischen Mikrozerstäuber zeigen oft eine sehr gute Präzision (niedrige relative Standardabweichung des Signals) und können auch mit einer Trocknungsmembran [siehe 6.2.1 a)] kombiniert werden.

Für spezielle Anwendungen können andere Zerstäubertypen verwendet werden.

5.2.4 Sprühkammer

In der Sprühkammer (zum Beispiel Scott-Typ (doppelte konzentrische Röhren), Zyklon-Typ oder Prallkugel-Typ) werden die größeren Tropfen des Aerosols in flüssiger Form entfernt. Um in der Kammer einen Überdruck aufzubauen und aufrechtzuerhalten, muss die Flüssigkeit über einen Ablaufschlauch unter Ausnutzung des hydrostatischen Druckes oder durch Pumpen abgeführt werden.

2) Der Burgener-Zerstäuber ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Teils von ISO 17294 und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch ISO.

Um Druckschwankungen in der Kammer zu vermeiden, die sich als Signalschwankungen auswirken könnten, muss die Flüssigkeit gleichmäßig abgeführt werden.

Durch Kühlung der Kammer auf 2 °C bis 5 °C kondensiert der während der Zerstäubung erzeugte Wasserdampf und reduziert somit die ins Plasma gelangende Wasserfracht. Durch diese Maßnahme kann die Bildung interferierender polyatomarer Ionen reduziert werden; siehe 6.2.2.

5.2.5 Andere Systeme

Für spezielle Anwendungen gibt es andere Typen von Probenezuführungssystemen. Dies können z. B. Laser- oder Funken-Ablation von Feststoff-Proben, Evaporation der Lösung mittels Graphitrohr-Ofen oder Metalldraht, Einführung eines Gases oder des Analyten in Gasform (wie z. B. in der Hydrid-Technik), Systeme für die direkte Einführung von Feststoffen in das Plasma, z. B. in Form von feindispersen Pulver in einem Lösemittel („slurry“-Technik), und die Einführung mittels eines Graphitstabes direkt in das Plasma sein.

Beim direkten Injektions-Zerstäuber (direct injection nebulizer: DIN) wird statt des inneren Rohres (Injektor, siehe 5.3) ein pneumatischer, konzentrischer Mikrozerstäuber in die Plasmafackel eingebracht. Dieses System hat eine Effizienz der Probeneinführung von nahezu 100 % bei einem Durchfluss der Probenlösung von typischerweise 10 µl/min. Ein DIN-Zerstäuber kann für Techniken benutzt werden, die ein transientes Signal liefern (z. B. Kopplungen mit Chromatographie- oder Fließinjektions-Einheiten) und für die Minimierung von Memory-Effekten von z. B. Bor, Molybdän und Quecksilber.

Derartige Systeme werden im vorliegenden Dokument nicht weiter beschrieben.

5.3 Fackel und Plasma

Die Fackel besteht aus drei konzentrischen Rohren und kann entweder als eine zusammenhängende Einheit oder aus separaten Einzelkomponenten konstruiert sein. Als Material wird im Allgemeinen Quarz verwendet. In manchen Fällen ist das innerste Rohr (Proben-Einführungrohr bzw. Injektorrohr) aus inertem Material, z. B. Aluminiumoxid, gefertigt. Es endet normalerweise 4 mm bis 5 mm vor der ersten Windung der Spule. Das im Probeneinführungssystem generierte Aerosol fließt, transportiert durch einen (Argon-)Gasstrom (das Zerstäubergas), durch das Injektorrohr mit einem Durchfluss von ungefähr 0,5 l/min bis 1,5 l/min.

Das Hilfsgas fließt zwischen dem Injektorrohr und der mittleren Röhre mit einem Durchfluss von 0 l/min bis 3 l/min. Ob ein Hilfsgas benutzt wird oder nicht, hängt vom jeweils benutzten Gerät, dem verwendeten Lösemittel, der Salzkonzentration usw. ab. Zweck des Hilfsgases ist es, den Abstand zwischen Fackel und Plasma sicherzustellen und somit die Temperatur am Ende des Injektorrohres und des mittleren Rohres zu reduzieren. Dadurch können Ablagerungen gelöster Inhaltsstoffe und der Aufbau einer Kohlenstoffschicht (bei Zerstäubung organischer Lösemittel) auf dem Injektorrohr verhindert werden.

Das Plasmagas strömt zwischen der mittleren und der äußeren Röhre mit einem Durchfluss von 12 l/min bis 20 l/min. Die Funktion des Plasmagases ist die Aufrechterhaltung des Plasmas und die Kühlung des äußeren Rohres der Plasmafackel.

Um das vordere Ende der Fackel herum ist eine (mit Wasser oder Argon) gekühlte Spule mit zwei bis fünf Windungen angebracht. Ein hochfrequenter Wechselstrom fließt durch die Spule und erzeugt das Plasma (siehe 5.5).

Die Fackel ist im Allgemeinen in einem abgetrennten Gehäuse untergebracht, das wegen der Wärmeentwicklung und der Freisetzung schädlicher Gase an ein Abluft-System (Absaugung) angeschlossen sein muss. Das Metall dieses Gehäuses schützt den Benutzer und das Gerät (die Elektronik) gegen die hochfrequente Strahlung, die von der Spule ausgeht, und gegen die vom Plasma emittierte ultraviolette Strahlung. Die visuelle Kontrolle des Plasmas wird durch ein spezielles Fenster, dessen abgedunkeltes Glas die Augen des Beobachters vor der intensiven Strahlung des Plasmas schützt, ermöglicht.

Eine geerdete Abschirmung aus Metall („shield torch“) kann zwischen Spule und Fackel positioniert werden, um insbesondere die Bildung argonbürtiger (poly)atomarer Ionen (siehe 6.2) zu verringern, die bei der Bestimmung von K, Ca und Fe stören. Kaltplasma-Bedingungen (relativ geringe Plasmaleistung und hoher Durchfluss des Zerstäubergases) können ebenso benutzt werden, um bezüglich dieser Effekte eine Optimierung zu erzielen.

5.4 Gaszuführung und Gassteuerung

In nahezu jedem Gerät wird Argon als Zerstäubergas (Probenzuführungsgas), Hilfsgas und Plasmagas verwendet. Argon mit einer Reinheit von mehr als 99,995 % wird bevorzugt. Genau dosierte Mengen von Sauerstoff können dem Zerstäubergas zugemischt werden, um die Bildung einer Kohlenstoffschicht auf den Konen zu vermeiden, wenn Lösungen mit organischen Lösemitteln analysiert werden. Zu hohe Zugabe von Sauerstoff führt zum „Abbrennen“ des „Sampling“-Konus (siehe auch 5.6). Mischungen aus Argon und Wasserstoff oder Stickstoff können die Empfindlichkeit für einige Elemente erhöhen und/oder die Bildung interferierender polyatomarer Ionen (siehe 6.2) verringern.

Die verschiedenen Gasflüsse müssen stabil sein. Dies gilt insbesondere für das Zerstäubergas. Die besten Ergebnisse werden mit Massenflussreglern erzielt, die den Massenfluss eines Gases konstant und nahezu unabhängig von Temperatur und Vordruck halten.

5.5 Hochfrequenzgenerator

Der Generator liefert einen Wechselstrom mit einer Frequenz zwischen 27 MHz und 56 MHz und einer Leistung zwischen 0,6 kW und 2 kW zur Aufrechterhaltung des Plasmas. Im Allgemeinen werden Halbleiter-Generatoren verwendet. Zwei verschiedene Generatortypen sind verfügbar: quarzstabilisierte und frei oszillierende.

Quarzstabilisierte Generatoren steuern aufgrund ihrer Bauart sowohl die Leistung als auch die Frequenz des Magnetfeldes. Die erzeugte Leistung und die