

# 1

## Ein Überblick

Die ICP-Emissionsspektrometrie (auch ICP OES) ist eine der wichtigsten Techniken der instrumentellen Elementanalytik, die für die Bestimmung von ca. 70 Elementen in einer Vielzahl von Matrices genutzt werden kann. Dank ihrer Vielseitigkeit und Produktivität hat sie eine weite Verbreitung in den Analysenlaboratorien gefunden und trägt vielfach bei der Routineanalytik von Elementen die Grundlast.

Das vorliegende Werk soll in die Grundlagen der Emissionsspektrometrie einführen. Es soll dem Anwender sowohl Hintergrundinformationen vermitteln als auch praktische Hinweise geben. Damit soll ein Verständnis für die Möglichkeiten und Grenzen geweckt werden, um die Technik in optimaler Weise nutzen zu können.

Der Text wird immer wieder durch weiterführende Informationen ergänzt, die durch waagerechte Linien oben und unten begrenzt und serifenlos gesetzt sind. Symbole kennzeichnen, welcher Art diese Information ist:



praktische Tipps



zusätzliche Information



ergänzende Theorie

### 1.1 Analytische Merkmale der ICP OES

Herzstück eines ICP Emissionsspektrometers ist das Plasma, ein viele Tausend Kelvin heißes *Gas*. Es ist so heiß, dass Atome und überwiegend Ionen aus der zu analysierenden Probe entstehen. Die sehr hohen Temperaturen im Plasma zerstören die Probe vollständig, so dass das Messergebnis in der Regel nicht durch die Bindungsform des zu analysierenden Elements beeinflusst wird (Abwesenheit von chemischen Störungen). Im Plasma werden die Atome und Ionen zur Lichtemission angeregt. Nach spektraler Zerlegung des emittierten Lichtes mit einer Optik werden in der ICP OES generell die Wellenlängen zur Identifikation der zu bestimmenden Elemente benutzt, während die Intensitäten als Maß der Konzentration dienen.

## 2 | 1 Ein Überblick

Da im Plasma alle Elemente gleichzeitig zur Strahlungsemission angeregt werden, können diese zeitgleich oder sehr schnell nacheinander bestimmt werden. Damit liegen dann die Ergebnisse für eine Probe nach kurzer Messzeit vor. Diese liegt, je nach verwendetem Gerät, bei wenigen Minuten. Schon allein die Tatsache, dass die Elementkonzentrationen in einem Arbeitsablauf und nicht ein Element nach dem anderen bestimmt werden, macht die Technik attraktiv in Bezug auf Geschwindigkeit.

Üblicherweise werden flüssige Proben analysiert. Daneben werden auch Feststoffe und (seltener) Gase analysiert. Für die Bestimmung eines Elementes muss keine hierfür spezifische Ausrüstung, wie z. B. eine Lampe in der Atomabsorptionsspektrometrie, beschafft zu werden. In der Regel benötigt man neben einer Bezugslösung des zu analysierenden Elementes nur noch etwas Zeit für die Methodenentwicklung. So kann eine bestehende Analysenmethode leicht um ein weiteres zu bestimmendes Element erweitert werden. Die ICP OES ist also sehr flexibel.

Die ICP OES besitzt einen sehr großen Arbeitsbereich, der typischerweise bis zu sechs Größenordnungen umfasst und der je nach Element und Analysenlinie Konzentrationen im Bereich von Mikrogramm pro Liter bis Gramm pro Liter umfasst. Deswegen können oft zeitaufwendige Verdünnungsschritte entfallen, was den Analysendurchsatz steigert.

Besonders in der Umweltanalytik decken sich die Arbeitsbereiche für viele Elemente mit den typischerweise in den Proben erwarteten Gehalten. Dies ist sicher einer der Gründe, warum diese Technik gerade im Umweltbereich ihren stärksten Zuspruch findet; ca. die Hälfte aller Anwender im deutschsprachigen Raum setzt die ICP OES für diesen oder einen verwandten Aufgabenbereiche ein. Die starke Etablierung dieser Technik in der Umweltanalytik spiegelt sich auch darin wider, dass die ICP Emissionsspektrometrie eine empfohlene Analysentechnik in den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DIN EN ISO 11885) [1] und den Normen vieler europäischer Staaten ist. Darüber hinaus wird die ICP OES in einer breiten Palette von weiteren Anwendungen eingesetzt, von denen die Metallurgie und die Elementanalyse von organischen Substanzen einen weiteren wichtigen Stellenwert haben.

Nachdem das Plasma als Anregungsquelle für die Atomspektroskopie Mitte der 1960er-Jahre beschrieben wurde [2–5], tauchten ein Jahrzehnt später die ersten Geräte in einigen Forschungslabors auf. Es dauerte nochmals zehn Jahre, bis die Technik halbwegs soweit ausgereift war [6–8], dass ICP Emissionsspektrometer von einer Reihe von Herstellern kommerziell angeboten wurden [9]. Damit begann, zunächst sehr viel zögernder als von vielen erhofft, die Verbreitung dieser Technik in den Analysenlabors. Parallel fand eine Weiterentwicklung der Geräte statt, die die Routine-tauglichkeit deutlich verbesserte [10]. Seit Beginn der 1990er-Jahre hat dann die ICP OES einen festen Platz als „Arbeitspferd“ im modernen analytischen Labor erworben [11, 12]. In den darauf folgenden Jahren fand eine rasante Weiterentwicklung der ICP Emissionsspektrometer statt, die u. a. durch den Einsatz von elektronischen Bausteinen der Halbleiterindustrie ermöglicht wurde [13].

## 1.2 ICP OES – nomen est omen

Häufig wird die Technik mit ICP OES bezeichnet. Dies ist die Abkürzung für *inductively coupled plasma optical emission spectrometry* (optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma). Der vollständige Name beschreibt oder impliziert schon einige analytische Merkmale dieser Technik: Der Begriff *Plasma* bezeichnet ein ionisiertes Gas, das sehr hohe Temperaturen aufweist. Die Energie, die zur Aufrechterhaltung des Plasmas notwendig ist, wird mit einer (Induktions-) Spule elektromagnetisch übertragen. Die Art der Energieübertragung durch Induktion begründet den Namen *inductively coupled plasma*.

In dieses heiße Gas wird die zu analysierende Substanz eingebracht. Bei den herrschenden hohen Temperaturen werden in der Regel alle chemischen Bindungen aufgespalten, so dass die Analyse unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe ist. Im Plasma werden die Atome und Ionen zur *Emission* von elektromagnetischer Strahlung (*Licht*) angeregt, die hauptsächlich im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich auftritt. Es handelt sich hierbei um diskrete Emissionslinien, die für den Nachweis und die Quantifizierung mit einer wellenlängendispersiven Optik aufgetrennt werden.

Die *Spektrometrie* ist ein quantitatives Bestimmungsverfahren, das die von einer Probe ausgehende Lichtemission oder -absorption für eine Konzentrationsbestimmung nutzt (Quantitative Analyse). Im Gegensatz hierzu wird die qualitative Analyse mittels der Spektren als Spektroskopie bezeichnet [14].

In der ICP Emissionsspektrometrie besteht in der Regel ein linearer Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration über vier bis sechs Dekaden. Da die Intensitäts-Konzentrations-Funktion von einer Reihe von Einflussgrößen abhängt, die z. T. unbekannt sind, wird in der Spektrometrie mit einem empirischen Proportionalitätsfaktor gearbeitet. Dieser wird vor Beginn der Analyse ermittelt (Kalibrieren). Dabei wird unterstellt, dass sich die Steigung der Kalibriergeraden zwischen den eingesetzten Standards und den Proben nicht ändert. Dies sicherzustellen ist eine der Grundvoraussetzungen für die Ermittlung von richtigen Messergebnissen und daher eine Herausforderung an die Stabilität des Messgeräts und die Methodenoptimierung des Anwenders.

Da alle Atome und Ionen gleichzeitig Licht emittieren, ist die ICP OES eine probenorientierte Multielementtechnik *par excellence*. Probenorientiert bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Ergebnisse für die zu messenden Elemente in einem Arbeitsgang für eine Probe erhalten werden. Im Gegensatz hierzu ist die elementorientierte Arbeitsweise zu nennen, bei der alle Proben auf ein Element untersucht werden. Dann findet ein Wechsel zum nächsten Element statt. Ein typischer Vertreter der elementorientierten Arbeitsweise ist die klassische Atomabsorptionsspektrometrie (AAS). Die Vorteile der probenorientierten Arbeitsweise für die Routine liegen auf der Hand, da in der Regel die Probe schnellstmöglich umfassend charakterisiert werden soll.



### ICP, ICP OES, ICP-AES, ICP/AES, ICP Emissionsspektrometrie, ICP ES: Wie heißt die Technik denn nun richtig?

Die Benennung der Technik gleicht nahezu einem babylonischen Sprachgewirr, wenn man noch dazu feststellt, dass einige das Kürzel „ICP“ deutsch (i-ce-pe), andere englisch (ei-si-pi) aussprechen. Außerdem verwirrt der Bindestrich, der hin und wieder fehlt. Wie soll man sich da zurechtfinden? Hier folgt ein Versuch der Begriffsklärung:

Beginnen wir mit „ICP“, der Abkürzung für „inductively coupled plasma“. Das ist relativ unstrittig, da sich alle, zumindest in der Schriftsprache, darauf verständigt haben, diese Abkürzung zu verwenden.

Schwieriger wird es bei deren Aussprache. Im deutschen Sprachgebrauch versucht man ungeschriebenen Regeln folgend, nicht deutsche Namen und Akronyme, die eine Bedeutung haben, so wie in deren Ursprungssprache auszusprechen (z. B. New York oder AIDS), dies wäre also ein Gesichtspunkt für „ei-si-pi“. Bei Abkürzungen, die *keine* anderweitige Bedeutung haben, wird diese Regel jedoch nicht angewendet (z. B. UNO oder ISO). Die Anwendung dieser Regel spricht dann für „i-ce-pe“, der sich der Autor anschließt.

Die Beschränkung auf die Abkürzung „ICP“ ist als eindeutige Kennzeichnung der Technik nicht mehr ausreichend, seitdem es die „Schwestertechnik“ ICP-MS (MS für Massenspektrometrie) gibt. Um beide voneinander zu unterscheiden, empfiehlt es sich, das Kürzel „ICP“ durch „OES“ oder „MS“ zu ergänzen. „ICP“ ist vielmehr als Oberbegriff beider Techniken zu verstehen.

Die Abkürzung „OES“ steht für „optische Emissionsspektrometrie“ und ist schon sehr lange gebräuchlich. Ursprünglich wurde sie im Zusammenhang mit der Anregung durch Funken oder Glimmentladung verwendet, lange bevor das induktiv-gekoppelte Plasma analytisch genutzt wurde. Da das Plasma lediglich eine weitere Anregungsquelle darstellt, ist es sinnvoll, bei der Abkürzung „OES“ zu bleiben.

Dieser Namengebung konträr gegenüber stehen die Anwender und bisweilen auch Hersteller, die aus der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) zur Plasmatechnik gewechselt sind. Sie verwenden gern „ICP-AES“, wobei das „A“ für „Atom“ steht. Es scheint, als wollten sie auf das liebgewonnene „Atom“ im Namen nicht verzichten. Das ist auch einigermaßen plausibel, da die ICP OES neben der AAS und der ICP-MS als Technik der Atomspektrometrie klassifiziert wird. Da aber im Plasma insbesondere Ionen anzutreffen sind, ist die Bezugnahme auf „Atome“ irreführend und nicht sinnvoll.

Komplikationen könnten auch dadurch entstehen, dass die Abkürzung „AES“ für „Auger electron spectroscopy“ steht. Da das aber eine völlig andere Technik ist, sollte es hier eigentlich keine Verwechslungen geben. Doch sicher ist sicher und daher ist es auch aus diesem Grund zweckmäßig, von der Abkürzung „AES“ Abstand zu nehmen.

Da das emittierte Licht nur mit optischen Komponenten getrennt werden kann, ist die Kombination „optische Emissionsspektrometrie“ eine Tautologie und ähnlich doppelt gemoppelt wie „weißer Schimmel“ oder „alter Greis“. Aus diesem Grund spricht sich die ISO 12235 [15] dafür aus, auf das „O“ (bzw. „A“) ganz zu verzichten. Der Autor schließt sich dieser Logik an. Das führt letztlich aber dazu, dass neben „OES“ und „AES“ auch noch „ES“ auftaucht und die Begriffsverwirrung erhöht. Um nicht durch die Einführung eines weiteren Begriffes noch mehr Unklarheit zu schaffen, wird daher in den deutschen

atomspektrometrischen Grundlagennormen DIN 51008 Teil 2 [16] und 51009 [17] der Begriff „OES“ normiert.

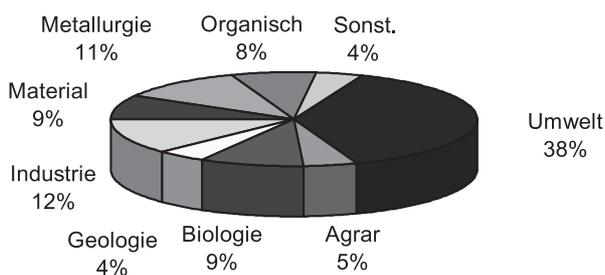
Schließlich bleibt da noch der Bindestrich. Man findet zumeist „ICP OES“, nur in letzter Zeit fehlt der Bindestrich bisweilen. Wo ist er geblieben? Und warum findet man in den gleichen Schriftstücken, in denen man „ICP OES“ findet, die Abkürzung für die eng verwandte „ICP-MS“ dagegen mit Bindestrich? Diese Spitzfindigkeit des kleinen Unterschiedes kann selbst der Autor nicht nachvollziehen, da sich die Techniken und auch die Geräte in vielerlei Hinsicht gleichen, und z. T. sogar identisch sind. Erklärend soll hier auf die zugrunde liegenden IUPAC-Regeln verwiesen werden. Demnach soll eine Abkürzung für eine Technik (oder für ein Gerät) ohne Bindestrich geschrieben werden, wenn es sich um zwei Komponenten in einem Gerät handelt, die notwendigerweise eine Einheit bilden. Werden selbständige Einheiten miteinander gekoppelt, ist ein Bindestrich zu verwenden.

Dieser Regel folgend, wird ein Massenspektrometer als selbstständige Einheit angesehen (was nur bedingt stimmt, denn in der Regel benötigt man eine Ionisationsquelle), während dem Spektrometer (Optik plus Detektor) ausschließlich im Zusammenhang mit einer Anregungsquelle eine Existenzberechtigung zugeschrieben wird (was auch nur bedingt stimmt, wenn man z. B. an Anwendungen in der Astronomie denkt). Folglich fehlt der Bindestrich bei der optischen Detektion, im Gegensatz zur Massenspektrometrie. Dieser Nomenklatur folgen auch die Grundlagennormen DIN 51008-2 und 51009.

In keiner dem Autor bekannten Norm wird der Schrägstrich „/“ zur Verbindung von „ICP“ und „OES“ verwendet. Sein Gebrauch sollte daher unterbleiben.

### 1.3 Verbreitung der ICP OES

Die ersten Anwendungen der ICP OES erfolgten in der Metallurgie; ihre große Verbreitung erfuhr diese Technik jedoch in der Umweltanalytik. Daneben wird sie für eine Vielzahl von Anwendungsbereichen der Elementbestimmung eingesetzt (s. Abb. 1.1).



**Abb. 1.1** Einsatz der ICP OES in verschiedenen Anwendungsbereichen in Deutschland.

## 1.4 Weitere Techniken zur Elementanalytik

Die *Atomabsorptionsspektrometrie* (AAS) [18, 19] war bis vor einigen Jahren die am häufigsten genutzte Technik zur Elementanalyse. Die klassische AAS ist eine Einzelelementtechnik. Das Prinzip der AAS basiert auf der Lichtschwächung der spezifischen Einzelelementstrahlung durch Atome, die aus der Probe entstammen und in Resonanz sind. Je höher die Anzahl der Atome im Strahlengang, die in Resonanz sind, desto höher die Absorption. Der Arbeitsbereich umfasst in der Regel zwei Größenordnungen. Als Atomisierungsquelle dienen Flammen, Öfen (hauptsächlich aus Graphit) oder eine (geheizte) Quarzküvette, der eine Apparatur für chemische Reduktionsreaktionen vorgeschaltet ist (Hydrid- und Kaltdampftechniken). Graphitrohr- und Hydrid-AAS führen zu sehr gutem Nachweisvermögen. Ein großer Vorteil der Ofentechnik besteht darin, dass sie gleichzeitig auch der Probenvorbereitung dienen kann. Dies spielt besonders bei klinischen Anwendungen eine wichtige Rolle.

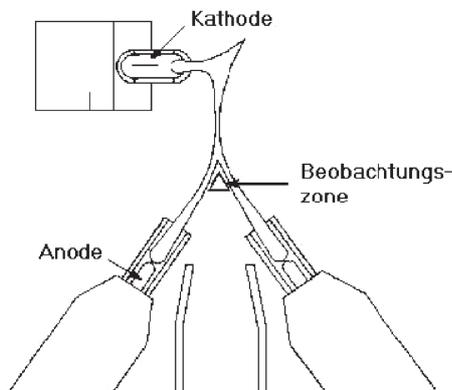
Die hochauflösende Continuum Source AAS (HR-CS AAS) nutzt anstelle von vielen Einzelelementlampen in der klassischen AAS eine Xenonlampe [20]. Die Kontinuumsstrahlung der Xenonlampe führt dazu, dass alle Elemente in der Probe gleichzeitig analysiert werden können. Dadurch ist das Auftreten von spektralen Störungen wahrscheinlicher. Dem wird durch die Verwendung einer hochauflösenden Optik entgegengewirkt.

Die *Atomfluoreszenzspektrometrie* (AFS) nutzt die Fluoreszenz, die die Atome bei Anregung mit Licht in alle Richtungen aussenden [21]. Dadurch ist die Untergrundstrahlung im Gegensatz zur AAS und OES sehr niedrig. Damit sind prinzipiell sehr niedrige Nachweisgrenzen möglich. Die wenigen kommerziellen AFS-Geräte werden zur Bestimmung von Quecksilber und der Hydridbildner eingesetzt. Die Möglichkeit, ein ICP als Anregungsquelle zu nutzen [22], wurden nicht weiterverfolgt.

In der *ICP-Massenspektrometrie* (ICP-MS) wird wie in der ICP OES ein Plasma eingesetzt. Hier werden die entstehenden Ionen zur Quantifizierung herangezogen. Die Trennung der Ionen erfolgt sequentiell mit einem Quadrupol (Auflösung 1 amu) oder Sektorfeld (Auflösung 300 bis 10 000 amu mit einer typischen Arbeitseinstellung von 4000 amu) bzw. simultan nach dem Time-of-Flight-Prinzip (TOF). Der große Vorteil der ICP-MS besteht in ihrer Nachweisstärke, die besonders für die hochauflösenden Geräte (wenn sie mit niedriger Auflösung betrieben werden) gegeben ist. Ein größerer Anteil an gelösten Stoffen in der Messlösung kann jedoch sehr schnell zum Verstopfen des Interfaces zwischen Plasma und Hochvakuum-spektrometer führen. Daher lässt sich das theoretisch bessere Nachweisvermögen nicht immer in niedrigere Bestimmungsgrenzen umsetzen, da Proben vielfach sehr stark verdünnt werden müssen.

Alternativ zur Störungsbeseitigung durch hochauflösende ICP-Massenspektrometer besteht darin, durch Reaktions- oder Kollisionszellen störende Ionen zu transformieren oder Analytionen in Moleküle umzuformen, bei denen dann keine Überlagerung stattfindet.

Im *Gleichstrombogen-Plasma* (DCP) [23] wird die Probe in einen Gleichstrombogen eingebracht und dort zur Lichtemission angeregt. Man beobachtet die Region,



**Abb. 1.2** Schema eines Drei-Elektroden-Gleichstromplasmas (nach [25]).

die außerhalb des stromführenden Plasmas des Lichtbogens liegt. Das Drei-Elektroden-Plasma besitzt eine Kathode und zwei Anoden (s. Abb. 1.2). Zwischen den beiden Anoden befindet sich der Injektor, mit dem das Probenaerosol an das Plasma herangebracht wird. Die Analyse mit DCP ist anfällig für Anregungsstörungen, insbesondere durch leicht ionisierbare Elemente und weist größere Störungen durch Molekülbanden auf [24].

Im *mikrowelleninduzierten Plasma* (MIP) [26] wird Helium als Plasmagas genutzt. Dadurch lassen sich wesentlich höhere Anregungsenergien erzielen, so dass Nichtmetalle besonders gut angeregt werden. Das MIP reagiert sehr empfindlich auf Matrixeinflüsse, wie z. B. Wasser, so dass es sich bevorzugt für die Analyse von Gasen eignet. Ideal ist der Einsatz in Kombination mit der elektrothermischen Verdampfung [27], für den Nachweis von Hydriden oder als Detektor für einen Gaschromatographen [28, 29].

Im Jahr 2011 wurde ein Gerät auf der Basis des *Mikrowellen-Plasmas* mit Stickstoff als Betriebsgas kommerziell eingeführt. Es nutzt ein luftgekühltes Magnetron, ähnlich wie es auch in Mikrowellenöfen für die Zubereitung von Speisen verwendet wird. Damit wird ein magnetisches Feld erzeugt, was ein rotationssymmetrisches Plasma erzeugt, ähnlich wie beim ICP. Dieses Plasma erreicht eine Temperatur von ca. 5000 K [30]. Wie auch bei der ICP OES wird eine Fackel verwendet. Die Anwendungen sind ähnlich wie die der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie [31].

Das *kapazitiv gekoppelte Mikrowellenplasma* (capacitively coupled microwave plasma, CMP) [32] hat eine relativ geringe Plasmatemperatur (unter 5000 K) [33]. Daher sind Anregungsstörungen recht ausgeprägt. Es wurde durch die ICP OES verdrängt.

Die *Glimmlampenspektrometrie* (glow discharge, GDOES) nutzt das Glimmlicht, das bei der Entladung zwischen einer Hohlkathode und der Probenanode im Unterdruck in Gegenwart von Argon entsteht [34]. Hierbei entstehende Argonkationen werden auf die negativ geladene Feststoffprobe beschleunigt und schlagen Atome aus der Oberfläche heraus. Das Licht dieser Atome wird zur Quantifizierung benutzt. Die GDOES ist ein Verfahren zur Oberflächenanalyse von elektrisch leitenden Materialien. Da die Beschaffenheit der Oberfläche eine große Rolle spielt, muss eine Korrektur erfolgen, die nur dann erfolgreich ist, wenn alle Komponenten bekannt sind [35].

## 8 | 1 Ein Überblick

In der *Funkenemissionsspektrometrie* (FOES) [36–38] wird von einer metallischen Probe mit einem elektrischen Funken ein Teil des Materials verdampft, atomisiert und ionisiert. Die dabei ablaufende Anregung zur Emission wird zur Quantifizierung genutzt. Es ist ein schnelles Verfahren zur Überprüfung der Zusammensetzung von Metallen [39]. Besonders kompakte Geräte sind als mobile Spektrometer zur Verwechslungsprüfung im Einsatz.

Die *laserinduzierte Plasmaspektrometrie* (laser-induced plasma spectrometry, LIPS, auch laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) [40] ist eine neue Technik zur Feststoffanalyse [41]. Die Bestrahlung der festen Probe mit einem Laser [42, 43] führt dazu, dass dieses Material unmittelbar in die Plasmaphase überführt wird. Die hierbei emittierte Strahlung wird direkt zur Quantifizierung benutzt. Da das Emissionssignal von kurzer Dauer ist [44], wird üblicherweise ein Array-Spektrometer benutzt. Strahlung mit niedrigeren Wellenlängen wird besser absorbiert, so dass Laser, die im UV-Bereich emittieren, denen die im IR- oder VIS-Bereich arbeiten, vorgezogen werden [45]. Sowohl die Strahlung des Lasers zur Erzeugung des Plasmas als auch die emittierte Strahlung können über einen Lichtleiter zu der Probe geführt werden. Daher eignet sich diese Technik insbesondere auch für die direkte Onlineanalyse von unzugänglichem Probenmaterial, wie beispielsweise kerntechnischen Anlagen [46] oder bei der Mars-Erkundung<sup>1)</sup>.

Die Bestrahlung einer Probe mit Röntgenstrahlung führt zu einer Fluoreszenz der Atome und Ionen aus den tieferen Elektronenschalen (K und L). Diese lässt sich qualitativ und quantitativ in der *Röntgenfluoreszenzanalyse* (RFA) nutzen [47]. In der wellenlängendispersiven RFA werden mehrere Kristalle eingesetzt, um den Wellenbereich abzudecken. In energiedispersiven Geräten erfolgt eine Unterscheidung im Detektor, der die unterschiedlichen Energieinhalte der Strahlung in Strom bzw. Spannung umsetzt. Die RFA wird erfolgreich für Feststoffproben bei großen Serien und kleinen Matrixschwankungen eingesetzt. Problematisch in der RFA ist die Bestimmung leichterer Elemente. Eine gegenseitige Störung der Elemente macht eine angepasste Kalibrierung und eine ausgefeilte Auswertung notwendig.

In der *Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse* (total reflection X-ray fluorescence spectrometry, TXRF) [48] wird eine flüssige Probe auf eine Trägerplatte (in der Regel eine Quarzplatte) gebracht. Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, wird die Probe sehr flach in den Strahlengang gebracht, so dass der Röntgenstrahl vollständig reflektiert wird. Direkt darüber, senkrecht zu dem Strahlengang, befindet sich der Detektor (Si[Li]) mit dem die Fluoreszenz gemessen wird. Die TXRF ist besonders geeignet, Elemente mit einer Ordnungszahl über 11 in sehr geringen Konzentrationen in einem kleinen Volumen zu bestimmen.

---

1) <http://www.spectroscopyonline.com/lib-s-and-mars-curiosity-rover>

## 1.5 Begriffe

Das zu bestimmende Element wird als *Analyt* bezeichnet. Sein Gehalt kann in verschiedenen Größenordnungen vorliegen: Ein *Hauptbestandteil* liegt dann vor, wenn sein Gehalt in der Probe mindestens 10 % beträgt. Der sich darunter anschließende Konzentrationsbereich bis zu 0,01 % ist ein *Nebenbestandteil*. Kleinere Konzentrationen werden als *Spur* bezeichnet. Häufig hängt der Anspruch an Richtigkeit und Wiederholbarkeit davon ab, welche Konzentrationsgrößenordnung analysiert werden soll. In der Regel wird bei Haupt- und Nebenbestandteilen nur eine sehr kleine Abweichung (z. B. bis zu 1 %) toleriert, während bei der Spurenbestimmung größere Toleranzen (um 10 % und darüber) akzeptiert werden.

Die Toleranzen bestehen aus einem statistischen Anteil, der *Wiederholbarkeit* der Messung, die als Standardabweichung des Messwertes (z. B. Intensität) oder des in Gehaltseinheiten transformierten Ergebnisses (z. B. Konzentration in mg/kg) angegeben wird. Sie wird häufig auch als *Präzision* bezeichnet, obwohl der Begriff bisweilen auch anders verwendet wird. Des Weiteren gehört zu den Fehlertoleranzen die Abweichung vom wahren Wert, die *Richtigkeit*. Letztere kann nur an synthetischen Proben ermittelt werden, da bei realen Proben der wahre Wert nicht bekannt ist. Häufig werden zur Bestimmung der Richtigkeit der Abweichungen der Messwerte von als „wahr“ angesehenen Werten gut charakterisierter Proben, die von einer Reihe von anerkannten Labors untersucht und nach eingrenzenden statistischen Regeln ausgewertet wurden, die sog. zertifizierten *Standardreferenzmaterialien* (standard reference materials, SRM) herangezogen.

Die Analyse wird in vielen Fällen durch die Probenbestandteile beeinflusst. All diese Bestandteile der Probe werden als *Matrix* bezeichnet. Die Tatsache, dass es zu Abweichungen vom richtigen Wert kommt, bezeichnet man als *Störungen* oder *Interferenzen*. Da der Analysenfehler im Allgemeinen nicht nur durch die Messung mit dem ICP-Gerät verursacht wird, sondern durch den gesamten Prozess, den die Probe von der Probenahme an bis zur instrumentellen Analytik durchläuft, sollten diese Fehlerquellen in die Angabe der Toleranz mit einfließen. Dieses Konzept wird in der Angabe der *Unsicherheit* verfolgt. Allerdings ist die Ermittlung dermaßen komplex, dass sie nur äußerst selten durchgeführt wird.

Die *Empfindlichkeit* ist die Steigung der Kalibriergeraden, oder allgemeiner ausgedrückt, die erste Ableitung der Kalibrierfunktion [49].

Obwohl in keiner Norm zugelassen, sind die *parts per million* (ppm) als Konzentrationsangabe immer noch recht verbreitet. Ihr Nachteil besteht darin, dass diese „Einheit“ keine klare Aussage darüber macht, ob es sich um eine Masse in einer Masse, Volumen in Volumen oder Masse in Volumen handelt. Daher sind Einheiten wie Milligramm pro Liter oder Milligramm pro Kilogramm vorzuziehen.

