

Die Leistungsfähigkeit der ICP-Emissionsspektroskopie zur Bestimmung von Spurenelementen in biologisch-medizinischen und in Umweltproben

P. Schramel¹, B.-J. Klose² und S. Hasse¹

¹ Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, Institut für Angewandte Physik, Physikalisch-Technische Abteilung, D-8042 Neuherberg

² Kreiskrankenhaus Erding, Frauenklinik, D-8058 Erding, Federal Republic of Germany

Efficiency of ICP Emission Spectroscopy for the Determination of Trace Elements in Bio-Medical and Environmental Samples

Summary. The possibilities of ICP (Inductively Coupled Plasma) emission spectroscopy for the quantitative determination of trace elements in bio-medical (tissues, body-fluids) and in environmental samples (plants, soils, sludges) are discussed in alphabetical order of the elements by means of practical examples. In particular, possible matrix influences, physical interferences (overlapping), choice of the device parameters and comparison with other analytical methods are described.

Zusammenfassung. Die Möglichkeiten der ICP (Inductively Coupled Plasma)-Emissionsspektroskopie für die quantitative Bestimmung von Spurenelementen in biologisch-medizinischen Proben (Gewebe, Körperflüssigkeiten) und in Umweltproben (Pflanzen, Böden, Klärschlämme u. a.) werden in alphabetischer Reihenfolge der Elemente an Hand von praktischen Beispielen aus dem täglichen Laborbetrieb diskutiert. Im besonderen wird auch auf mögliche Matrixeinflüsse, physikalische Interferenzen (Linienüberlagerungen), Wahl der optimalen Geräteparameter und auf den Vergleich mit anderen analytischen Verfahren eingegangen.

Einleitung

Die moderne analytische Chemie, vor allem im Bereich der anorganischen Analytik von Spurenelementen, ist fast ausschließlich auf physikalische Analysentechniken angewiesen (Atomspektroskopie, Aktivierungsanalyse, Polarographie, Röntgenfluoreszenzspektroskopie, Massenspektrometrie u. a.). Zu den empfindlichsten und nachweisstärksten Methoden, die auch in der Routine eingesetzt werden können, d. h. daß sie auch für große Probenserien einsetzbar sind, zählen heute die Verfahren der Atomspektroskopie. Dazu gehören vor allem die Atomabsorptionsspektroskopie und die optische Emissionsspektroskopie. Für die letztgenannte Technik wurde als neues Anregungsverfahren das "ICP (Inductively Coupled Plasma)" entwickelt. Auf die Anregung durch ein DC-Plasma oder durch ein Mikrowellenplasma soll hier nicht näher eingegangen werden. Generell kann man aber zu

diesem Anregungsverfahren anmerken, daß durch die bedeutend niedrigere Anregungstemperatur im Vergleich zu einem ICP – ähnlich wie bei der Flammen-Emissionsspektroskopie – im verstärkten Maße chemische Matrixeinflüsse (unspezifische Signale durch Molekülemission u. ä.) auftreten.

Bei allen Verfahren der optischen Atomspektroskopie muß die Probe (Lösungen, aber auch Feststoffe) in atomaren Dampf übergeführt werden. Je vollständiger dies geschieht, um so höher ist die Empfindlichkeit und um so geringer die Gefahr chemischer Interferenzen durch Molekülaborption und -emission oder Lichtstreuung. In erster Näherung kann deshalb gesagt werden, daß die Atomisierung einer Probe proportional und das Auftreten chemischer Interferenzen bzw. deren Einfluß auf ein Meßsignal umgekehrt proportional der Anregungstemperatur verlaufen. Deshalb sollte in allen Fällen eine möglichst hohe Anregungstemperatur angestrebt werden.

Prinzip der Methode

Die seit langer Zeit in der Atomspektroskopie benutzten Verfahren zur Anregung der Proben sind hinlänglich bekannt (Flamme, Graphitofen, Funke oder Bogen). Der nutzbare Temperaturbereich in einer Flamme oder in einem Graphitofen (Rohr, Plattform o. ä.) reicht bis etwa 3000° C. In diesem Bereich liegen die Atome nach der Boltzmann-Verteilung

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{G_j}{G_0} \times \exp\left(-\frac{E_j - E_0}{k \cdot T}\right)$$

N = Anzahl der Atome im Grundzustand (0) oder angeregtem Zustand (j)

G = statistischer Faktor

$E_j - E_0$ = Differenz der Energien des angeregten und des Grundzustandes

k = Boltzmann-Konstante

T = absolute Temperatur

zum überwiegenden Teil im Grundzustand vor, so daß z. B. die Absorption immer vom Grundzustand aus gemessen wird. Diese Aussage gilt im besonderen für Wellenlängen kleiner als 500 nm.

Eine Beschränkung auf diesen relativ niedrigen Temperaturbereich bringt jedoch, wie bereits erwähnt, eine Vielzahl von analytischen Problemen mit sich, da die Atomisierung meist unvollständig ist und vor allem in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung schwankt.

Bei der Anregung durch ein ICP wird das Probenmaterial – meist nach geeigneter Zerstäubung der Probelösung (auf diesen Punkt wird noch näher eingegangen werden) – in den

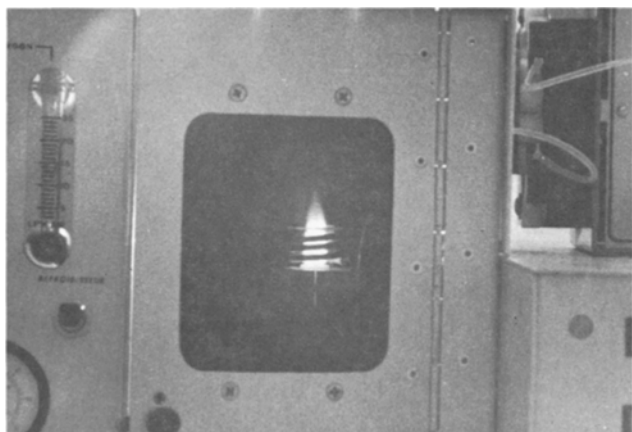


Abb. 1. Plasma-, „Flamme“

heißem Kern eines Plasmas injiziert. Dieses Plasma ist einer chemischen Flamme sehr ähnlich. Es handelt sich um ein in konzentrischen Quarzröhren („Torch“) brennendes Argonplasma, dem die Energie auf elektrischem Weg von einem Hochfrequenzgenerator über eine Induktionsspule zugeführt wird (Abb. 1).

Das auf verschiedene Weise gewonnene Aerosol passiert einen Tunnel, der von einem ringförmigen Plasma hoher Temperatur (10 000 K) umgeben ist. Während der Verweilzeit im Plasma wird das Aerosol getrocknet und die Probenpartikelchen atomisiert und angeregt, so daß die verschiedenen Atome durch ihre Strahlenemission in einem nachgeschalteten Spektrometer möglichst hoher spektraler Auflösung qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden können. Der Grad der Atomisierung ist dabei, bedingt durch die hohe Temperatur und die relativ lange Verweilzeit im Plasma, größer als bei anderen Anregungsverfahren. Die hohe Temperatur ist aber auch die Ursache für den Linienreichtum der ICP-Spektren, denn außer den Linien der neutralen Atome treten auch Emissionslinien der Ionen auf und lassen sich für die Analyse ausnützen. Dies ist in den meisten Fällen ein Vorteil, da beim Auftreten physikalischer Interferenzen (Linienüberlagerung durch ein anderes störendes Element) meist noch eine andere genügend empfindliche Linie zur Verfügung steht, die zur störungsfreien Bestimmung des Elementes herangezogen werden kann. Auf der anderen Seite erfordert dieser Linienreichtum aber ein leistungsfähiges Spektrometer mit hoher spektraler Auflösung, da nur so systematische Fehler vermieden werden können. Ein weiterer großer Vorteil der Emissionsspektroskopie – nicht beschränkt auf das ICP-Anregungsverfahren, aber gerade in diesem Fall von großer Bedeutung auf Grund der weitgehenden Freiheit von chemischen Interferenzen – ist die Möglichkeit, dieses Verfahren als Multi-Element-Methode (Simultanspektrometer) einzusetzen.

Experimentelles

1. Diskussion von Geräteparametern

1.1. Leistung des HF-Generators. Von fast allen ICP-Geräteherstellern werden HF-Generatoren im Leistungsbereich von 1–5 kW angeboten. Bei der Auswahl des geeigneten Generators muß man unbedingt von der Problemstellung ausgehen. Eine Leistung von 1,5 kW ist für alle wäßrigen und anorgani-

sehen Lösungsmittel vollkommen ausreichend. Ist es aber notwendig, auch organische Lösungsmittel in das Plasma einzubringen, ist eine Leistung von $\geq 2,5$ kW erforderlich. Generell kann man sagen, daß bei steigender Leistung der Untergrund sehr viel stärker angehoben wird als das Meßsignal der jeweiligen Emissionslinie, so daß das Signal/Untergrund-Verhältnis deutlich schlechter wird. Die Verkaufsphilosophie vieler Gerätehersteller „Höhere Leistung bedingt bessere Nachweisgrenzen“ ist somit als unrealistisch anzusehen und bedingt in vielen Fällen einzig und allein Mehrkosten bei der Anschaffung des Gerätes.

1.2. Simultan- oder Sequenzspektrometer. Für diese Entscheidung muß wiederum und in verstärktem Maße die Problemstellung herangezogen werden. Für Routineanalysen mit gleichbleibender Matrixzusammensetzung und gleichbleibenden zu bestimmenden Elementen wird ein Simultangerät zu bevorzugen sein, da vor der Fixinstallation der Meßkanäle (Wellenlängen) für die einzelnen Elemente der störungsfreie Nachweis (keine Linienüberlagerungen) in dieser Matrix geprüft werden kann. Unbedingt erforderlich ist aber auf jeden Fall eine genaue Untergrundkorrektur, d. h. die Möglichkeit der Messung links und rechts vom Linienmaximum mit Auswertung der Netto-Peakfläche oder -höhe (nach Abzug des jeweils gemessenen Untergrundes). Andernfalls sind keine „richtigen“ Analyseergebnisse zu erwarten, da je nach Matrixzusammensetzung bzw. Lösungsmittel der Untergrund ganz erheblich variieren kann. Leider wird dieser überaus wichtige Punkt von einigen Geräteherstellern nicht beachtet. Hier ist dringend vor einer „Apparate-Gläubigkeit“ und vor dem Vertrauen zu Meßergebnissen aus einer „Black-Box“ zu warnen. Wird die ICP-Emissionsspektroskopie in der Forschung oder auch in der Routine bei wechselnder Fragestellung nicht nur hinsichtlich der Elemente, sondern vor allem hinsichtlich der Matrixzusammensetzung eingesetzt, dann ist in jedem Fall ein Sequenzspektrometer bzw. eine Kombination von Sequenz- und Simultanspektrometer vorzuziehen, da dies immer die Überprüfung eines Meßsignals auf einer anderen Linie des Elementes beinhaltet. Der Nachteil eines Sequenzspektrometers ist dabei aber der größere Probenverbrauch und der größere Zeitaufwand für die Analyse von mehreren Elementen.

1.3. Aerosolerzeugung. Für den kontinuierlichen Betrieb eines ICP-Emissionsspektrometers stehen heute zwei Haupttypen von Zerstäubern zur Verfügung: der pneumatische Zerstäuber – im wesentlichen die „Cross-Flow“-Zerstäuber mit allen ihren mehr oder weniger schwerwiegenden konstruktiven Abwandlungen – und der Ultraschallzerstäuber.

Beide Zerstäuberarten wurden bereits eingehend untersucht [1–3]. Prinzipiell sollte man auch bei einem pneumatischen Zerstäuber, der frei ansaugend arbeitet, eine peristaltische Pumpe in der Ansaugleitung vorschalten, da diese einerseits den Probenverbrauch erheblich vermindern kann (1 ml/min gegenüber ca. 5 ml/min) und darüber hinaus durch eine aufgezwungene Strömungsmenge durch die Capillare des Zerstäubers den Einfluß der Dichte und der Viskosität der Probenlösung auf den Flüssigkeitsstrom durch die Capillare (Poisseeulle'sches Gesetz) weitgehend ausschaltet, so daß ein wesentlicher Einfluß auf die Empfindlichkeit (definiert als Steigung der Eichgeraden) damit eliminiert werden kann [3].

Der Ultraschallzerstäuber hat den Vorteil, daß die von ihm produzierte Tröpfchengröße erheblich kleiner ist als beim pneumatischen Zerstäuber und damit eine Steigerung der

Nachweisgrenzen für praktisch alle Elemente um einen Faktor 5–50 erzielt werden kann und daß auch Suspensionen damit einwandfrei gemessen werden können [4], deren Dichte für die Capillare eines pneumatischen Zerstäubers zu groß wäre. Die Nachteile sind ein erhöhter „Memory-Effekt“, d. h. der Ultraschallzerstäuber benötigt eine längere Auswaschzeit zwischen zwei Messungen und eine stärkere Abhängigkeit von der Dichte der Probe (z. B. von der Säurekonzentration) verglichen mit dem pneumatischen Zerstäuber, ganz abgesehen davon, daß bislang kein für die Routine brauchbarer Ultraschallzerstäuber kommerziell erhältlich ist.

Die Vorschaltung einer peristaltischen Pumpe (beim Ultraschallzerstäuber unbedingt erforderlich) beinhaltet einen Kompromiß, den einzugehen wiederum von der Problemstellung abhängig ist. Neben den oben angeführten Vorteilen tritt natürlich auch ein Nachteil auf, und zwar eine gewisse Pulsation der Aerosolerzeugung (abhängig von der Fördermenge), die sich auf die Reproduzierbarkeit der Messungen auswirkt, allerdings in einem Bereich, der in der Praxis durchaus tolerierbar erscheint (je nach Auswerteverfahren 1–5%). Steht eine genügend große Menge der Probenlösung zur Verfügung, kann mit dem frei ansaugenden Zerstäuber gearbeitet werden.

In letzter Zeit wurden auch für die ICP verschiedene Injektionstechniken – ähnlich wie für die Flammen-Absorptionsspektrometrie – ausgearbeitet und getestet. Zwei Möglichkeiten scheinen sinnvoll für die Zukunft zu sein: 1. Ähnlich wie bei der Flammen-AAS wird eine definierte Menge der Probenlösung (ca. 100 µl) in den Ansaugschlauch des Zerstäubers eingebracht und das kurzzeitig auftretende Signal gemessen [5]. 2. Zur Voratomisierung wird ein Graphitofen benutzt und die erzeugte Atomdampfswolke mit dem Trägergas direkt in das Plasma eingebracht. Dabei wird ebenfalls ein nur kurzzeitig auftretendes Signal gemessen [6].

Bei beiden Verfahren sind zur Untergrundkorrektur natürlich wiederum auch Messungen links und rechts vom Linienmaximum durchzuführen. Bei jeweils 3 Wiederholungen wird dabei ebenfalls etwa 1 ml Probenlösung verbraucht werden. Praktische Erfahrungen liegen mit diesen Techniken noch zu wenig vor, so daß hier auch nicht näher darauf eingegangen werden soll.

1.4. Plasmagase. Zum Betrieb eines ICP werden mindestens 3 voneinander unabhängige Gasströmungen gebraucht: Kühlgas, Plasmagas, Aerosolträrgas. Normalerweise wird Argon (kommerziell erhältliches Schweißargon reicht aus!) für alle benötigten Gasströmungen verwendet. Neuerdings konnte aber gezeigt werden [7], daß eine geringe Zumischung von Wasserstoff, im besonderen zum Aerosolträrgas, eine deutliche Verbesserung der Nachweisgrenzen (Faktor 2–10) im Wellenlängenbereich von 200–400 nm und bei Verwendung von Ionenlinien hervorruft. Die erste Annahme, daß dieser Effekt auf die gegenüber Argon höhere Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff und damit auf einen erhöhten Energietransport von Plasma zum Aerosol mit einer damit verbundenen höheren Atomisierungsausbeute zurückzuführen ist, hat sich bei vergleichenden Untersuchungen mit Helium-Zumischung nicht bestätigt. Helium besitzt eine etwa gleiche Wärmeleitfähigkeit wie Wasserstoff, läge aber bereits in atomarer Form vor, so daß noch mehr Energie zur Anregung zur Verfügung stünde. Eine Helium-Zumischung zeigt aber im Vergleich zur H₂-Zumischung nur einen geringen positiven Effekt.

Ein wichtiger Punkt für die gesamte Gasversorgung eines ICP, der leider von den meisten Geräteherstellern zu wenig beachtet wird, ist die Verwendung von hochwertigen Druckminderern, Nadelventilen und Durchflußmessern, da bei geringen Vordruckschwankungen, die sich auf den Durchfluß (besonders wichtig für die Menge des Aerosolträrgases) auswirken, ein erheblicher Einfluß auf die Signalthöhe und auf den Untergrund stattfindet.

1.5. Optimalisierung der Geräteparameter. Vom Prinzip her müssen für jedes Element die Parameter für die verschiedenen Gasströmungen, Zerstäuberparameter, HF-Leistung und Abbildungshöhe optimiert werden. In der Praxis zeigt sich jedoch, daß die Gasströmungen (mit Ausnahme bei Zumischung von H₂), die Zerstäuberparameter und die Abbildungshöhe nach optimaler einmaliger Einstellung z. B. mit einer 1-ppm-Fe-Lösung ($\lambda = 259.940$ nm) für alle anderen Elemente konstant gehalten werden können. Das dabei angelegte Kriterium sollte immer ein optimales Signal/Untergrund-Verhältnis und eine bestmögliche Konstanz des Untergrundes sein, da diese Größen die Nachweisgrenzen definieren. Die optimale HF-Leistung bewegt sich für fast alle Elemente in wäßrigen oder sauren Lösungen (z. B. veraschtes biologisches Material) zwischen 60–70% (900 W–1 kW) eines 1,5 kW-Generators, d. h. aber auch, daß bei einem Simultangerät, bei dem diese Parameter von Element zu Element nicht verändert werden können, mit einer Leistung von 900 W–1 kW für praktisch alle Elemente optimale Bedingungen erreicht werden können.

2. Verwendete Geräteausstattung

Alle Messungen wurden an einem ICP-Emissionsspektrometer JY 38 P (Sequenzspektrometer) der Firma Instruments S.A. (Jobin-Yvon) durchgeführt. Die ICP-Anregungseinheit stammt von der Firma Plasma-Therm. Die maximale Leistung des Hochfrequenzgenerators beträgt 1,5 kW bei einer Frequenz von 27,12 MHz. Der Spektrometerteil ist thermostatisiert und besteht aus einer Czerny-Turner Anordnung mit 1 m Brennweite mit einem holographischen Gitter von 2400 Linien/mm. Das spektrale Auflösungsvermögen beträgt ≤ 0.02 nm.

Die Monochromator-Steuerung, Meßwerterfassung und -auswertung erfolgt mit einem PDP-11/03-Rechner mit Floppy-Disk-System zur Speicherung der Analysenprogramme und der Ergebnisse.

Als Zerstäuber wurden einerseits ein konzentrischer pneumatischer Zerstäuber – Edelstahlausführung mit Pt/Ir-Capillare (Jobin-Yvon) – und andererseits ein Ultraschallzerstäuber (Mod. UNPS-1, Plasma Therm. Inc.) verwendet. In beiden Fällen wurde zum Ansaugen der Probenlösungen eine peristaltische Pumpe mit regelbarer Fördermenge (hier: 0,9 ml/min) vorgeschaltet.

2.1. Verfahren zur Auswertung der Meßsignale. Mit der am JY 38 P zur Verfügung stehenden Software sind 4 verschiedene Auswerteverfahren der Meßsignale möglich (Abb. 2).

2.1.1. Peakhöhenbestimmung bei fester Wellenlänge. Bei dieser Auswertemethode wird an 3 Fixpunkten (Wellenlängen) gemessen, und zwar der linke Untergrund (λ_{U_1}), am gespeicherten Peakmaximum (λ_{eff}) und der rechte Untergrund (λ_{U_2}). Aus dieser 3-Punkt-Messung ergibt sich dann die Nettopeakhöhe aus

$$N = N_{\text{eff}} - \frac{N_1 + N_2}{2}.$$

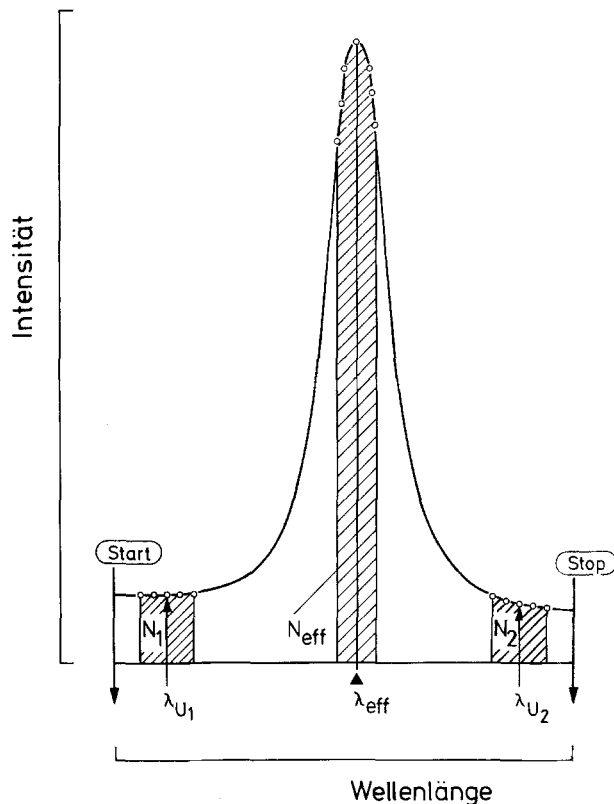


Abb. 2. Schematische Darstellung der verschiedenen Auswertverfahren

Dieses Verfahren ist sehr schnell, hat aber den entscheidenden Nachteil, daß bei einer geringen Verschiebung der Peaklage um nur 1–2 Kanäle – dies bedeutet 0,002–0,004 nm (Monochromatorshift) – der gemessene Wert auf der Peakflanke gemessen wird. Dies kann zu relativ großen Bestimmungsfehlern und zu einer schlechten Reproduzierbarkeit der Messungen führen. Aus diesem Grunde sollte diese Methode nur für halbquantitative Analysen, wobei die Schnelligkeit im Vordergrund steht, angewendet und ansonsten vermieden werden (in dieser Weise arbeiten auch die manuellen Auswerteeinheiten ohne Computer).

2.1.2. Peakhöhenbestimmung bei variabler Wellenlänge. Zusätzlich zu dem unter 2.1.1 beschriebenen Verfahren wird nun um das Maximum gescannt (beliebig viele Kanäle wählbar), so daß gewährleistet ist, daß auch bei geringer Verschiebung der Peaklage immer der höchste Wert zur Berechnung herangezogen wird. Allerdings ist grundsätzlich die Peakhöhe ein nicht immer genaues Maß für das gesamte Meßsignal – dies gilt im besonderen nahe der Nachweisgrenze – da auf Grund von rein statistischen Schwankungen der Zählrate ein zu hoher oder zu niedriger Wert von N_{eff} , N_1 und N_2 vorgetäuscht werden kann. Dies bedeutet, daß man hier einen Kompromiß schließen muß: Schnelligkeit, d. h. auch geringer Probenverbrauch (3 Wiederholungen in ca. 1 min bei ca. 1 ml Probenverbrauch) und etwas schlechtere Reproduzierbarkeit (2–5%). Dieser Kompromiß ist bei biologischem Material, bei dem meist nur sehr wenig Probenmaterial zur Verfügung steht, aber immer vorzuziehen. Als Schrittweite für die Scannung sollten 0,001 oder 0,002 nm verwendet werden. Für sehr gute Genauigkeit bzw. Reproduzierbarkeit verwendet man die

2.1.3. Peakflächenbestimmung. Bei diesem Verfahren wird ein ganzer vorgegebener Bereich von meist 50–60 Kanälen (Schrittweite 0,002–0,006 nm) abgescannt, das Peakmaximum gesucht (gefährlich bei höheren Störpeaks, die im Scann-Bereich liegen!), die Peakfläche aus dem Integral der Zahl der vorgegebenen Kanäle im Peakmaximum bestimmt, ebenso der linke und der rechte Untergrund über einen vorgegebenen Bereich gemittelt und daraus die Nettopeakfläche berechnet. Die Reproduzierbarkeit liegt dann in der Größenordnung von 0,5–2%, die Zeit für 3 Wiederholungen bei ca. 3–4 min, was natürlich auch einen stark überhöhten Probenverbrauch (Faktor 3–4) zur Folge hat. Der Nachteil des Verfahrens liegt darin, daß, wie bereits erwähnt, Störpeaks im Scannbereich zu erheblichen Fehlmessungen führen können, so daß bei diesem Verfahren eine Bildschirmdarstellung des Scannbereiches oder der Ausdruck aller Meßpunkte erforderlich ist.

2.1.4. Gauß-Kurven-Fitting. Bei diesem Verfahren wird aus den gemessenen Punkten (mindestens 5) im Peakmaximum eine Gauß-Kurve und deren Fläche berechnet, der Untergrund gemessen und bei der Nettopeakflächenberechnung berücksichtigt. Dieses Verfahren ist allerdings mehr von akademischem Interesse, da es nur bei sehr deutlichen und statistisch einwandfreien Peaks zu reproduzierbaren Ergebnissen führt.

Je nach Fragestellung und der zur Verfügung stehenden Probenmenge sollte in der Praxis entweder mit den unter 2.1.2 oder 2.1.3 beschriebenen Auswertverfahren gearbeitet werden.

2.2. Probenvorbereitung. Grundsätzlich können mit einer ICP nur flüssige Proben gemessen werden, d. h. daß biologisches Material (Gewebe, Pflanzen u. ä.) immer zuerst in Lösung gebracht werden muß. Ausnahmen bilden hier die Körperflüssigkeiten wie Blut, Serum oder Urin [8] oder z. B. Milch [4], die nach geeigneter Verdünnung direkt eingespritzt werden können. Einen Vorteil bietet dafür die von Mermet [9] entwickelte „Torch“, die bis zu 25% Salzgehalt in der Lösung noch einwandfrei arbeitet und der bereits erwähnte Ultraschallzerstäuber, mit dem bei derartigen Lösungen eine bessere Aerosolbildung erreicht wird.

Für die Veraschung von biologischem Material gibt es eine ganze Reihe von gut bekannten Verfahren, die je nach der Problemstellung eingesetzt werden können. Als weitgehend universell einsetzbar hat sich die Druckveraschung und die Verbrennung im Sauerstoffstrom in einem geschlossenen System [10] herausgestellt. Für die Druckveraschung gibt es nun wiederum eine ganze Reihe von verschiedenen kommerziell erhältlichen Konstruktionen. Die im folgenden dargestellten Ergebnisse beziehen sich alle auf eine Eigenentwicklung [11], die eine Reihe von Vorteilen bietet.

Wie bereits erwähnt, ist bei Verwendung von organischen Lösungsmitteln (Extraktionen) eine höhere HF-Generatorleistung erforderlich ($\geq 2,5$ kW). Zur Vermeidung systematischer Fehler empfiehlt es sich – wie bei allen anderen Techniken der Atomspektroskopie – auch bei der ICP die Eichlösungen in der jeweils zu messenden Lösungsmittelkonzentration der Proben anzusetzen, wobei aber in den meisten Fällen (z. B. Säurekonzentration ≤ 3 M) kein Unterschied zu einer wäßrigen Eichlösung festgestellt werden wird [3].

2.3. Überprüfung des Verfahrens mit Standard-Referenz-Materialien (SRM). Die Entwicklung einer neuen analytischen

Technik für bestimmte Elemente – besonders natürlich für Spurenelemente – und deren Überprüfung auf Richtigkeit und Reproduzierbarkeit setzt die Verfügbarkeit von geeigneten SRM voraus. Dabei ist natürlich die Notwendigkeit zu beachten, daß die SRM hinsichtlich der Matrixzusammensetzung und der Konzentration der zu bestimmenden Elemente möglichst gut an die zu untersuchenden Proben angeglichen sind, was eine relativ große Anzahl SRM voraussetzt. Leider ist diese Forderung heute gerade auf dem medizinisch-biologischen Sektor und für die Umweltproben nicht erfüllt. Ausreichend zertifizierte Materialien stehen praktisch nur vom NBS (National Bureau of Standards, USA) zur Verfügung, aber leider hinsichtlich der Matrixverschiedenheit nur in einem sehr beschränkten Rahmen. Aus diesem Grund müssen die Aktivitäten des BCR (Community Bureau of Reference) der EG (Europäische Gemeinschaft) hinsichtlich der Anfertigung und Zertifizierung einer breiten Palette solcher SRM für Umwelt- und medizinisch-biologische Proben unterstrichen und nachdrücklich von allen Analytikern unterstützt werden. Diese Palette soll von Böden, Klärschlämmen, Flugasche, Pflanzen, Gewebe, Körperflüssigkeiten, Milchpulver usw. einen möglichst umfassenden Bogen über die verschiedenartigen Matrices spannen, so daß jeder Analytiker in der Lage ist, eine interne und externe Qualitätskontrolle vorzunehmen und auch und nicht zuletzt vor dem Kauf eines analytischen Gerätes die Versprechungen der Hersteller zu überprüfen.

Ein Überblick über derartige Untersuchungen an den verschiedenen NBS-Materialien mittels ICP ist in [11, 12] gegeben.

Besonders wichtig werden solche Untersuchungen vor dem Kauf und vor allem vor der Installation der geeigneten Meßkanäle (Wellenlängen) in ICP-Simultangeräten, da je nach der zu untersuchenden Matrix verschiedenartige Störungen der zu untersuchenden Elemente (Linienüberlagerungen u. ä.) auftreten können. Meist sind solche Probleme durch die Auswahl einer anderen Meßwellenlänge lösbar, aber sie müssen vorher bekannt sein, um systematische Fehler zu vermeiden. Das einzige und sicherste Verfahren dazu ist die Anwendung von SRM bei der Entwicklung von neuen analytischen Techniken, die natürlich nicht nur die Kontrolle der Messung, sondern auch die Probenvor- und -aufbereitung (Veraschung, Extraktion etc.) beinhalten muß.

3. Empfohlene Geräteparameter

In der Tabelle 1 werden in alphabetischer Reihenfolge die Elemente mit ihrer Meßwellenlänge, ihrem Signal/Untergrund-Verhältnis, den Nachweisgrenzen, der Relevanz für den bio-medizinischen und den Umweltbereich und die Möglichkeit ihrer Bestimmung mittels ICP aufgelistet. Darüber hinaus wird auch die empfohlene HF-Leistung für wäßrige und saure Probenlösungen angegeben. Alle Daten beziehen sich auf die von Winge et al. [13] angegebenen Werte bzw. auf eigene Messung (\times), wobei sich die Literaturwerte jeweils auf die empfindlichste Linie beziehen. Eine vorherige Abschätzung einer eventuellen Linienüberlagerung durch ein anderes Element sollte in jedem Fall mit Hilfe einer geeigneten Wellenlängentabelle oder einer Tabelle von möglichen Linieninterferenzen gemacht werden [14–16]. Der störungsfreie Nachweis eines Elementes aus einer bestimmten ausgewählten Emissionslinie muß in jedem Fall für jede Matrix meßtechnisch überprüft werden.

In Tabelle 1 bedeuten die Symbole für Relevanz: ++ sehr wichtig, + wichtig, ? unbekannt, – nicht wichtig.

Nachweisgrenzen: ++ sehr gut, + gut, O ausreichend, – nicht ausreichend. 1: nicht empfindlichste Linie.

Alle diese Angaben beziehen sich auf bio-medizinisches Material und Umweltproben und nach dem jetzigen Stand des Wissens über Spurenelemente [17]. Wenn nicht anders vermerkt, wurde immer die nachweisstärkste Emissionslinie in der Tabelle angegeben. Alle mit (–) gekennzeichneten Elemente hinsichtlich der Nachweisgrenze und der Relevanz wurden bezüglich der möglichen Interferenzen nicht behandelt.

3. Ergebnisse

In Tabelle 2 sind einige Ergebnisse von Spurenelementbestimmungen an Milchpulverproben aufgeführt, wobei es sich bei der Probe Nr. 1 um eine „normale“ Milchpulverprobe handelt und bei der Probe Nr. 2 um eine solche, der während der Produktion bekannte Mengen verschiedener Elemente zugesetzt wurden. Die Ergebnisse stellen also gleichzeitig die Wiederfindungsrate dar. Ergebnisse über ähnliche Untersuchungen an NBS-Standardreferenzmaterialien finden sich bei [11, 12]. Alle Proben wurden mit Hilfe der Druckveraschung (100 mg bzw. 500 mg) und mit Hilfe der Verbrennung im Sauerstoffstrom (200 mg) verascht [10, 11].

Diskussion

Beim heutigen Stand der ICP-Emissionsspektroskopie, speziell für die Anwendung im bio-medizinischen Bereich und in der Umweltforschung und -überwachung, läßt sich nicht sagen, daß diese Technik eine andere ersetzen kann, sondern sie ist vielmehr eine gute Ergänzung zu anderen analytischen Techniken wie z. B. AAS, NAA, RFA, elektrochemische Verfahren u. a., da mit ICP einerseits eine Reihe von Elementen erfaßt werden können, die den anderen Techniken nicht oder nur in begrenztem Maße zugänglich sind, und andererseits das Verfahren bei überlappenden Elementen zur Überprüfung der Richtigkeit einer anderen Methode eingesetzt werden kann. Auf der anderen Seite hat die ICP leider für viele Elemente, die für den diskutierten Anwendungsbereich von großer Wichtigkeit sind, nicht die erforderlichen Nachweisgrenzen.

Die Frage der Auswahl zwischen einem Sequenz- oder einem Simultanspektrometer kann nur im Zusammenhang mit der Fragestellung bzw. dem Einsatzgebiet (Routine oder Forschung) beantwortet werden. Ideal ist natürlich die Kombination beider Verfahren, da einerseits für jede Matrix mit dem Sequenzspektrometer zuerst alle Elemente der Simultanmessung auf physikalische Interferenzen hin untersucht werden können und andererseits das Sequenzspektrometer auch den Nachweis beliebiger Elemente gestattet. Allerdings erreicht eine derartige Kombination vom Preis her schnell den 500000-DM-Bereich. Wie bereits erwähnt, ist aber in jedem Fall eine gemessene Untergrundkorrektur unbedingt erforderlich, da der Nullpegel, auf dem ein Meßsignal auftritt, ganz erheblich von der jeweiligen Matrix abhängig ist.

Die Neuanschaffung und der praktische Einsatz eines ICP-Gerätes bedingt den Einsatz mindestens eines hochqualifizierten Analytikers für wenigstens 1 Jahr. Erst dann wird ein technischer Mitarbeiter in der Lage sein, damit Meßaufgaben

Tabelle 1. Richtwerte für Spurenelementbestimmungen mittels ICP in biologisch-medizinischen Proben und in Umweltproben

Element	Wellenlänge (nm)	Signal/Untergrund ($\times \mu\text{g/ml}$)		Nachweisgrenzen (ppb = ng/ml)		Mögliche physikalische Interferenzen in biolog. u. Umweltproben	Relevanz für		Nachweisgrenze ausreichend für		Bemerkungen	Empfohlene HF-Leistung f. wäßrige Lösung	
		Lit. [13]	eigene Messung	Lit. [13]	eigene Messung		Bio-Med.	Umwelt	Bio-Med.	Umwelt			
Ag	328,068	38 (10)	—	7	—	Mn	—	— (?)	—	— (○)	(?○) relativ hoher Gehalt in Klärschlämmen		
Al	396,152	10,5 (10)	10 (10)	28	13	Mo, Zr	++	+	○	+	1	900 W	
As	193,696	56 (100)	—	53	—		++	++	—	—			
Au	242,795	170 (100)	—	17	—	Mn, Sr	—?	—?	—	— (○)	(?○) relativ hoher Gehalt in Klärschlämmen		
B	249,773	63 (10)	20 (10)	5,7	7,0	Fe	+?	+	+	+		1,0 kW	
Ba	455,403	230 (10)	42 (1)	1,2	0,35	Cr	—	—	+	+		900 W	
Be	313,042	110 (1)	—	0,27	0,2	(17)	+?	++	○	○	(17)	800 W	
Bi	223,061	87 (100)	—	34	—		—	—	—	—			
C	247,856	17 (100)	—	176	—		+	+	○	○	Gesamtkohlenstoff	900 W	
Ca	393,366	178 (1)	130 (1)	0,19	0,55		++	—	++	++			
Cd	214,438	12 (1)	5,5 (1)	2,5	2,9	Fe	+	++	—	○ (+)		1,0 kW	
Ce	413,765	62 (100)	—	48	—		—	—	—	—			
Co	238,892	50 (10)	23 (10)	6	7,8		++	—	—	—			
Cr	267,716	42 (10)	30 (10)	7,1	6,0	V	++	++	—	○ (—)	1	900 W	
Cs	452,673	7 (10000)	—	42000	—		—	—	—	—			
Cu	324,754	56 (10)	40 (10)	5,4	3,0	OH-Bande, Mn, Mo	++	+	+	○ (+)	+	900 W	
Dy	353,170	30 (10)	—	10	—		—	—	—	—			
Er	337,271	29 (10)	—	10	—		—	—	—	—			
Eu	381,967	110 (10)	—	2,7	—		—	—	—	—?			
Fe	259,940	48 (10)	32 (10)	6,2	2,5	Ta, Mo	++	+	++	++	1	900 W	
Ga	294,364	64 (100)	—	46	—		—	—	—	—			
Gd	342,247	21 (10)	—	14	—		—	—	—	—			
Ge	209,426	75 (100)	—	40	—		—	—	—	—			
Hf	277,336	190 (100)	—	15	—		—	—	—	—			
Hg	197,227	120 (100)	—	25	—		+	++	—	— (○)			
Ho	345,600	53 (10)	—	5,7	—		—	—	—	—			
In	230,606	47 (100)	—	63	—		—	—	—	—			
Ir	224,268	110 (100)	—	27	—		—	—	—	—			
K	404,721	0,7 (1000)	—	42857	—		++	—	—	—			
La	394,910	75 (10)	—	4	—		—	—	—	— (○)			
Li	460,286	3,5 (100)	—	857	—		+	—	—	—			
Lu	261,542	150 (5)	—	1	—		—	—	—	—			
Mg	279,553	195 (1)	70 (1)	0,15	0,18	Fe, Cu	++	+	(—)	++	++	1,0 kW	
Mn	257,610	220 (10)	18 (1)	1,4	1,4		++	+	+	(0)	++	900 W	
Mo	281,615	21 (10)	14 (10)	7,9	9,3		++	+	—	— (○)	1	900 W	
Na	588,995	101 (100)	4,2 (1)	29	2,9		++	+	+	++		1,0 kW	
Nb	309,418	83 (100)	—	36	—		—	—	—	—			
Nd	401,225	59 (100)	—	50	—		—	—	—	—			
Ni	231,604	19 (10)	20 (10)	15	10	Co	++	++	—	— (○)	1	900 W	
Os	225,585	83 (1)	—	0,36	—		—	—	—	— (?)			
P	213,618	39 (10)	—	76	40		++	+	○	+	(○)	Gesamtphosphor	900 W
Pb	220,353	70 (100)	—	42	67		+	++	—	— (○)			
Pd	340,458	68 (100)	—	44	—		—	—	—	—			
Pr	390,844	81 (10)	—	37	—		—	—	—	—			
Pt	214,423	100 (100)	—	30	—		—	—	—	—			
Rb	420,185	0,8 (100)	—	37500	—		+	(?)	+	(?)	—		
Re	197,313	49 (10)	—	6	—		—	—	—	—			
Rh	233,477	67 (100)	—	44	—		—	—	—	—			
Ru	240,272	100 (100)	—	30	—		—	—	—	—			
Sb	206,833	91 (100)	—	32	—		+	++	—	—			
Sc	361,384	200 (10)	—	1,5	—		—	+	(?)	—	— (○)		
Se	196,026	40 (100)	—	75	—		++	++	—	—			
Si	251,611	250 (100)	—	12	—		+	+	○	○			
Sm	359,260	69 (100)	—	43	—		—	—	—	—			
Sn	187,980	120 (100)	—	25	—		+	+	—	— (○)			
Sr	407,771	72 (1)	54 (1)	0,42	0,11	Cu, Sn, Ta, Mo, Cr	(?)	+	(?)	+	++	1,0 kW	
Ta	226,230	120 (100)	—	25	—		—	— (?)	—	— (○)			

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Element	Wellenlänge (nm)	Signal/Untergrund ($\times \mu\text{g/ml}$)		Nachweisgrenzen (ppb = ng/ml)		Mögliche physikalische Interferenzen in biolog. u. Umweltproben	Relevanz für		Nachweisgrenze ausreichend für		Bemerkungen	Empfohlene HF-Leistung f. wäßrige Lösung
		Lit. [13]	eigene Messung	Lit. [13]	eigene Messung		Bio-Med.	Umwelt	Bio-Med.	Umwelt		
Tb	350,917	130 (100)	—	23	—		—	—	—	—		
Te	214,281	73 (100)	—	41	—		—	—	—	—		
Th	283,730	48 (100)	—	65	—		—	— (?)	—	—		
Ti	334,941	79 (10)	11 (1)	3,8	2,3	Cu, Co, Au, W theoretisch, da FE-Störung	+	(?)	+	— (O)	+	
Tl	351,924	15 (100)	10 (100)	200	174		—	(?)	++	—	—	1,0 kW
Tm	313,126	58 (10)	—	5,2	—		—	—	—	—		
U	385,958	12 (100)	—	250	—		—	— (?)	—	—		
V	307,311	60 (10)	—	5	10		+	+	—	— (O)		1,0 kW
W	207,911	100 (100)	—	30	—		—	— (?)	—	—		
Y	371,030	86 (10)	—	1,8	—		—	—	—	—		
Zn	213,856	170 (10)	52 (10)	1,8	3,4	Ni, Fe, Cu	++	++	++	++		900 W
Zr	343,823	42 (10)	—	7,1	—		—	—	—	—		

Tabelle 2. Anwendungsbeispiel: Spurenelemente in Milchpulver 1 und 2 (2 Milchpulver + : Zugabe von definierter Menge zur Milch), Anzahl der Messungen (unabhängige Proben) = 6, n. d.: nicht nachweisbar (s. Nachweisgrenzen in Tabelle 1)

Probe/Element	Al (ppm)		B (ppm)		Ba (ppm)		Be (ppm)		Cd (ppm)	
	+erwartet	gemessen	+erwartet	gemessen	+erwartet	gemessen	+erwartet	gemessen	+erwartet	gemessen
1	—	3,2 ± 0,3	—	2,9 ± 0,3	—	n. d.	—	n. d.	—	n. d.
2	—	3,8 ± 0,5	—	2,8 ± 0,1	9,8	9,7 ± 0,1	4,8	4,9 ± 0,1	72	71 ± 3

Probe/Element	Cr (ppm)		Cu (ppm)		Fe (ppm)		Mn (ppm)		Mo (ppm)	
	+erwartet	gemessen	+erwartet	gemessen	+erwartet	gemessen	+erwartet	gemessen	+erwartet	gemessen
1	—	n. d.	—	0,8 ± 0,1	—	2 ± 0,3	—	0,3 ± 0,03	—	n. d.
2	2	2,6 ± 0,1	2,6	2,8 ± 0,1	22	25 ± 1	2,4	2,4 ± 0,1	2,0	2,6 ± 0,1

Probe/Element	Ni (ppm)		Sr (ppm)		V (ppm)		Zn (ppm)	
	+erwartet	gemessen	+erwartet	gemessen	+erwartet	gemessen	+erwartet	gemessen
1	—	n. d.	—	5,3 ± 0,1	—	n. d.	—	39,8 ± 1,0
2	4,9	5,2 ± 0,2	50	58 ± 0,5	2,7	2,7 ± 0,1	280	220 ± 5

richtig zu lösen. In diesem Zusammenhang muß vor dem zu raschen Einsatz z. B. in einem klinisch-chemischen Labor dringend gewarnt werden.

Eine andere wichtige Frage ist die der Betriebskosten. Im normalen 8 h/Tag-Betrieb benötigt man eine 50-l-Flasche Argon (200 bar Druck)/Tag, d. h. daß Argonkosten von ca. DM 15000,— bis DM 20000,—/Jahr auftreten werden. Die Verwendung von Flüssig-Argon kann diese Kosten allerdings, je nach Standort und Verfügbarkeit, ganz erheblich senken.

Aus der Sicht besserer Nachweisgrenzen sollte unbedingt die Entwicklung eines geeigneten Ultraschallzerstäubers vorangetrieben werden, da die Verwendung eines solchen viele Elemente in der interessantesten Nachweisbereich in biologischen Materialien bringen würde.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die ICP-Emissionsspektroskopie für die bio-medizinische Forschung und

für die Anwendung in der Umweltforschung und -überwachung eine gute Ergänzung zu anderen analytischen Techniken darstellt, daß aber auf jeden Fall wie bei allen anderen Methoden auch, die spezifische Fragestellung vor der Entscheidung „für oder wider ICP“ im Vordergrund stehen muß. Das gleiche gilt für die Entscheidung „Simultan- oder Sequenzspektrometer“. Auch die relativ hohen Betriebskosten müssen bei der Planung beachtet werden.

ICP-Emissionsspektroskopie sollte auf jeden Fall — aber ohne Euphorie — in die Reihe der leistungsfähigen analytischen Techniken zum Nachweis von Spurenelementen für diesen speziellen Anwendungsbereich gestellt werden.

Literatur

- Greenfield S, McGeachin H Mcd, Chambers FA (1977) ICP Inf Newsl 4:117

2. Schramel P, Ovcár-Pavlu J (1979) *Fresenius Z Anal Chem* 298:28–31
3. Schramel P (1980) *Spectrochim Acta* 35B:239
4. Schramel P (1979) *Z Lebensm Unters Forsch* 169:255
5. Broekaert JAC (1981) Workshop „Elementanalytik in biologischen Matrices“, 29. 3.–31. 3. 1981, Reischensburg, Bundesrepublik Deutschland
6. Knapp G, Raptis S, Schreiber B (1981) *wie [17]*, S. 523
7. Schramel P, Fischer R, Wolf A, Hasse S (1981) *ICP Inf Newsl* 6:401
8. Schramel P, Klose B-J (1981) *Fresenius Z Anal Chem* 307:26–30
9. Mermet JM, Trassy C (1977) *Appl Spectrosc* 31:237
10. Gstrein H, Knapp G, Kaiser G, Tölg G, Schreiber B: in Vorbereitung
11. Schramel P, Klose B-J (1980) *Fresenius Z Anal Chem* 302:62–64
12. Schramel P (1981) *wie [17]*, S. 611
13. Winge RK, Peterson VS, Fassel VA (1978) *Appl Spectrosc* 33:206
14. Massachusetts Institute of Technology Wavelength Tables, Ed (1969) The MIT Press
15. Parsons ML, Forster A, Anderson D (1980) *An Atlas of Spectral Interferences in ICP Spectroscopy*, Plenum Press, New York, London
16. Boumans PWJM (1981) *Line Coincidence Table for Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford
17. Proceedings “1st Int. Workshop on Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology (1981) Brätter P, Schramel P (eds). W de Gruyter, Berlin, New York

Eingegangen am 9. Juli 1981