

2.5.2 Atom-Emissions-Spektrometrie AES

Einführung

Die Atom-Emissions-Spektrometrie ist eine elementspezifische Analysenmethode, mit der fast alle Elemente des Periodensystems über ihre charakteristische Strahlung erfasst werden können. Dazu müssen die Probenatome im atomaren Zustand vorliegen.

Die charakteristische Strahlung entsteht bei Übergängen aus angeregten Zuständen der Valenzelektronen. Die Atomisierung und Anregung der Probe geschieht mit Hilfe von Flammen, elektrischen Entladungen und insbesondere von heißen Plasmen.

Emissionsspektren sind generell linienreicher als Absorptionsspektren. Bei der AAS erfolgt der Absorptionsübergang in der Regel vom Grundzustand aus (Absorption aus höheren, thermisch angeregten Zuständen ist vernachlässigbar). Bei der AES werden bei Temperaturen bis 8000 K die verschiedensten Anregungszustände erreicht, aus denen dann die Emission erfolgt.

Die AES ist eine Multi-Element-Methode; es können alle Elemente einer Probe in einem einzigen Messvorgang erfasst werden. So zählt insbesondere die **Plasma-Emissions-Spektrometrie** zu den Standardmethoden der Instrumentellen Analytik. Die Nachweisgrenzen liegen im ppb-Bereich, teilweise sogar im 10 ppt-Bereich.

Historisch ist die AES die älteste spektrometrische Analysenmethode.

Abb. rechts:

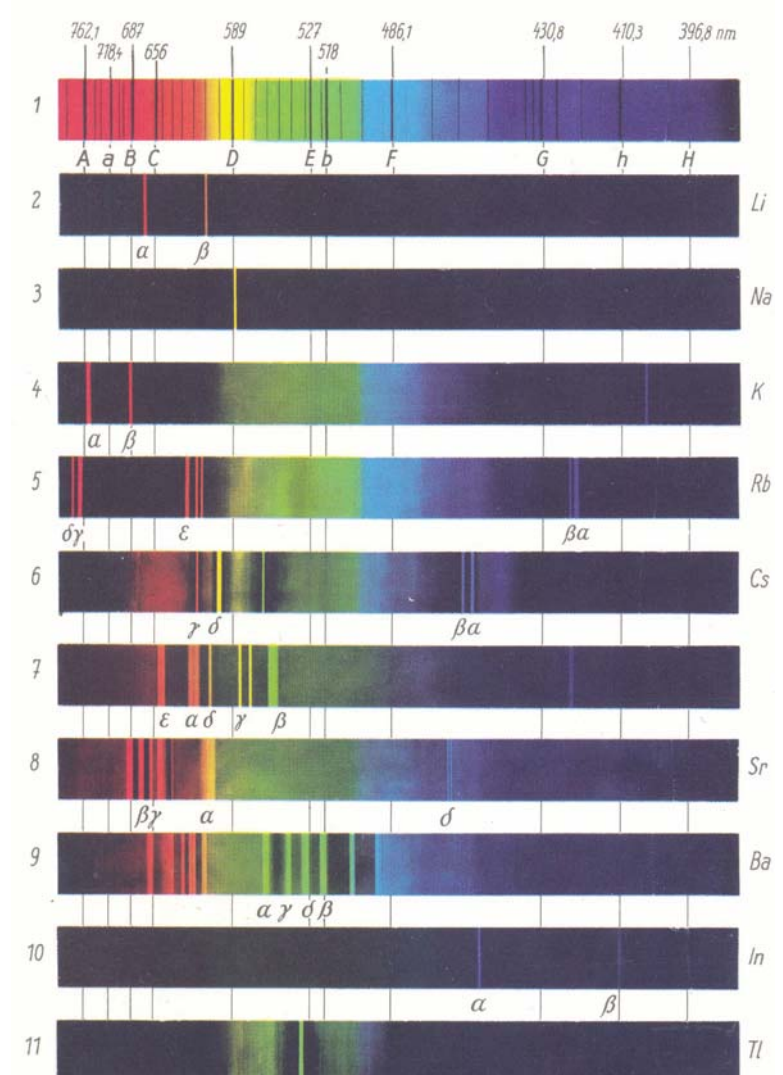
Flammenemission verschiedener Salze von Metallen.

Die Salze vieler Metalle (z.B. NaCl) führen zu Flammenfärbungen, wenn sie beispielsweise in die Flamme eines Bunsenbrenners gebracht werden. Besonders ausgeprägt ist dieses Phänomen bei Alkali- und Erdalkalimetallsalzen.

Die Spektralanalyse dieser durch Metallsalze hervorgerufenen Flammenfärbungen zeigt für jedes Metall ein typisches **Linienpektrum** und führte historisch z.B. zu der Entdeckung der Elemente Cs, Rb, Th durch Kirchhoff und Bunsen (1860).

Die Wellenlängen der einzelnen Emissionslinien sind charakteristisch für jedes Element und können daher zur **qualitativen Analyse** herangezogen werden.

Die Intensität einzelner Emissionslinien ist konzentrationsabhängig und kann daher zur **quantitativen Analyse** genutzt werden.



Messprinzip

Thermisch angeregte Atome senden bei ihrer Relaxation in den Grundzustand ein elementspezifisches Linienspektrum aus. Das Linienspektrum entsteht bei Übergängen zwischen den diskreten Atomzuständen. Die Messung dieser Strahlung ist die Grundlage der AES.

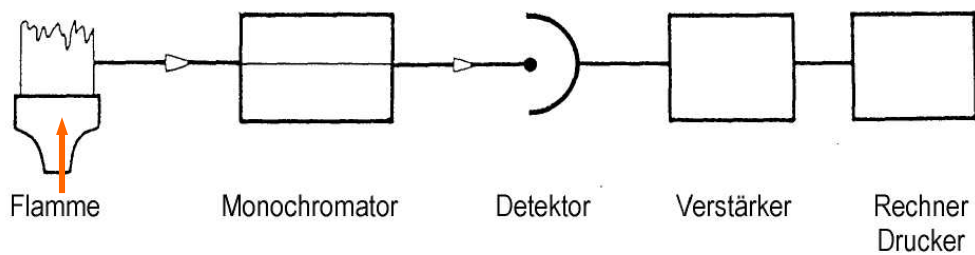
Der Aufbau eines AES-Spektrometers ist ähnlich wie bei der AAS, jedoch ohne Lichtquelle. Die wichtigsten Komponenten sind.

- Atomisierungs- und Anregungseinheit
- Monochromator (oder Filter)
- Detektor- und Signalverarbeitung

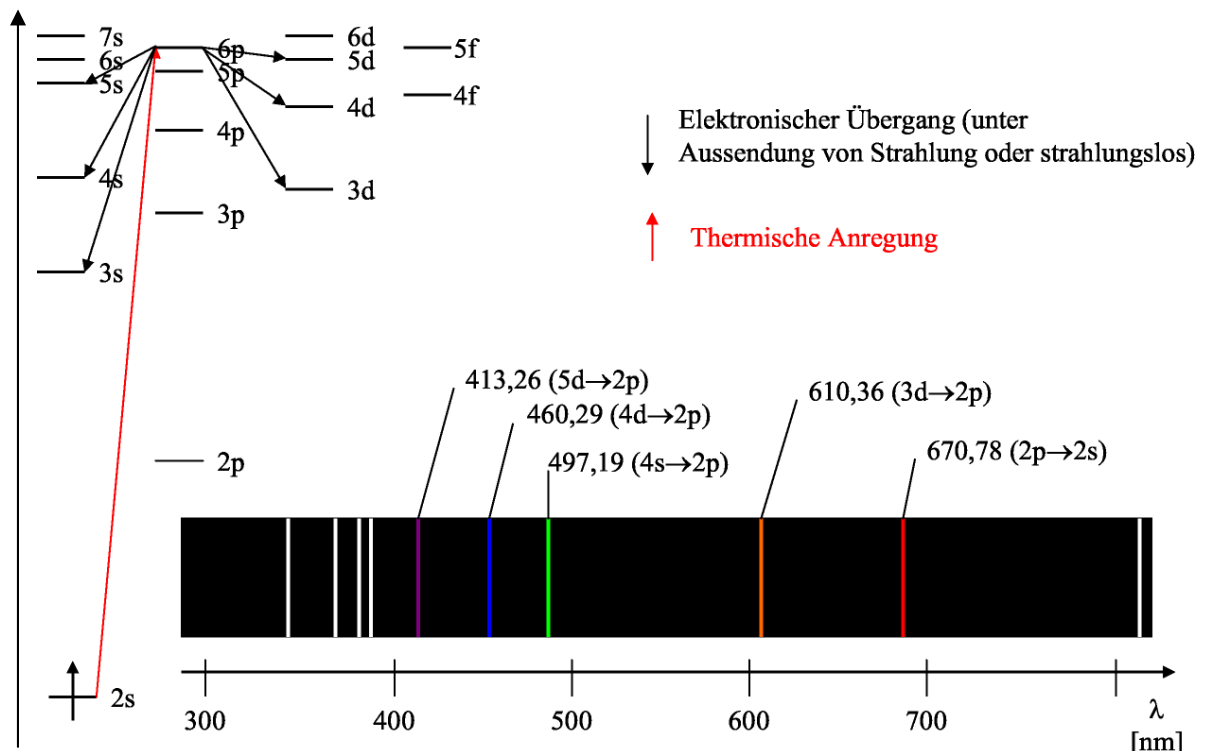
In der Atomisierungseinheit wird die Probe in ihre atomaren Bestandteile zerlegt und die Atome werden zur Emission ihrer charakteristischen Strahlung angeregt. Die Strahlung wird im Monochromator in ihre spektralen Anteile zerlegt und vom Detektor gemessen.

Das zentrale Bauteil eines AES-Spektrometers ist die Atomisierungs- und Anregungseinheit. Deshalb wird auf sie besonders eingegangen.

Einfache Ausführungen, wie **Flammenphotometer** zum Nachweis von Alkali- und Erdalkalimetallen, verwenden anstelle des Monochromators schmalbandige Interferenzfilter.



Beispiel: Emissionsspektrum des Lithiums



2.5.2.1 Atomisierungs- und Anregungseinheit

Aufgabe der Atomisierungseinheit ist es, möglichst viele Atome freizusetzen und schließlich einen möglichst hohen Anteil davon anzuregen. Dies geschieht thermisch

- durch Flammen
- durch Bogenentladungen (Gleich- oder Wechselstrom)
- durch Hochspannungsfunkenentladungen
- durch spezielle heiße Plasmen:
 - mit Gleichstrom, Hochfrequenz (ICP-AES) oder Mikrowellen erzeugte Plasmen
 - Verdampfung und Atomisierung mit Hilfe kurzer Nd-YAG-Laserimpulse (Laser-AES).

Alkali- und Erdalkalimetalle können bereits mit Flammen ausreichend stark angeregt werden. (Flammenphotometrie bis ca. 2000 K). Die Anregung der übrigen Elemente erfordert deutlich höhere Temperaturen, um für die Spektroskopie ausreichende Intensitäten zu erhalten.

Dazu wird heute ein energiereiches Plasma mit Temperaturen bis 8000 K verwendet.

Mit steigender Temperatur nimmt jedoch auch der Ionisierungsgrad zu, so dass bei hohen Anregungstemperaturen auch Ionenlinien beobachtet werden.

2.5.2.1.1 Flammen-AES

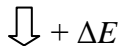
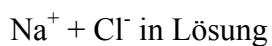
Die Probe, i.a. anorganische Substanzen, muss in gelöster Form vorliegen.

Mittels eines Zerstäubers wird sie zu einem feinen Aerosol zerstäubt und mit dem Brenngas in die Flamme getragen. Die Brenner sind ähnlich aufgebaut wie die der Flammen-AAS.

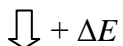
In der Flamme folgen rasch hintereinander:

Verdampfung, Dissoziation, Anregung und *Ionisation* (Homolyse: $M_xA_y \Rightarrow xM + yA$)

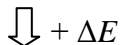
Beispiel: NaCl-Lösung



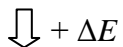
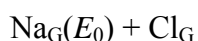
Trocknung



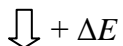
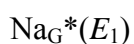
Verdampfung



Dissoziation



Elektronenanregung



Ionisierung (unerwünscht)



Intensität I_{Em} der Lichtemission

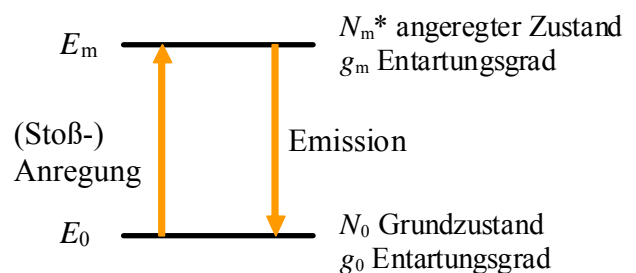
$I_{Em} \sim$ Konzentration c

$I_{Em} \sim$ Zahl der Atome im angeregten Zustand

Besetzungsdichte der thermisch angeregten Zustände:

$$\boxed{\frac{N_m^*}{N_0} = \frac{g_m}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}$$

Boltzmannverteilung
(therm. Besetzung)



\Rightarrow Intensität steigt mit zunehmender Flammentemperatur exponentiell an.

Anregungswahrscheinlichkeit für verschiedene Elemente bei unterschiedlichen Temperaturen.
Insgesamt nur wenig Atome im angeregten Zustand: \Rightarrow AES für Spurenanalytik weniger geeignet.

Resonanzlinie (λ in nm)	g_m/g_n	ΔE in eV	N^*/N_0		
			2000 K	3000 K	
Cs	852,1	2	1,45	$4,44 \cdot 10^{-4}$	$7,24 \cdot 10^{-3}$
Na	589,0	2	2,10	$9,86 \cdot 10^{-6}$	$5,88 \cdot 10^{-4}$
Ca	422,7	3	2,93	$1,21 \cdot 10^{-7}$	$3,69 \cdot 10^{-5}$
Fe	372,0	3	3,33	$2,29 \cdot 10^{-9}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$
Cu	324,8	2	3,82	$4,82 \cdot 10^{-10}$	$6,65 \cdot 10^{-7}$
Mg	285,2	3	4,35	$3,35 \cdot 10^{-11}$	$1,50 \cdot 10^{-7}$
Zn	213,9	3	5,80	$7,45 \cdot 10^{-15}$	$5,50 \cdot 10^{-10}$

Aber: Mit steigender Temperatur findet zunehmend Ionisation statt und die Anzahl der angeregten Atome wird wieder reduziert.

\Rightarrow **Für jedes Element existiert eine optimale Flammentemperatur.**

Ionisationsgrad von Metallen bei unterschiedlichen Temperaturen (im therm. Gleichgewicht)

Element	Ionisationspotential in eV	Ionisierter Anteil beim angegebenen Partialdruck und der angegebenen Temperatur			
		p = 0,1 bar		p = 0,001 bar	
		2000 K	3500 K	2000 K	3500 K
Cs	3,893	0,01	0,86	0,11	> 0,99
Rb	4,176	0,004	0,74	0,04	> 0,99
K	4,339	0,003	0,66	0,03	0,99
Na	5,138	0,0003	0,26	0,003	0,90
Li	5,390	0,0001	0,18	0,001	0,82
Ba	5,210	0,0006	0,41	0,006	0,95
Sr	5,692	0,0001	0,21	0,001	0,87
Ca	6,111	$3 \cdot 10^{-5}$	0,11	0,0003	0,67
Mg	7,644	$4 \cdot 10^{-7}$	0,01	$4 \cdot 10^{-6}$	0,09

Verbrennungsflammen für die AES

Gasgemisch	Flammentemperatur / -charakteristik		Anregbare Elemente
Acetylen / Luft	2200 °C	laminar	Alkalien, Erdalkalien
H ₂ / O ₂	2800 °C	turbulent	Alkalien, Erdalkalien, Schwermetalle
Acetylen / O ₂	3100 °C	turbulent	Ag, Cu, Mn, ..
Acetylen / N ₂ O	3200 °C	laminar	Schwermetalle - Lanthaniden

Störungen / Interferenzen

Spektral: Unspezifische Eigenstrahlung der Flamme und Emission von Begleitsubstanzen und von Verbrennungszwischenprodukten (OH-, CH-Banden, C_n, etc.) überlagern die Atomlinien des Analyten.

Chemisch: Bildung von stabilen Verbindungen zwischen Probenatomen und Substanzen der Matrix in der Flamme (z.B. als - PO₄³⁻; - SO₄³⁻) \Rightarrow Standardadditionsmethode zur Kalibration.
Transportinterferenzen bei unterschiedlicher Aerosolgröße \rightarrow siehe AAS.

2.5.2.1.2 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-AES)

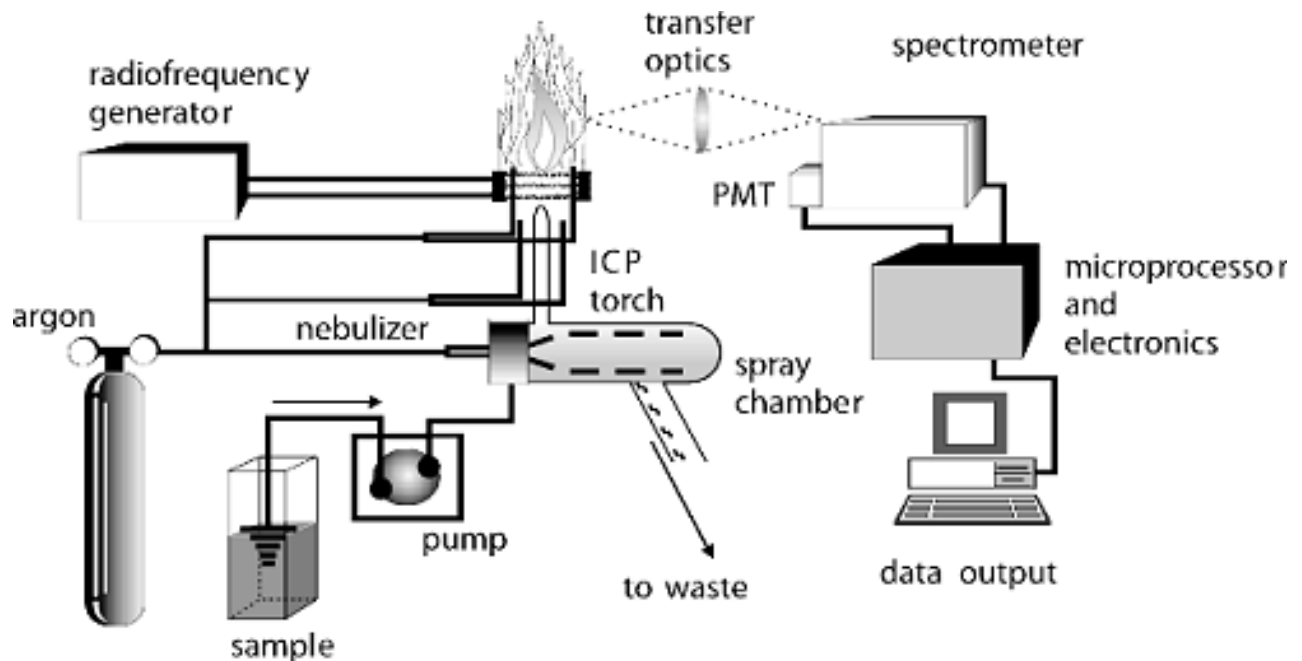


Abb.: Aufbau und Funktionsschema eines ICP-AES-Gerätes

- Die flüssige Probe wird mit Hilfe einer Schlauchpumpe in den Zerstäuber geleitet.
- Im Zerstäuber wird die flüssige Probe und das Argon in ein Aerosol übergeführt.
- In der Sprühkammer werden die Aerosoltröpfchen nach Größe separiert und der Plasmafackel zugeführt. Hier herrschen Temperaturen von 6.000 bis 10.000 K.
- Auf dem Weg durch die Fackel erfolgt Trocknung, Verdampfung, Atomisierung und thermische Anregung innerhalb von einigen ms.
- Die angeregten Atome emittieren eine charakteristische Strahlung, die mit Hilfe einer wellenlängendispersiven Einrichtung (Monochromator) zerlegt wird.
- Die Detektion erfolgt mit einem strahlungsempfindlichen Detektor (PMT).

2.5.2.1.3 ICP-Plasmabrenner

Ein Plasma ist ein ionisiertes Gas, das neben Neutralteilchen auch Ionen und freie Elektronen enthält. Ein Plasma wird erzeugt, indem man durch ein elektrisches Feld bereits vorhandene Elektronen/Ionen beschleunigt, die dann durch Stoß mit neutralen Teilchen Elektronen freisetzen und Ionen erzeugen. Mit zunehmender Zahl von Elektronen und Ionen setzt jedoch auch wieder Rekombination ein, so dass sich schließlich ein Gleichgewicht zwischen Ionisation und Rekombination einstellt, das wesentlich von der Temperatur und vom Druck abhängt.

In der Routineanalytik hat sich neben dem Gleichstrom-Plasma DCP und mikrowelleninduzierten Plasma MIP vor allem das induktiv gekoppelte Hochfrequenzplasma ICP mit Argon als Plasmagas für die Atomisierung und Anregung durchgesetzt.

Wesentlicher Vorteil gegenüber Flamme:

- höhere Temperatur → exponentieller Anstieg der Besetzungswahrscheinlichkeit angeregter Zustände
 → Zunahme der Emission
 → Erhöhung der Empfindlichkeit

Eine ICP-Einheit besteht aus drei Komponenten

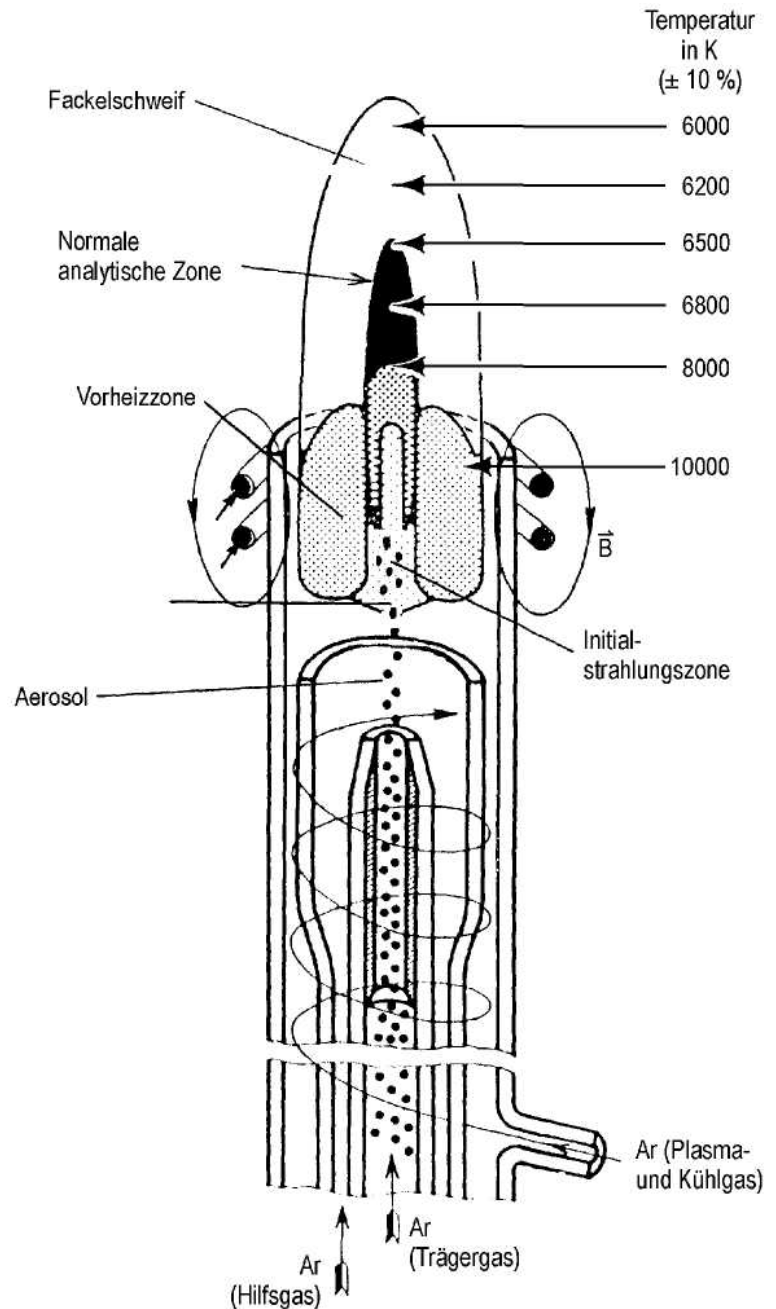
- Zerstäubersystem
- Hf-Generator
- Plasma-Brenner

Der **Plasmabrenner** besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren. Um das obere Ende des äußeren Rohres ist eine Kupferspule zur Einkopplung des HF-Feldes gelegt. Es werden Frequenzen von etwa 27 MHz (Leistung 1,5 bis 4 kW) oder etwa 40 MHz (Leistung 1 bis 3 kW) verwendet.

Im innersten Rohr transportiert Argon als Trägergas das Probenaaerosol in das Plasma.

Im mittleren Rohr wird Argon als Hilfsgas zugeführt. Der Hilfsgasstrom hält das heiße Plasma von den inneren Rohren fern und erleichtert das Einströmen des Probenaaerosols in das Plasma. Das strömende Hilfsgas dient auch zur Höhenjustierung des Plasmas.

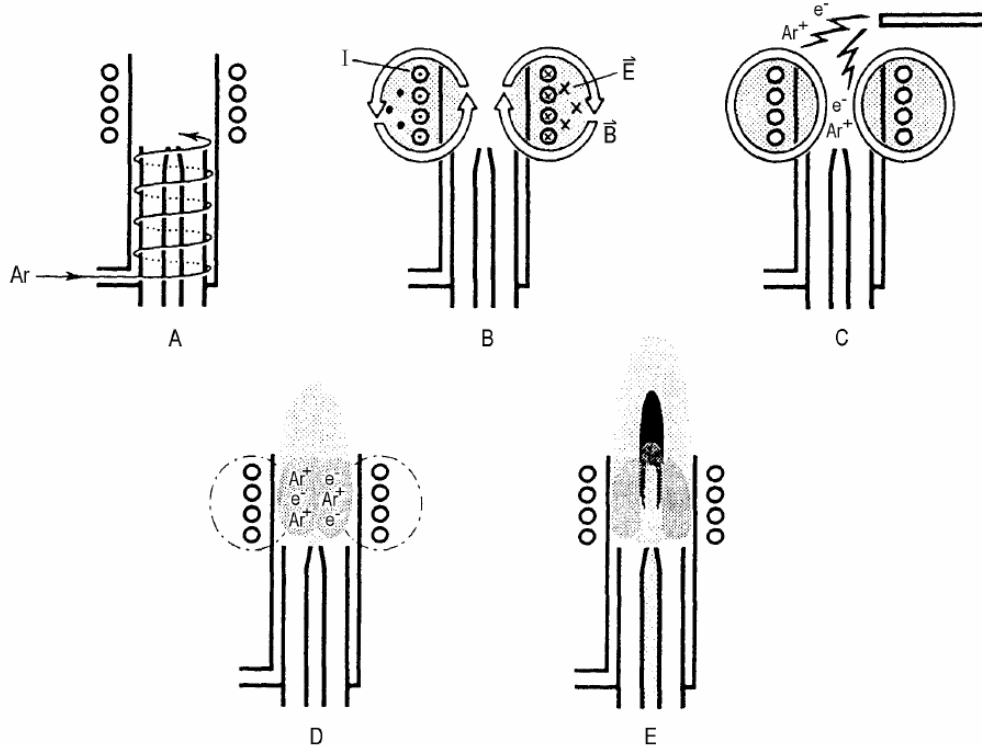
Im äußeren Rohr strömt das eigentliche Plasma(brenn)gas spiralförmig nach oben und wird im Feld der HF-Spule ionisiert. Da dabei auch das äußere Rohr gekühlt wird, heißt es auch Kühlgas.



Ideales Plasma:

Thermisches Gleichgewicht: Elektronentemperatur = Gastemperatur = Anregungstemperatur

Zünden der ICP-Fackel



A: Argongas strömt im äußeren Rohr schraubenförmig nach oben.

B: HF-Wechselfeld liegt an Spule an. Im Rohr wird in axialer Richtung ein magnetisches und in radialer Richtung ein elektrisches Wechselfeld erzeugt.

C: Ein Zündfunke erzeugt einige freie Elektronen im Argon:
 $\text{Ar} (3s^2 3p^6) \rightarrow \text{Ar}^+ (3s^2 3p^5) + e^-$ mit $\Delta E_1 = 15,76 \text{ eV}$

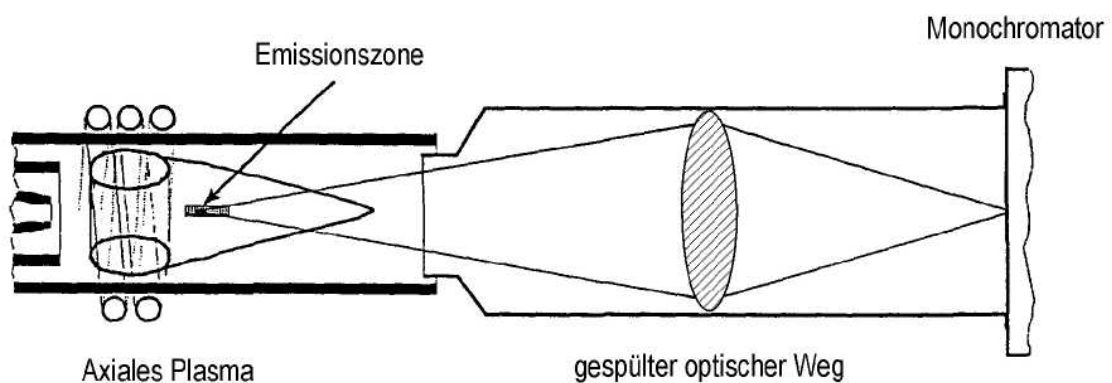
D: Freie Elektronen und Ionen werden durch das HF-Feld beschleunigt und auf kreisförmige Bahnen gezwungen. Der Widerstand des Gases gegen diese Bewegung bewirkt weitere Ionisationen und führt zur Aufheizung auf 6.000 bis 10.000 K.

E: Der Strom des Proben-aerosols drückt eine tunnelförmige Höhle in das Plasma und heizt sich auf.

2.5.2.1.4 Radiale und axiale Beobachtung

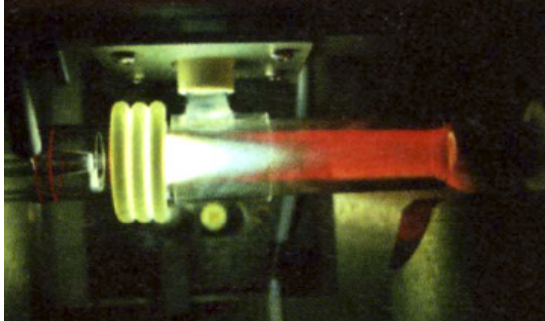
Bei der radialen Beobachtung wird quer zur aufrecht stehenden Fackel beobachtet.

Bei der axialen Beobachtung wird die Strahlungsemission wegen der längeren Aufenthaltsdauer der angeregten Atome in der Emissionszone länger beobachtet. Dies führt zu einer höheren Empfindlichkeit gegenüber der radialen Beobachtung. Allerdings verursacht der längere Lichtweg im Plasma mehr Matrix-Interferenzen (spektrale Interferenzen).

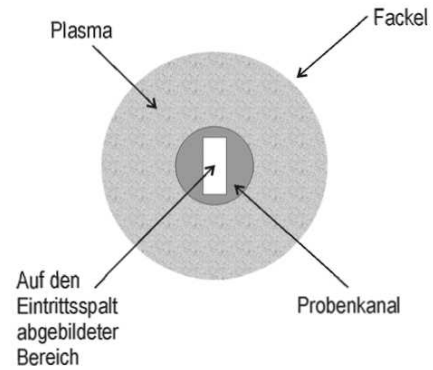


Vorteile der axialen Beobachtung:

- höhere Lichtausbeute durch längeren Lichtweg
- Nachweisgrenze bis zu zehn mal niedriger
- detektierte Emission auf die Plasma-Anregungszone eingegrenzt (→ Untergrundreduzierung)



Axiale ICP-Plasmafackel



Projektion der Emissionszone auf den Eintrittsspalt des Monochromators

Störungen / Interferenzen

Spektral: Untergrundstrahlung aus den Plasmazonen im Strahlquerschnitt überlagert sich der Messstrahlung. Spektrale Interferenzen entstehen, wenn die Emission von Störelementen zu dicht oder sogar auf der Analysenwellenlänge liegt.

- Eigenstrahlung des Plasmas durch Argonanregung
- Aerosoleintrag (Wasser, Stickstoff, Matrix) führt zu Begleitspektren der im Plasma entstehenden Teilchen: N_2^+ , OH, NH, NO,

Chemisch: Geringe Störungen, da das Plasma vorwiegend aus Argon besteht. Damit wenig Sauerstoff vorhanden zur Bildung schwer dissozierbarer Oxide. Transportinterferenzen bei unterschiedlicher Aerosolgröße.

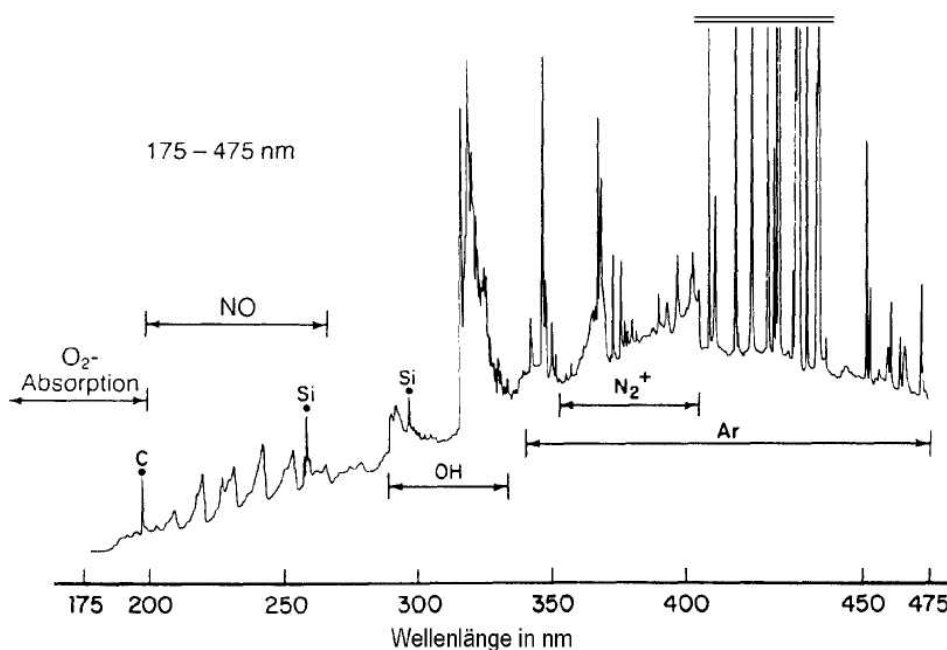


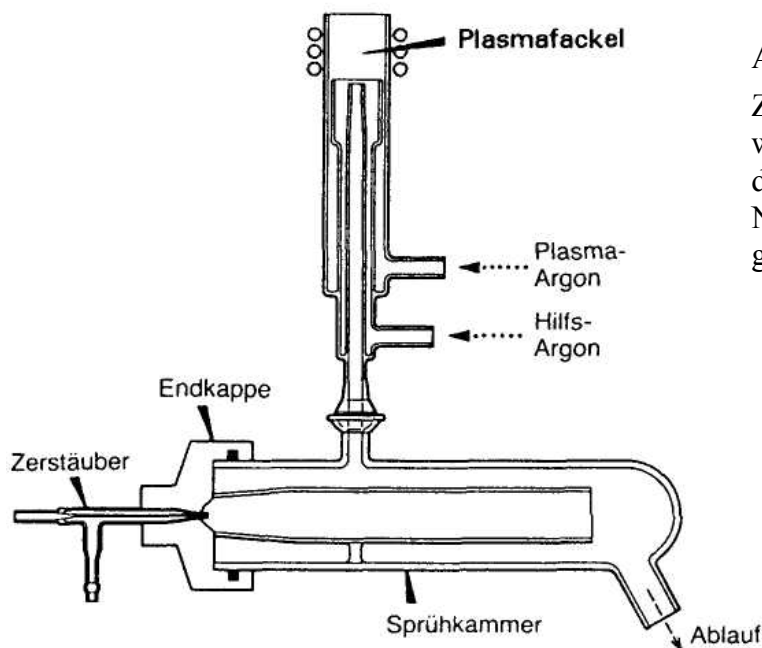
Abb.: Emissionsspektrum (Untergrund) eines reinen Ar-Plasmas.

Vorzüge der ICP-Atomisierung und Anregung:

- Anregungstemperaturen zwischen 6000 K (Argon) und 8000 K (Helium für Halogene)
- stabiles Brennverhalten
- keine Verunreinigung durch Brenngase
- im Prinzip alle Elemente anregbar
- Linearität der Linienintensität, $I_{em} \propto c$ über 5 Dekaden
- Nachweisgrenze im ppb-Bereich.

2.5.2.1.5 Zerstäubersysteme

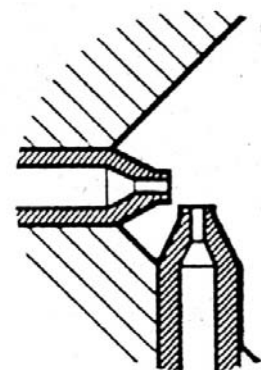
Der Zerstäuber soll von der flüssigen Probe ein möglichst feinverteiltes und homogenes Aerosol erzeugen. Die Zerstäubung erfolgt pneumatisch oder durch Ultraschall. Argon dient dabei als Zerstäubergas bzw. Transportgas bei der Ultraschallzerstäubung.



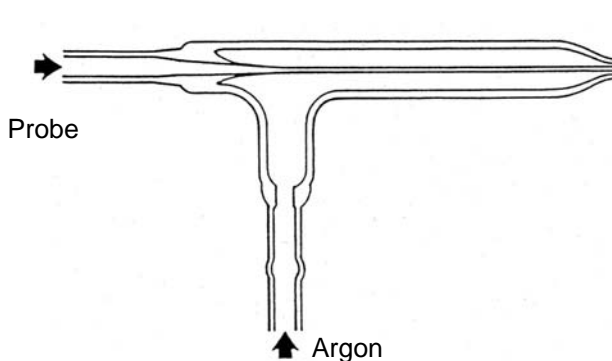
Aerosolgröße: optimal $\approx \mu\text{m}$.

Zu große Tröpfchen müssen separiert werden - sie können im Extremfall die Fackel auslöschen.

Nur ca. 5% der zugeführten Probe gelangt in die Fackel.

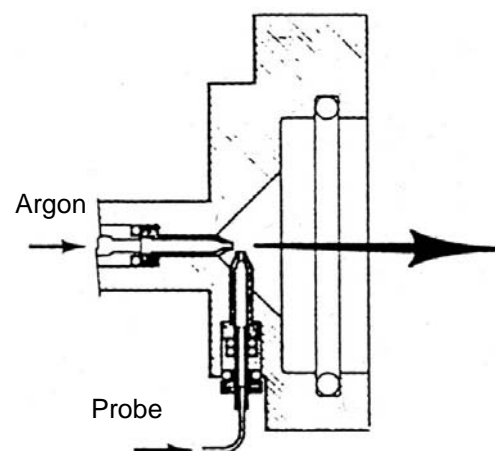


ICP-Fackeleinheit mit Sprühkammer und Meinhard-Zerstäuber



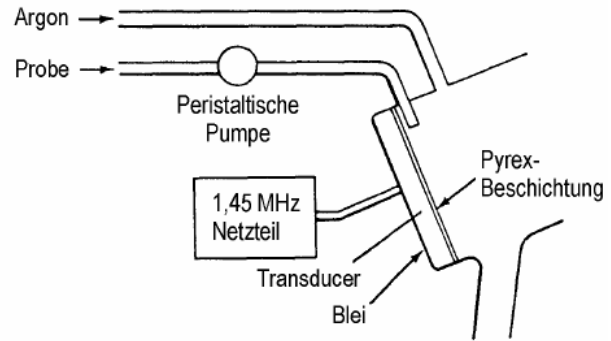
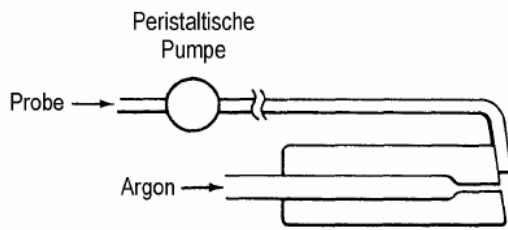
Meinhard-Zerstäuber:

zwei konzentrische Glaskapillaren
nicht justierbar (Verstopfungsgefahr bei Salzen)



Cross-Flow-Zerstäuber:

Zwei justierbare Kapillaren aus Glas oder
Edelstahl in der Teflonkappe



Babington-Zerstäuber:
Zerstäuber für hochviskose Flüssigkeiten (Öle)

Ultraschall-Zerstäuber:
hohe Aerosolausbeute bei wässrigen Lösungen

2.5.2.2 AES-ICP-Spektrometer

Die mit Hilfe von Plasmen angeregten Emissionsspektren sind extrem linienreich, je nach Element einige hundert bis einige tausend Linien (z.B. Fe - 4757 Linien).

- Monochromator-Auflösungen ca. 0,01 nm (zur Vermeidung spektraler Interferenzen)
- Wellenlängenbereich: 160 nm - 950 nm
- Evakuierung des Spektrometers ab 175 nm; Stickstoff- oder Argonspülung ab 190 nm.

Sequentielle Spektrometer messen die Emission der verschiedenen Linien zeitlich hintereinander. Das Gitter wird dabei z.B. von einem Schrittmotor in die verschiedenen Stellungen gebracht.

Simultan-Spektrometer erfassen mehrere Linien und mehrere Elemente gleichzeitig. (Multielementanalyse)

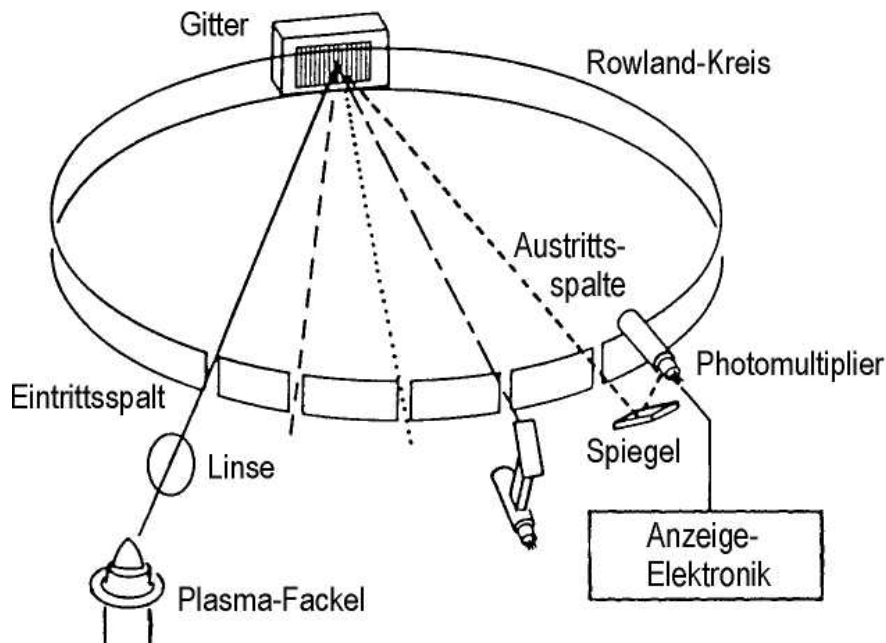


Abb.: ICP-AES-Simultan-Spektrometer mit Anordnung im Rowland-Kreis

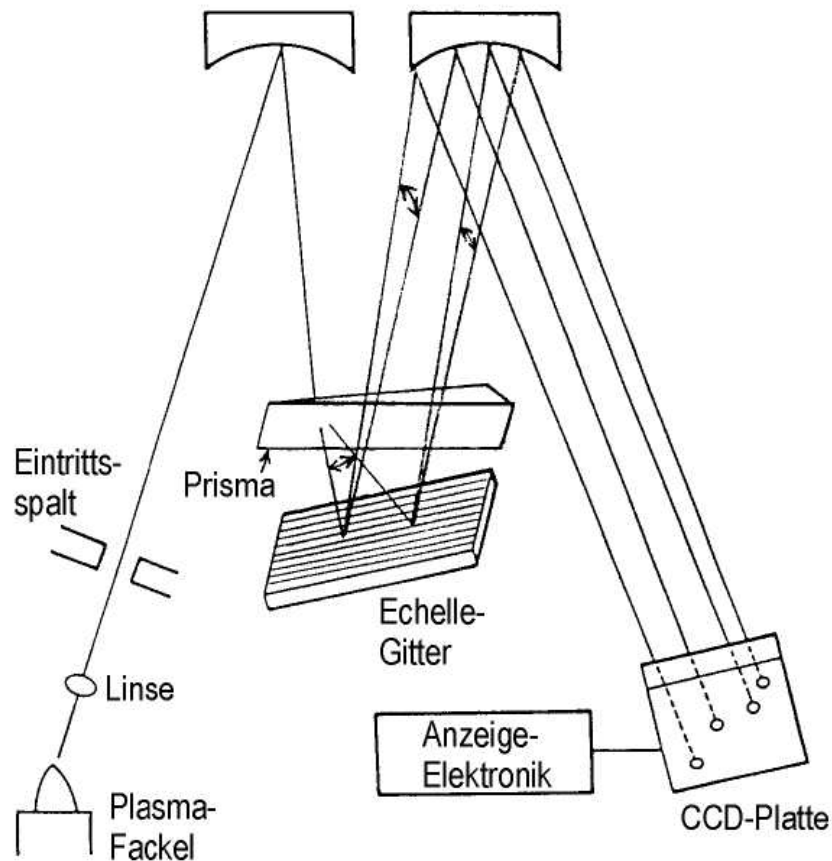


Abb.: ICP-AES-Simultan-Spektrometer mit Echelle-Gitter und CCD-Detektor.

Der Lichtstrahl durchläuft zuerst das Prisma und fällt dann auf das Echelle-Gitter. Geräte dieser Bauart können einen Wellenlängenbereich von 200-800 nm erfassen. Dabei werden bis zu 90 aufeinander-folgende Ordnungen gemessen.

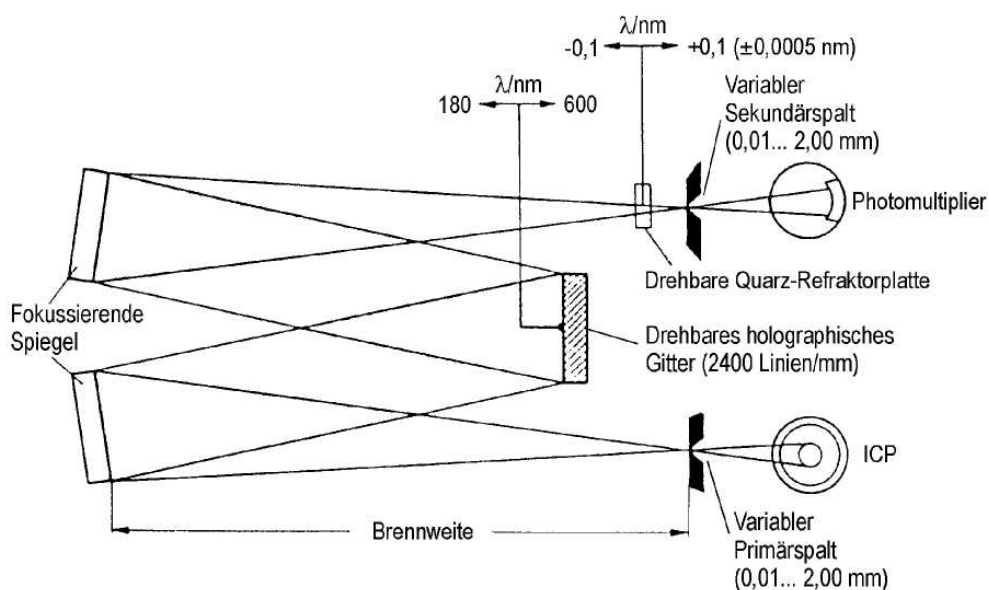


Abb.: Sequentielles ICP-AES-Spektrometer mit Czerny-Turner-Monochromator.

Die Auflösung des Monochromators muss bei der AES unter 0,02 nm liegen (Atomlinienbreite). Deshalb werden häufig Doppelmonochromatoren eingesetzt.

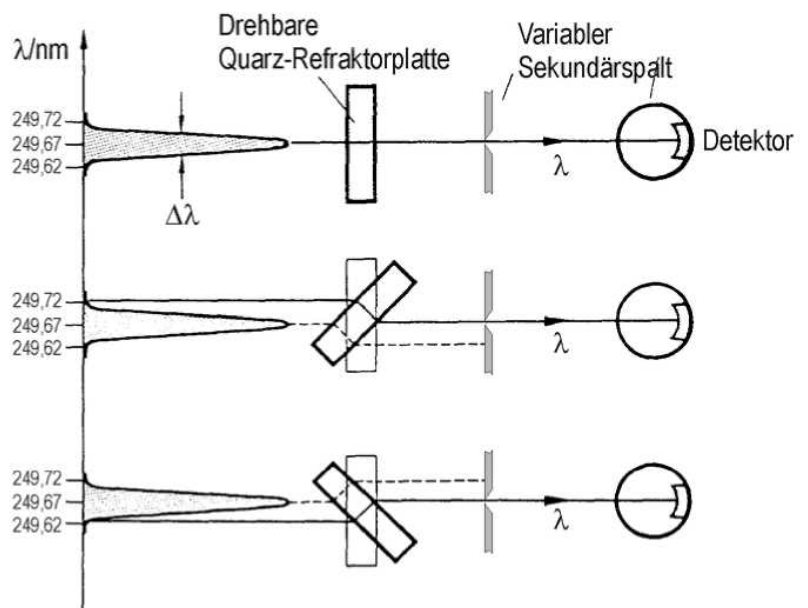
	Simultan-ICP-AES	Sequentielle ICP-AES
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> hohe Analysengeschwindigkeit 	<ul style="list-style-type: none"> flexible Wellenlängenwahl einfache Untergrundkompensation (→ Quarzrefraktor) beste instrumentelle Bedingungen
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> wenig flexible Wellenlängenwahl, (Gitter nur für eine Ordnung geblazed) Untergrundkorrektur begrenzt (Echelle → Emission neben der Linie) 	<ul style="list-style-type: none"> niedrige Analysengeschwindigkeit zeitaufwendig

Untergrundkompensation

Untergrundmessung durch Feinabstimmung mit einer drehbaren Quarz-Refraktorplatte.

Je nach Winkelstellung der Platte werden etwas unterschiedliche Wellenlängen neben der Atomlinie auf den Austrittsspalt abgebildet.

Damit kann die Untergrundemission unmittelbar links und rechts neben der Linie gemessen werden.



2.5.2.3 Vergleich zwischen AAS und AES

Atomspektroskopien: kein Einfluss durch Verbindung oder chemische Umgebung:
scharfe, schmale Absorptions- und Emissionslinien

AAS	AES
hohe Spezifität und Selektivität	Spezifität und Selektivität unübersichtlicher (Zahl und Intensität der Linien T-abhängig)
kleiner dynamischer Bereich (Lambert-Beer !)	großer dynamischer Bereich
Einelement-Verfahren	Mehrelement-Verfahren a) simultan b) sequentiell
linienarmes Spektrum (leicht überschaubar)	je höher die Temperatur, desto linienreicher das Spektrum
Selektion der Analyselinie durch elementspezifisch Strahlungsquelle	Selektion der Analyselinie aus jeglicher Fremdstrahlung
übliche spektrale Spaltbreiten 0,2...2 nm	notwendige praktische Auflösung: 0,02 ... 0,03 nm

Nachweisgrenzen AAS / ICP-AES im Vergleich

Element	Nachweisgrenzen in µg/l		
	Flammen-AAS	ICP	Graphit-rohr-AAS
Ag	0,9	1,2	0,005
Al	30	4,7	0,04
As	100	7,4	0,2
Au	6	2,0	0,1
B	700	1,1	20
Ba	8	0,7	0,1
Be	1	0,13	0,01
Bi	20	7,4	0,1
Ca	1	0,07	0,05
Cd	0,5	0,6	0,003
Ce		9,3	
Co	6	2,0	0,01
Cr	2	1,0	0,01
Cs	8		0,05
Cu	1	0,9	0,02
Dy	50	1,0	
Er	40	0,7	
Eu	20	0,33	
Fe	3	1,0	0,02
Ga	50	7,4	0,1
Gd	1200	2,0	
Ge	200	6,0	0,2
Hf	200	3,3	
Hg	200	4,7	1
Ho	40	1,3	
In	20	17	0,05
Ir	600	6,0	2
K	2	20	0,02
La	2000	1,5	
Li	0,5	0,8	0,05
Lr	700	0,35	
Mg	0,1	0,07	0,004
Mn	1	0,20	0,01
Mo	30	5,0	0,04
Na	0,2	5,0	0,05

Element	Nachweisgrenzen in µg/l		
	Flammen-AAS	ICP	Graphit-rohr-AAS
Mb	1000	5,3	
Nd	1000	6,7	
Ni	4	2,7	0,1
Os	80	0,13	
P	50000	13	30
Pb	10	10	0,05
Pd	20	6	0,25
Pr	5000	6	
Pt	40	4,7	0,5
Rb	2		0,05
Re	500	3,3	
Rh	4	17	
Ru	70	6,7	
S		20	
Sb	30	7,4	0,2
Sc	20	0,4	
Se	70	14	0,2
Si	60	3,3	0,4
Sm	2000	6,7	
Sn	100	6,7	0,2
Sr	2	0,07	0,02
Ta	1000	5,3	
Tb	600	5,3	
Te	20	10	0,1
Th		5,4	
Ti	50	0,4	1
Tl	9	12	0,1
Tm	10	1,3	
U	10000	17	
V	40	0,8	0,2
W	1000	5,3	
Y	50	0,5	
Yb	5	0,3	
Zn	0,8	0,5	0,01
Zr	300	2,5	

Nachweisgrenzen radiale und axiale Beobachtung bei ICP-AES

Element	Wellenlänge λ/nm	NWG in µg/L radiale Beob.	NWG in µg/ axiale Beob.
Arsen	189	30	4,9
Cadmium	214	2	0,12
Chrom	268	2	0,25