

### Herausforderung

Analyse von Spurenelementverunreinigungen und Hauptbestandteilen in Salzmatrices wie Sole oder Meerwasser mit hoher Präzision, Genauigkeit und Langzeitstabilität

### Lösung

HR ICP-OES mit hochauflösender Optik, höchster Sensitivität und Matrixtoleranz mit Nachweisgrenzen im unteren  $\mu\text{g/l}$ -Bereich.

## Direkte Analyse von Salzmatrices mittels HR ICP-OES

### Einleitung

Sole spielt in vielen industriellen Prozessen eine wichtige Rolle, z. B. bei der Herstellung von Magnesium und Chlor durch Elektrolyse, als Mittel zur Wassereinspritzung bei Erdölbohrungen oder als Ausgangsmaterial für die Herstellung von hochreinen Salzen und Konservierungsmitteln. In einigen Regionen sind Meerwasser und natürlich vorkommende Sole eine alternative Quelle für die Trinkwasserproduktion. Die direkte Elementaranalyse von Salzmatrices mittels ICP-Techniken in Routinelabors ist jedoch eine Herausforderung in Bezug auf (a) die Erzielung einer guten Signalstabilität mit niedrigen Signal-Rausch-Verhältnissen, (b) Ionisationsstörungen von Alkali- und Erdalkalimetallen, die oft zu Intensitätsabweichungen im Bereich von  $\pm 5$  bis 10 % führen, und (c) Wartungsprobleme, Memory-Effekte, verkürzte Lebensdauer und Verstopfungen von Probeneintragssystem und Plasmafackel.

Da salzhaltige Matrices für verschiedene Zwecke verwendet werden, ist eine große Anzahl von Elementen mit möglichst niedrigen Nachweisgrenzen von Interesse. Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit ist die ICP-MS typischerweise die Methode der Wahl, um Nachweisgrenzen im  $\text{ng/l}$ -Bereich zu erreichen. Allerdings toleriert die ICP-MS typischerweise keine Matrixkonzentrationen über 0,3 %, was eine hohe Verdünnung der Proben erfordert. Somit werden die matrixspezischen Nachweisgrenzen durch den verwendeten Verdünnungsfaktor beschränkt. Im Allgemeinen sind ICP-OES-Instrumente matrixtoleranter als ICP-MS-Geräte. Die vergleichsweise geringe Empfindlichkeit der konventionellen ICP-OES erschwert jedoch das Erreichen ausreichend niedriger Nachweisgrenzen.

Das HR ICP-OES PlasmaQuant 9100 Elite weist eine ausgezeichnete Matrix- und Plasmarobustheit auf und ist in der Lage, Proben mit Salzkonzentrationen von bis zu 300 g/l zu messen. Zusätzlich erreicht das hochauflösende optische System eine hohe Empfindlichkeit und erlaubt die freie Auswahl der Analysenlinie. Das PlasmaQuant 9100 Elite ermöglicht die Messung unverdünnter Proben fast jeder Salzkonzentration mit der höchsten Empfindlichkeit unter den ICP-OES-Geräten. Es können matrixspezifische Nachweisgrenzen im Bereich ng/l bis µg/l erreicht werden. Im Rahmen dieser Studie wurde die Leistung des PlasmaQuant 9100 Elite anhand einer beispielhaften Salzmatrix mit 35 g/l NaCl untersucht. Dabei wurden die Konzentrationen, Nachweisgrenzen und Langzeitstabilitäten der Elemente B, Ba, Be, Br, Ca, Co, Cr, Fe, I, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, P, S, Si, Sr, V und Zn ermittelt.

## Material und Methoden

### Proben und Reagenzien

Zwei Proben mit einem Sollgehalt von 35 g/l NaCl wurden im Anlieferungszustand mit einer externen Kalibrierung analysiert. Diese wurde aus einer 100 mg/l wässrigen Multielementlösung und einem 1000 mg/l Einzelelementstandard von SIGMA ALDRICH in 2% HNO<sub>3</sub> hergestellt.

### Kalibrierung

Tabelle 1: Konzentration der Kalibrierungsstandards

Standard	Einheit	Cal.0	Cal.1	Cal.2
B, Sr	mg/l	0	0.1	1
Ba, Be, Co, Cr, Fe, Li, Mn, Mo, V, Zn	mg/l	0	20	50
Br, Ca, I, K, S,	mg/l	0	10	100
Mg	mg/l	0	10	200
Si	mg/l	0	10	500
Na	mg/l	0	100	1000
P	mg/l	0	50	500

### Geräteinstellungen und Methodenparameter

Für die Analyse wurde ein PlasmaQuant 9100 Elite, ausgestattet mit Salzkit und ASPQ 3300-Autosampler, verwendet. Die detaillierte Gerätekonfiguration ist in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Plasmakonfiguration und Einstellungen des Probeneinführungssystems

Parameter	
Leistung	1400 W
Plasmagasfluss	15 l/min
Hilfsgasfluss	1,0 l/min
Zerstäubergasfluss	0,5 l/min
Zerstäuber	Konzentrischer Zerstäuber für hohen Salzgehalt, Borosilikat, 2,0 ml/min
Zerstäuberkammer	Zyklon-Zerstäuberkammer mit Tauchrohr <sup>1</sup> , 50 ml, Borosilikat
Injektor	Quarz, Innendurchmesser 2 mm
Äußeres Rohr / Inneres Rohr	Syalon <sup>2</sup> / Quarz
Pumpschläuche	PVC
Pumprate	1 ml/min
Spül- / Leseverzögerung	45 s
Autosampler	ASPQ 3300

<sup>1</sup> Die Doppelweggeometrie verbessert die Präzision bei hohen Matrixbelastungen

<sup>2</sup> Keramik-Außenrohr verlängert die Lebensdauer der Plasmafackel in natriumreichen Matrices

## Messparameter

Tabelle 3: Übersicht der methodenspezifischen Parameter

Element	Linie [nm]	Plasma- beobachtung	Integrations- verfahren	Integrations- zeit [s]	Auswertung			
					Pixel	Basislinien- anpassung	Polynomgrad	Korrektur
B	249,773	axial	Peak	3	3	ABC <sup>3</sup>	auto	Y <sup>4</sup>
Ba	455,403	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Be	313,107	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Br	163,283	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Ca	239,856	axial plus	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Co	228,615	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Cr	267,716	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Fe	259,940	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
I	178,218	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
K	766,491	radial plus	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Li	670,791	radial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Mg	285,213	radial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Mn	257,610	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Mo	203,844	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Na	330,237	radial plus	Peak	3	3	ABC	auto	Y
P	177,436	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
S	180,672	axial plus	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Si	251,611	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Sr	421,552	radial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
V	292,464	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Y	371,030	axial <sup>5</sup>	Peak	3	3	ABC	auto	-
Zn	206,200	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y

<sup>3</sup> Automatische Basislinienkorrektur (ABC)

<sup>4</sup> Korrektur durch internen Standard; keine mathematische Korrektur der spektralen Interferenzen durch CSI erforderlich

<sup>5</sup> Zusätzlich wurde die Linie mit den Plasmabeobachtungs-Einstellungen axial plus, radial und radial plus gemessen

## Ergebnisse und Diskussion

Die Nachweisstärke der ICP-OES für matrixreiche salzhaltige Proben ist stark von der Plasmastabilität abhängig. Bei Proben wie Sole und Meerwasser sind die effektiven Nachweisgrenzen am niedrigsten, wenn eine ausgezeichnete Plasma- und Signalstabilität erreicht wird, während die Probenverdünnung auf ein Minimum reduziert wird.

Die hier entwickelte Methode für unverdünnte Salzproben (35 g/l NaCl) verwendet die empfindlichsten Linien für alle untersuchten Spurenelemente, was zu matrixspezifischen Nachweisgrenzen von jeweils deutlich weniger als 1 µg/l führt (z.B. 0,14 µg/l für Cr). Aus einer einzigen Messung konnte unter Verwendung der Dual View Plus-Plasma-Beobachtungsmodi des PlasmaQuant 9100 Elite der Gehalt der Hauptkomponenten Natrium, Calcium, Strontium, Brom, Kalium, Lithium, Magnesium und Schwefel erhalten werden. Die Langzeitstabilitätsprüfung wurde durch kontinuierliches Ansaugen einer dotierten Salzlösung durchgeführt. RSD-Werte von weniger als 3% über einen Zeitraum von acht Stunden ohne Zwischenreinigung der Plasmafackel (Abbildung 1) beweisen die Anwendbarkeit der verwendeten Methode für die Routineanalytik.

Tabelle 4: Übersicht der Ergebnisse zweier Salzproben

Element	Einheit	Erwartungswert	Messwert Probe A	RSD <sup>6</sup> [%]	Messwert Probe B	RSD [%]	Matrixspezifische NWG
B	mg/l	4	4,60	0,31	4,55	0,63	0,46
Ba	µg/l	< 10	7,78	0,22	7,89	0,63	0,02
Be	µg/l	< 1	0,21	3,31	0,22	2,19	0,02
Br	mg/l	60	54,9	7,98	56,0	6,96	8,65
Ca	mg/l	400	400	0,22	396	0,21	- <sup>7</sup>
Co	µg/l	< 1	< LOD <sup>8</sup>	-	< LOD <sup>3</sup>	-	0,32
Cr	µg/l	< 1	0,78 <sup>9</sup>	5,67	0,55 <sup>4</sup>	9,16	0,14
Fe	µg/l	< 1	< LOD	-	< LOD	-	1,63
I	mg/l	< 60	< LOD	-	< LOD	-	0,02
K	mg/l	400	388	0,31	393	0,16	- <sup>8</sup>
Li	µg/l	200	192	0,95	209	0,42	1,88
Mg	mg/l	1.300	998	0,01	999	0,01	1,40
Mn	µg/l	< 2	0,28	2,69	0,31	4,24	0,03
Mo	µg/l	< 12	10,5	7,06	10,8	4,22	2,16
Na	mg/l	10.000	10.880	2,93	10.960	1,29	- <sup>7</sup>
P	µg/l	< 50	36,0	4,73	39,8	6,4	8,96
S	mg/l	900	919	0,93	894	0,18	9,46
Si	µg/l	< 500	411	0,78	402	1,47	1,66
Sr	mg/l	8	7,36	0,31	7,25	0,38	0,05
V	µg/l	< 1	0,77 <sup>9</sup>	10,8	0,80 <sup>9</sup>	518	0,45
Zn	µg/l	< 5	1,30	4,77	1,42	4,62	0,24

<sup>6</sup> RSD-Werte mittels Dreifachmessung bestimmt

<sup>7</sup> Keine Werte für Matrixelement erhalten

<sup>8</sup> Wert unterhalb der Nachweisgrenze

<sup>9</sup> Wert innerhalb des Bereichs oder oberhalb der matrixspezifischen Nachweisgrenze, daher höhere RSD-Werte

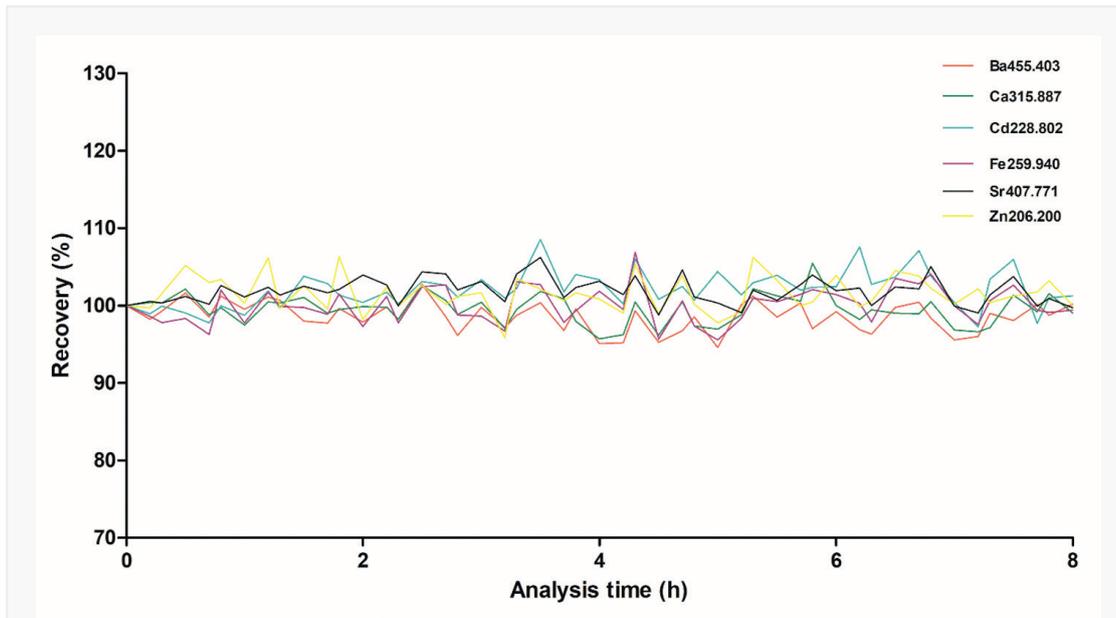


Abbildung 1: Wiederfindungsraten (in %) einer achtstündigen Messung von Beispiелеlementen (100 µg/l) in NaCl-Matrix (35 µg/l)

### Zusammenfassung

Die Analyse von Proben wie Sole oder Meerwasser erfordert oft die Quantifizierung von Elementen im Spuren- oder Ultraspurenbereich. Gleichzeitig stellt der Salzgehalt der Proben eine sehr anspruchsvolle Herausforderung dar, da sich dieser negativ auf die Signalstabilität auswirkt. Für die meisten Messgeräte (ICP-OES und ICP-MS) ist die Verdünnung oft die einzige Lösung, um die Signalstabilität zu gewährleisten, was entscheidend ist, wenn kleine Analytsignale detektiert werden sollen.

Im Gegensatz zu ICP-MS-Geräten ist das PlasmaQuant 9100 Elite HR ICP-OES in der Lage, Messungen mit unverdünnten Salzproben durchzuführen. Darüber hinaus ermöglicht seine branchenführende optische Auflösung und Empfindlichkeit unübertroffene matrixspezifische Nachweisgrenzen unter den ICP-OES-Geräten. Da keine Probenverdünnung erforderlich ist, können Nachweisgrenzen erreicht werden, die mit denen der ICP-MS vergleichbar sind.

Aufgrund des sehr robusten Plasmas können mit einer einfachen wässrigen Kalibrierung auch mittlere Salzkonzentrationen (z.B. 35 g/l) gemessen werden. Aufwändige Proben- und Standardpräparationsverfahren wie Matrixanpassung oder Standardadditionen sind nicht erforderlich.

Zusätzlich zu den Spurenelementen können Hauptkomponenten in einer Messung analysiert werden, indem der große Arbeitsbereich, den das PlasmaQuant 9100 Elite als DualView Plus bietet, ausgenutzt wird. Seine hohe Empfindlichkeit, die aussergewöhnliche Robustheit des Plasmas und der grosse Arbeitsbereich machen das Gerät zum idealen Werkzeug für die Analyse von stark salzhaltigen Proben.

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.