



### Herausforderung

Spurenbestimmung von Seltenen Erden und Übergangsmetallen in komplexen Emissionsspektren, die von linienreichen Matrixelementen stammen

### Lösung

HR-array ICP-OES mit hoher Auflösung, hoher Empfindlichkeit und modernen Software-Tools für die interferenzfreie Bestimmung von Haupt- und Spurenelementen in Materialien, die reich an Eisen und Seltenen Erden sind

## Bestimmung von Spurenelementen und Hauptbestandteilen in Dauermagnetlegierungen mittels HR-Array ICP-OES

### Einführung

Dauermagnete werden in einer Vielzahl von Anwendungen und Geräten in den Bereichen sauberer Energietechnologien und Konsumprodukte eingesetzt. Heute werden sie als Schlüsselkomponenten in elektrischen Generatoren als Teil von Windturbinen, Motoren von Elektrofahrzeugen sowie in Werkzeugen, energiesparender Beleuchtung, Mobiltelefonen, Festplattenlaufwerken und Flachbildfernsehern eingesetzt. Ihre Anwendungen erstrecken sich auch auf den Bereich der medizinischen Instrumente (MRT) und sogar auf Magnetspielzeug. Heutzutage sind Neodym-Magnete die stärkste Art von handelsüblichen Magneten mit überlegener Leistung im Vergleich zu herkömmlichen Magnetverbindungen wie AlNiCo und Ferritmagneten. Außerdem sind Neodym-Magnete im Vergleich zu anderen auf Seltenen Erden (REE, *rare earth elements*) basierenden Magneten, wie z.B. Samarium-Kobalt-Verbindungen, billiger.

Neodym-Magnete sind in erster Linie Legierungen aus Neodym, Eisen und Bor in der Struktur  $Nd_2Fe_{14}B$ . Additive wie Dysprosium, Terbium oder andere REEs werden häufig verwendet, um die Curie-Temperatur, d. h. die Temperatur, bei der eine magnetische Verbindung ihre ferromagnetischen Eigenschaften verliert, zu erhöhen, um diesen Magnettyp auch bei hohen Temperaturen einsetzen zu können. Die sich ergebende Curie-Temperatur und die magnetischen Eigenschaften (bei erhöhten Temperaturen) hängen stark von den Gehalten und Verhältnissen der REE-Zusätze ab. Neodym-Magnete sind sehr korrosionsempfindlich, wenn sie in einer feuchten, ätzenden oder sauren Umgebung eingesetzt werden. Daher müssen Schutzschichten aus Metallen wie Nickel und/oder Kupfer durch ein galvanisches Verfahren aufgebracht werden, wobei die Dicke der aufgetragenen Schichten ein direktes Maß für die Korrosionsbeständigkeit des Magneten ist.

Da die Gehalte der Hauptbestandteile (Neodym, Eisen und Bor), der Zusätze (Dysprosium, Terbium, REEs) und der Metalle der Schutzschicht die magnetischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit und damit die Anwendbarkeit der Magnete bestimmen, ist eine strenge Qualitätskontrolle im Rahmen des Produktionsprozesses erforderlich. In dieser Hinsicht sind spektroskopische Methoden wie die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ein ideales Werkzeug, um die Hauptelementkomponenten im Prozentbereich sowie Spuren von Zusatzstoffen und Verunreinigungen im sub-mg/kg-Bereich zu analysieren. REEs und Übergangsmetalle sind bekannt dafür, dass sie äußerst linienreiche Spektren und damit spektrale Interferenzen auf den prominentesten Analytenlinien erzeugen können. Hohe Gehalte an Eisen, Neodym, Dysprosium und Terbium erzeugen Tausende von stark ausgeprägten Emissionslinien.

Diese komplizierte spektrale Umgebung erfordert ein hochauflösendes Spektrometer, um starke Interferenzen aufzulösen und die Verwendung empfindlicher Emissionslinien für die Analyse von Spurenkonzentrationen zu ermöglichen. Außerdem ist eine hohe Robustheit des Plasmas erforderlich, um minimale Verdünnungsfaktoren der aufgeschlossenen Proben zu ermöglichen. In Kombination mit einer hohen Grundempfindlichkeit ermöglicht dies eine optimale analytische Leistung im Spuren- und Hauptkonzentrationsbereich.

In dieser Hinsicht bietet das hochauflösende PlasmaQuant PQ 9100 Elite eine branchenführende spektrale Auflösung von 2 pm @ 200 nm, um selbst die stärksten spektralen Störungen aufzulösen. Dazu kommt noch ein äußerst robustes Plasma- und Fackelsystem, um hochkonzentrierte Probenaliquote zu messen sowie eine hohe Sensitivität, um Nachweisgrenzen im sub-mg/kg-Bereich bei sehr anspruchsvollen Probenotypen wie REE-Magneten zu erzielen.

## Materialien und Methoden

### Probenvorbereitung

Etwa 0,2 g der Probe wurden genau eingewogen, in ein hitzebeständiges 50-ml-Polypropylenröhrchen überführt und mit 4 ml deionisiertem Wasser versetzt. Anschließend wurden 4 ml HNO<sub>3</sub> (w ≥ 65%) tropfenweise zugesetzt. Anschließend wurde dieses Gemisch auf einem HotBlock™ erhitzt (90 °C, 2 h). Danach wurden die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt und diese auf 50 ml mit deionisiertem Wasser aufgefüllt und analysiert. Die Bestimmung von Ce, Fe, Gd, Nd und Pr erfolgte in einer 100-fachen Verdünnung der Ausgangslösung.

### Geräteparameter

Für die Messungen wurde das ICP-OES-System PlasmaQuant 9100 Elite verwendet. Das Gerät wurde mit dem Standard-Kit ausgestattet, welches aus einem konzentrischen Glaszerstäuber (1,0 ml/min), einer Zyklon-Sprühkammer, einem 2,0 mm Innendurchmesser-Injektionsrohr und PVC-Schläuche besteht. Als Probengeber wurde ein Teledyne Cetac ASX 560 verwendet.

Tabelle 1: Geräteparameter

Parameter	Spezifikation
Plasmaleistung	1.350 W
Plasmagasfluss	14,5 l/min
Hilfsgasfluss	0,5 l/min
Zerstäubergasfluss	0,5 l/min
Zerstäuber	Konzentrisch, 1,0 ml/min, Borosilikat
Sprühkammer	Zyklon-Sprühkammer, 50 ml, Borosilikat
Äußeres Rohr/inneres Rohr	Quartz/Quartz
Injektor	Quartz, Innendurchmesser: 2 mm
Pumpschlauch	PVC (schwarz, schwarz)
Probenpumprate	1,0 ml/min
Verzögerungszeit	45 s

## Methoden und Evaluierungsparameter

Tabelle 2: Methodenparameter

Element	Linie [nm]	Plasma-beobachtung	Integrationsmodus	Integrationszeit [s]	Auswertung			
					Pixelanzahl	Basislinienanpassung	Polyn. Grad	Korrektur
Al	396,152	radial	Peak	3	3	ABC <sup>1</sup>	auto	-
B	249,773	radial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Ce	413,380	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Cu	324,754	radial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Dy	353,602	axial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI <sup>2</sup>
Fe	259,940	radial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Ga	294,364	axial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI
Gd	342,247	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
La	333,749	axial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI
Nb	316,340	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Nd	401,225	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Ni	231,604	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Pr	525,973	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Pt	265,945	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-

1 ... Automatische Basislinienkorrektur

2 ... Korrektur von spektralen Interferenzen

## Kalibrierung

Die Kalibrierung wurde mit matrixangepassten Standards durchgeführt. Dafür wurden eine 8 % (v/v)-ige, 4 ml HNO<sub>3</sub> (w ≥ 65 %) auf 50 ml), wässrige HNO<sub>3</sub> mit Multielement- (Merck IV, 1.000 mg/l; Table Mix 2, Sigma Aldrich, 10 mg/l; REE Mix, Sigma Aldrich, 50 mg/l) und Einzelement-Standards (Ga, Merck IV, 1.000 mg/l) versetzt, um die entsprechenden Kalibrierungsstandards wie unten beschrieben zu erhalten (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Konzentrationen der Kalibrierstandards

Element	Unit	Cal. 0	Std. 1	Std. 2	Std. 3	Std. 4	Std. 5
Al	mg/l	0	1,0	2,0	5,0	20	50
B	mg/l	0	1,0	2,0	5,0	20	50
Ce	mg/l	0	1,0	2,0	5,0	-	-
Cu	mg/l	0	1,0	2,0	5,0	20	-
Dy	mg/l	0	0,25	1,0	2,0	-	-
Fe	mg/l	0	5,0	20	50	-	-
Ga	mg/l	0	0,1	0,2	0,5	-	-
Gd	mg/l	0	0,25	1,0	2,0	-	-
La	mg/l	0	0,25	1,0	2,0	-	-

Fortsetzung von Tabelle 3: Konzentrationen der Kalibrierstandards

Element	Unit	Cal. 0	Std. 1	Std. 2	Std. 3	Std. 4	Std. 5
Nb	mg/l	0	0,1	0,2	0,5	-	-
Nd	mg/l	0	1,0	2,0	5,0	-	-
Ni	mg/l	0	0,25	1,0	2,0	-	-
Pr	mg/l	0	0,25	1,0	2,0	-	-
Pt	mg/l	0	0,1	0,2	0,5	-	-

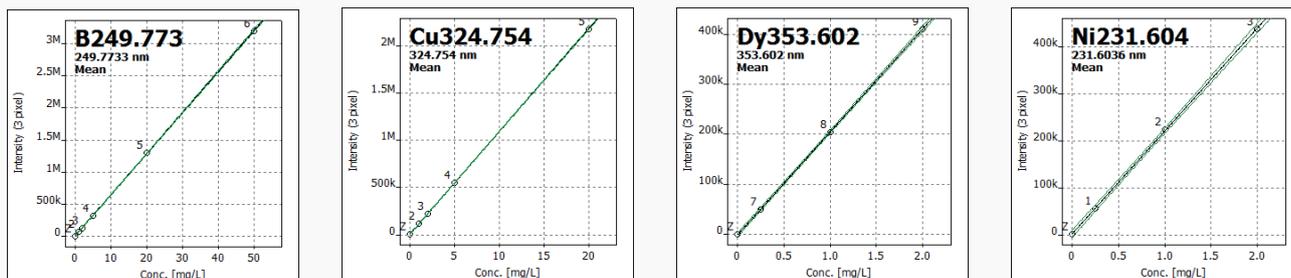


Abbildung 1: Repräsentative Kalibrierkurven für Bor, Kupfer, Dysprosium und Nickel

## Ergebnisse und Diskussion

Bei den meisten der untersuchten Analyten konnten spektrale Störungen durch die hohe spektrale Auflösung des verwendeten ICP-OES-Instruments vermieden werden. Abbildung 2 zeigt die Beispiele von Neodym und Bor bei denen potenzielle Interferenzen in unmittelbarer Nähe vom Analytsignal ausreichend aufgelöst sind, was dadurch dennoch eine genaue Quantifizierung erlaubt.

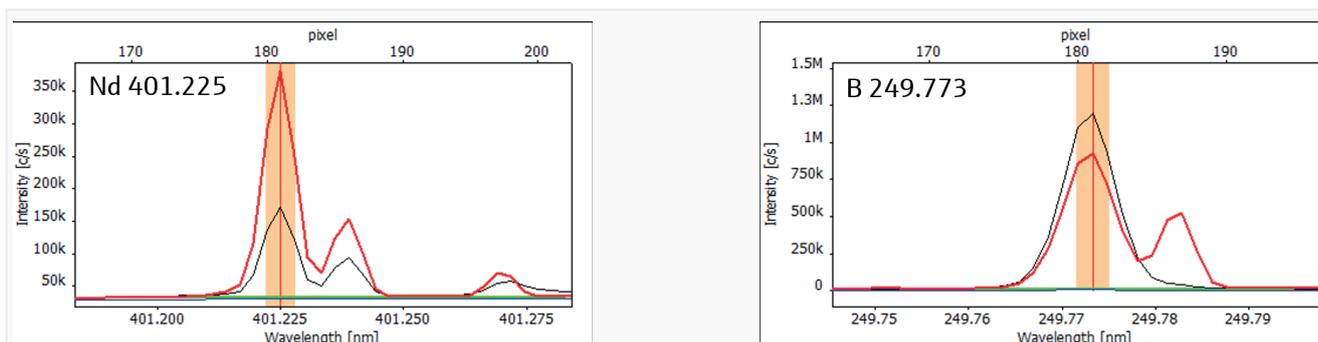
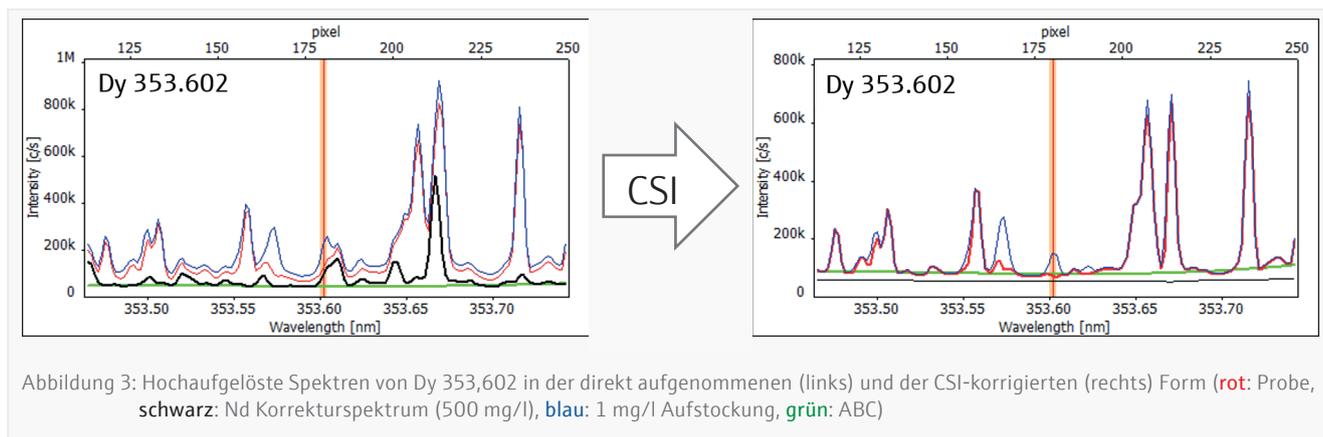


Abbildung 2: Hocho aufgelöste Spektren von Nd 401,225 (links) und B 249,773 (rechts) mit ausreichendem Abstand zu potenziellen Interferenzen (rot: Probe, schwarz: Kalibrierstandard, blau: Kal, 0, grün: ABC)

Trotz der hohen Auflösung des Systems können die empfindlichen Emissionslinien von Dysprosium, Gallium und Lanthan in dieser komplexen Matrix nicht ausreichend getrennt werden. Für diese Linien wurde eine spektrale Korrektur mit Hilfe eines Korrekturspektrums des entsprechenden Interferenzen durchgeführt. Die Korrekturspektren wurden durch die Messung von verdünnten Einzelelementstandards (z.B. Ce 400 mg/l, Nd 500 mg/l) der Interferenzen auf der spezifisch zu korrigierenden Analytlinie gewonnen. Abbildung 3 zeigt das Beispiel der Dysprosium-Linie bei 253,602 nm. Durch Anwendung des CSI-Algorithmus zur Spektrenkorrektur wird diese hochempfindliche Linie für die Quantifizierung zugänglich.



Um die Wiederholbarkeit der angewandten Methode zu überprüfen, wurden die untersuchten Proben in Duplikaten vorbereitet und gemessen. Die Präzision der Einzelmessungen lag unter 1,5 % RSD, während die Präzision der Doppelmessung bei <3 % RSD lag. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die hohe Nachweisbarkeit bis in den sub- $\mu\text{g/l}$ -Bereich in den Messlösungen ergibt für alle untersuchten Elemente methodische Nachweisgrenzen unterhalb von 1 mg/kg. Die Genauigkeit der Methode wurde durch die Wiederfindung von 1 mg/l-Aufstockungen in den Messlösungen überprüft. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, weisen alle untersuchten Elemente Wiederfindungsraten von 95 bis 110 % auf.

Tabelle 4: Ergebnisse der Nd-Magnetprobe

Element	Massenanteil 1	RSD*	Massenanteil 2	RSD	NWG <sub>inst</sub> *	NWG <sub>meth</sub> #
	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[ $\mu\text{g/l}$ ]	[mg/kg]
Al	8.603	0,8	8.236	0,1	3,57	0,89
B	9.739	1,0	9.428	0,5	1,53	0,38
Ce	102.900	1,2	99.490	0,9	1,09	0,27
Cu	1.473	0,2	1403	1,3	1,45	0,36
Dy	< LOD	n.a.	< LOD	n.a.	0,97	0,24
Fe	669.000	0,6	660.600	0,6	1,36	0,34
Ga	< LOD	n.a.	< LOD	n.a.	3,41	0,85
Gd	37.600	0,3	36.410	0,2	0,28	0,07
La	< LOD	n.a.	< LOD	n.a.	0,10	0,03
Nb	< LOD	n.a.	< LOD	n.a.	0,41	0,10
Nd	129.900	1,5	125.300	1,3	0,77	0,19
Ni	201	0,8	202	0,2	0,44	0,11
Pr	40.470	0,7	40.070	0,6	1,95	0,49
Pt	< LOD	n.a.	< LOD	n.a.	2,37	0,59

NWG - Nachweisgrenze

\* Instrumentelle Nachweisgrenze bestimmt in 8 % (v/v)  $\text{HNO}_3$

# Methodische Nachweisgrenze bezieht sich auf 0,2 g Probe in 50 ml

+ Relative Standardabweichung, ermittelt aus drei Wiederholungsmessungen

Tabelle 5: Methodenspezifische Wiederfindungsraten (Aufstockung um 1 mg/l) für bestimmte Elemente in unverdünnter Probenmatrix

Element	Linie [nm]	Wiederfindungsrate [%]
Cu	324,754	97
Dy	353,602	102
Ga	294,364	110
La	333,749	95
Ni	231,604	98

## Zusammenfassung

Es ist bekannt, dass Neodym und Eisen linienreiche Spektren mit hohem Grundlinienrauschen erzeugen. Darüber hinaus weist die Probenmatrix von Nd-Magneten beträchtliche Konzentrationen anderer REEs (z.B. Ce) und Übergangsmetalle auf, was zu sehr komplexen Spektren mit einem hohen Risiko spektraler Interferenzen für die meisten der betrachteten Analytlinien führt. In der Regel wird für die Kalibrierung ein Matrixabgleich empfohlen, um diese Probleme zu überwinden. Zu diesem Zweck werden für alle zu bestimmenden Elemente Standards oder Referenzmaterialien von hoher Reinheit benötigt. Da solche Materialien oft nur begrenzt verfügbar sind, stellt die Analyse von Nd-Magneten eine große Herausforderung dar.

Eine Möglichkeit, die applikativen Schwierigkeiten zu überwinden, ist der Einsatz von hochauflösenden Instrumenten, die in der Lage sind, spektrale Störungen von der gewünschten Analytlinie zu trennen. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen deutlich die enormen

Anwendungsvorteile, die sich aus der hohen Auflösung (2 pm @ 200 nm) des PlasmaQuant PQ 9100 Elite Systems ergeben. Seine hohe Empfindlichkeit und die Möglichkeit, die empfindlichsten Emissionslinien ohne spektrale Interferenzen zu verwenden, ermöglicht hochpräzise und genaue Ergebnisse und niedrige Nachweisgrenzen im sub-mg/kg-Bereich für alle untersuchten Analyten. Darüber hinaus reduziert das Software-Tool zur automatischen Untergrundkorrektur (ABC) den Aufwand für die Datenverarbeitung und die Komplexität der Datenanalyse.

Eine weitere Möglichkeit, mit Matrizes umzugehen, die für ihren Reichtum an Emissionslinien und komplexen Interferenzen berüchtigt sind, ist der Einsatz von Softwaretools, die die Korrektur von spektralen Interferenzen (CSI) ermöglichen. Mit Hilfe dieses Software-Features ist es möglich ein oder mehrere ungeglättete Korrekturspektren störender Elemente zu subtrahieren. Dies führt zu genaueren Daten für die Spurenelementanalyse.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das PlasmaQuant PQ 9100 Elite das ideale Gerät für die Qualitätskontrolle von Dauermagnetlegierungen wie Nd-Magneten ist. Mit seiner hohen Auflösung, seiner hohen Empfindlichkeit und seinen fortschrittlichen Software-Tools kann die Bestimmung von Haupt- und Spurenelementen in REE- und Fe-reichen Materialien leicht durchgeführt werden.



Abbildung 4: PlasmaQuant 9100 Elite

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.