Herausforderung
Bestimmung von REE in geologischen Materialien bis hinunter in den ppq-Bereich (parts per quadrillion)

Lösung
Einfache und zuverlässige Methode unter Verwendung des PlasmaQuant MS Elite ohne die traditionelle mathematische Korrektur polyatomarer Interferenzen

Analyse von geologischen Materialien auf Seltene Erden mittels PlasmaQuant MS Elite

Einleitung

In den letzten Jahren ist die Nachfrage nach Seltenen Erden (REEs) in den Bereichen Anwenderelektronik, Katalyse, optische Displays, Hochleistungsmagnete, Batterien, Luft- und Raumfahrt und medizinische Anwendungen gestiegen. Daher besteht ein Bedarf an zuverlässigen Spurenanalyseverfahren für die Bewertung potenzieller Abbaustätten, Prozesskontrolllösungen (größtenteils bestehend aus Seltenerd-Oxiden, REO) und die Qualitätskontrolle von hochreinen REEs. Darüber hinaus existiert ein großes Interesse an der akademischen Forschung in den Geowissenschaften, die sich mit der Bestimmung von REEs im Spuren- und Ultraspurenbereich in Geologie, Geochemie und Mineralogie befasst.
Die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) ist ein gängiges Analyseverfahren für die Bestimmung von Seltenen Erden, von Rohstoffen wie Böden, Gesteinen und Erzen bis hin zu Verunreinigungen in hochveredelten Seltenerdprodukten.

Die Technik bietet einen schnellen Multielement-Nachweis von Seltenen Erden in Konzentrationen bis hinunter in den ppq-Bereich (parts per quadrillion). Zu den Herausforderungen, mit denen Wissenschaftler bei der Messung von Seltenen Erden häufig konfrontiert werden, gehört das Auftreten polyatomarer und isobarer Interferenzen, die von der Quadrupol-ICP-MS nicht aufgelöst werden können. Auch die Probenvorbereitung kann einige analytische Einschränkungen mit sich bringen und muss berücksichtigt werden, um richtige und präzise analytische Daten zu erhalten.
REEs leiden häufig unter polyatomaren Störungen, die durch die Bildung von Oxiden und Hydroxiden anderer REEs oder von anderen Matrixelementen wie Barium, die typischerweise in geologischen Proben vorhanden sind, entstehen (Tabelle 1). Dies ist besonders wichtig für REEs wie Pr, Tb, Ho und Tm, die nur ein stabiles Isotop aufweisen, das für die Messung zur Verfügung steht. Daher ist ein

effektives Interferenzmanagementsystem für die Beseitigung polyatomarer Interferenzen unerlässlich, welches auch die traditionelle mathematische Korrektur polyatomarer Interferenzen überflüssig macht.
Im Rahmen dieser Studie wurde das PlasmaQuant MS Elite zur Analyse von fünf geologischen Referenzmaterialien, darunter Gestein, Flusssediment, Schiefer, Basalt und Zement, hinsichtlich ihres REE-Gehalts unter Verwendung der integrierten Kollisions- und Reaktionszelle (iCRC) zur Entfernung polyatomarer Interferenzen eingesetzt.

Material und Methoden

Instrumentierung

Für die Probenanalyse wurde ein PlasmaQuant MS Elite ICP-MS in Kombination mit einem CETAC ASX-520 Autosampler verwendet. Das Gerät umfasst das ReflexION - ein patentiertes 3D-fokussierendes Ionenoptiksystem, das eine außergewöhnlich hohe Empfindlichkeit von mehr als 1500 Millionen counts/s pro mg/L (parts per million, ppm) des Analyten (^{115}In) bietet und gleichzeitig die Oxidbildung (CeO^+/Ce^+) bei unter 2 % hält. Darüber hinaus ist das PlasmaQuant MS Elite mit der patentierten integrierten Kollisions- und Reaktionszelle (iCRC) ausgestattet, die im Plasma gebildete polyatomare Spezies entfernt und die Präzision und Richtigkeit der Analyse erheblich verbessert. Alle Experimente wurden in einem analytischen Routinelabor und nicht unter Reinraum-Bedingungen durchgeführt. Die Parameter der Methode wurden mit Hilfe der Auto-Optimierungsroutine der ASpect-MS-Software optimiert, um alle Parameter der Ionenoptik, des Zerstäubers und des Plasmas automatisch zu optimieren. Die gesamte Messdauer, einschließlich der Spül- und Probenansaugzeit, betrug etwa zwei Minuten pro Probe. Die Betriebsbedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 1: REE-Isotopenmasse, -häufigkeit und potenzielle polyatomare Störungen

Isotop	Häufigkeit	Polyatomare Interferenz
^{139}La	99,9	
^{140}Ce	88,5	
^{141}Pr	100	
^{144}Nd	23,8	
^{146}Nd	17,3	
^{147}Sm	15,1	
^{151}Eu	47,8	$^{135}Ba^{16}O$
^{159}Tb	100	$^{143}Nd^{16}O$
^{160}Gd	21,9	$^{144}Nd^{16}O$
^{163}Dy	25	$^{146}Nd^{16}O^{1}H$, $^{147}Sm^{16}O$
^{165}Ho	100	$^{149}Sm^{16O}$
^{167}Er	22,9	$^{150}Sm^{16}O^{1}H$, $^{151}Eu^{16}O$
^{169}Tm	100	$^{152}Sm^{16}O^{1}H$
^{174}Yb	31,8	$^{158}Gd^{16O}$
^{175}Lu	97,4	$^{159}Tb^{16}O$, $^{158}Gd^{16}O^{1}H$

Tabelle 2: Geräteeinstellungen – PlasmaQuant MS Elite

Parameter	Spezifikation
Plasmagas-Fluss	9,0 l/min
Hilfsgas-Fluss	1,35 l/min
Zerstäubergas-Fluss	0,97 l/min
iCRC-Gas, -Fluss	Ohne Gas-Modus; Gas-Modus mit 100 ml/min He
Plasmaleistung	1,30 kW
Verweilzeit	30 ms
Scans pro Replikat	10 (peak hopping, 1pt/peak)
Replikate	5
Pumprate	8 rpm schwarz/schwarz PVC-Pumpschlauch
Probenansaugzeit	30 s
Stabilisierungszeit	20 s
Ionenoptik	Auto-optimiert für höchste Sensitivität

Reagenzien und Proben

Für alle Lösungsansätze wurden die folgenden hochreinen Reagenzien verwendet:

- Deionisiertes Wasser (> 18,2 MΩ cm, Millipore MilliQ)
- Salpetersäure Supra-Qualität 69 % (ROTIPURAN® Supra)
- Natriumperoxid (Na_2O_2) fein gepulvert, reagent grade, 97 % (SIGMA-ALDRICH®)

Kalibrierungsstandards

Die Kalibrierlösungen wurden aus hochreinen Einzel- und Multielementlösungen (SIGMA-ALDRICH) in 1 % HNO_3 und 1,2 g Na_2O_2 mit Konzentrationsbereichen von 0,25 bis 25 µg/l für La, von 0,5 bis 50 µg/l für Ce und Nd und von 0,05 bis 5 µg/l für Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Tm, Yb und Lu hergestellt.

Probenvorbereitung

Für die Quantifizierung von REEs ist es wichtig, dass die Probe vollständig aufgeschlossen wird, da unlösliche Rückstände zu einer unterschätzten Konzentration dieser Elemente führen. Bei der Verwendung von Säuregemischen, die Flusssäure (HF) enthalten, können unlösliche Fluoride der REEs im Niederschlag verbleiben. Feuerfeste Minerale wie Zirkon, Turmalin, Chromit, Rutil, Granat, Spinell und Korund werden durch einen Säureangriff nur unvollständig zersetzt. Ein Schmelzaufschluss mit Lithiummetaborat und -tetraborat ermöglicht eine vollständige Zersetzung von Silikatphasen und Begleitmineralen, führt jedoch zu einer höheren Menge an gelösten Feststoffen (TDS). Da ICP-MS in der Regel auf TDS-Werte von weniger als 0,2 % w/v beschränkt ist, erfordert der Schmelzaufschluss eine zusätzliche Verdünnung vor der Analyse. Für verschiedene Arten von geologischen Matrizes ist das Sintern mit Na_2O_2 ein sehr attraktives analytisches Aufschlussverfahren, da es die Minerale sehr effektiv und schnell auflöst und der entstehende Sinterrückstand leicht löslich ist. Außerdem werden keine hohen Konzentrationen von Reagenzelementen (z. B. Li, B) eingebracht, die spätere Analysen beeinträchtigen könnten [1].

Daher wurde in dieser Studie ein Sinteraufschluss in Gegenwart von Na_2O_2 in Betracht gezogen. Etwa 100 mg der Probe, die so zerkleinert wurde, dass sie ein 200-Mesh-Sieb passieren konnte, wurde mit 600 mg Na_2O_2 gut vermischt und bei 480 ± 10 °C genau 30 Minuten lang in einem Carbolite-Muffelofen (CWF 1200) unter Verwendung von Porzellantiegeln (30 x 30 mm), die mit Aluminiumblech ausgekleidet waren, gesintert. Nach dem Abkühlen wurde der Sinterrückstand vorsichtig aus dem Tiegel in ein 50-ml-Polypropylengefäß überführt und tropfenweise Reinstwasser zugegeben. Nach Abschluss der Reaktion wurden drei Tropfen konzentrierte HCl und 2 ml konzentrierte HNO_3 zugegeben. Das Röhrchen wurde bis zur Markierung mit Reinstwasser gefüllt und die fertige Lösung mit einem Vortex-Mischer homogenisiert. Vor der Analyse wurde die Lösung zehnfach mit 1 % HNO_3 verdünnt.

Interner Standard

Eine interne Standardlösung von 1 µg/L In und Ir in 1 % HNO_3 wurde der Probenlösung online über eine Y-Verbindung mit einem zusätzlichen Kanal an der Peristaltikpumpe zugesetzt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Bildung polyatomarer Spezies wie MO^+ und MOH^+ wird stark von der chemischen Natur des jeweiligen Elements beeinflusst. Da die Oxid- und Hydroxidbildung bestimmten stöchiometrischen Reaktionen folgt, kann ihr Beitrag zu einem Analytsignal durch einen festen numerischen Koeffizienten (Korrekturgleichung) korrigiert werden, der für die spezifischen Analysebedingungen bestimmt wird. Cer hat eine starke Affinität zu Sauerstoff, wobei unter optimierten Gerätebedingungen Oxidkonzentrationen von weniger als 2 % typisch sind. Oxidinterferenzen können ohne Korrekturgleichungen auf ein vernachlässigbares Niveau reduziert werden, indem ein Heliumgas mit einer Flussrate von 100 ml/min in das iCRC-Interferenzmanagementsystem eingeleitet wird (Abbildung 1).

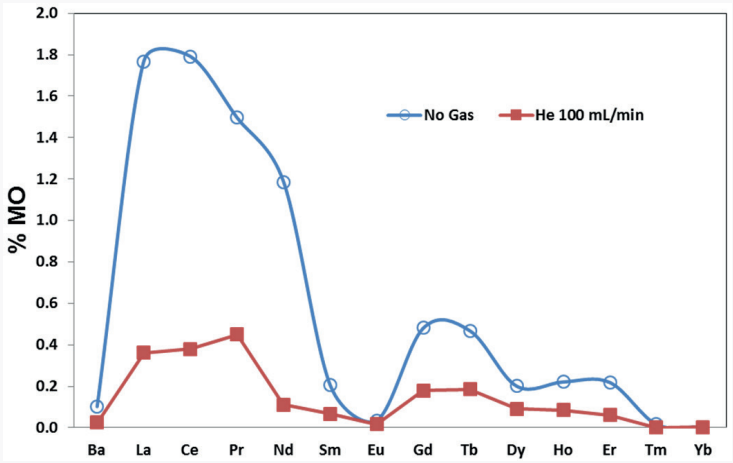

Abbildung 1: Oxidbildung in unterschiedlichen iCRC Modi bestimmt mittels Einzelelementstandards

Z-Score

Zur Bewertung der analytischen Qualität der Messwerte wurde der Z-Score-Parameter verwendet (Abbildung 2). Er wurde nach den Organisationskriterien des „fitness-for-purpose“ [2] für geochemische Laboratorien unter Verwendung der folgenden Gleichung berechnet:

$$Z = \frac{(X - X_a)}{h_a}$$

wobei Z der Z-Score, X die gemessene Konzentration, X_a die Zielkonzentration und h_a die Zielgenauigkeit ist.
Ein Ergebnis wird als zufriedenstellend betrachtet, wenn der Z-Score innerhalb der Grenzen von ± 2 liegt.

Im Rahmen dieser Studie wurden fünf zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM), drei aus dem geologischen Eignungsprüfungsprogramm (GeoPT) und zwei chinesische Boden-ZRMs untersucht. Die Referenzmaterialien sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Untersuchte CRMs

Name	Typ	Name	Typ
GeoPT ZRMs		**Chinesische Boden-ZRMs**	
HTB-1	Basalt	GBW 7103	Gestein
OPC-1	Zement	GBW 7359	Flusssediment
SBC-1	Schiefer		

Die ZRMs wurden mit und ohne Helium als Kollisionsgas im iCRC untersucht. Es wurden keine Korrekturen für polyatomare Oxid- und Hydroxid-Interferenzen vorgenommen, während isobare Interferenzen berücksichtigt wurden.

Abbildung 2 zeigt die Z-Scores für alle untersuchten geologischen Proben unter beiden Bedingungen. Die in Abbildung 2b dargestellten Ergebnisse sind die im Kollisionsmodus erzielten Werte, während Abbildung 2a die ohne Gas erzielten Werte zeigt. Die Z-Scores liegen deutlich innerhalb der Grenzen von ± 2 und belegen die Genauigkeit der angewandten Methode in Bezug auf das angewandte Aufschlussverfahren und die Wirksamkeit des iCRC-Interferenzmanagementsystems zur Entfernung polyatomarer Störungen.

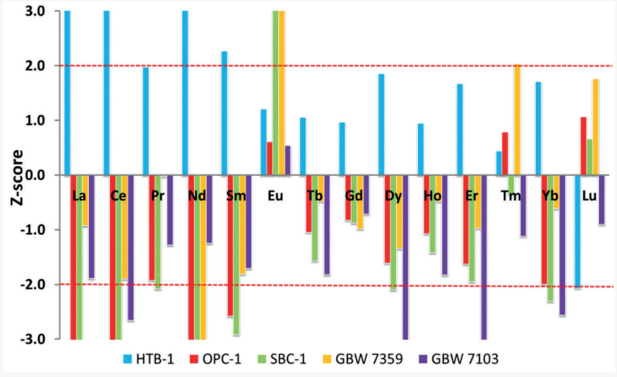

Abbildung 2a: Z-Score ohne iCRC-Gas
Die roten gepunkteten Linien zeigen die Grenzen von ± 2 an

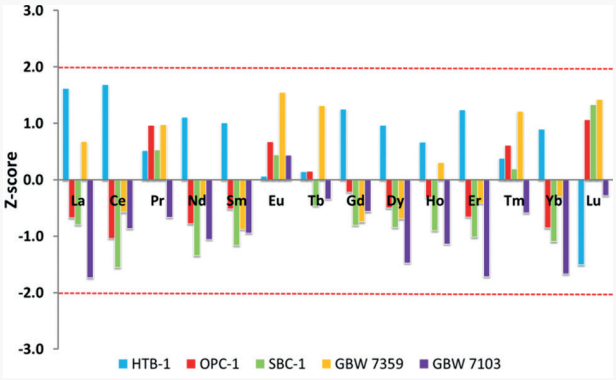

Abbildung 2b: Z-Score mit iCRC-Gas (100 ml/min He-Gasfluss)
Die roten gepunkteten Linien zeigen die Grenzen von ± 2 an

In den Tabellen 4 und 5 sind die bestimmten Konzentrationen der REEs in jedem der untersuchten zertifizierten Referenzmaterialien unter Verwendung von iCRC mit Helium-Kollisionsgas dargestellt. Die Konzentrationen reichen von µg/kg bis mg/kg, und es wurden ausgezeichnete Wiederfindungsraten erzielt, was wiederum die durch die Z-Scores belegte Genauigkeit der Methode bestätigt.

Tabelle 4: Vergleich der gemessenen und zertifizierten Werte für HTB-1, OPC-1 und SBC-1

Element	HTB-1 (Basalt)			OPC-1 (Zement)			SBC-1 (Schiefer)		
	Gemessen	Zertifiziert	Wieder-findung	Gemessen	Zertifiziert	Wieder-findung	Gemessen	Zertifiziert	Wieder-findung
	mg/kg								
^{139}La	43,9	40,9	107 %	26,7	25,9	103 %	54,3	52,5	103 %
^{140}Ce	97,6	91,3	107 %	51,1	48,9	104 %	114,8	108,2	106 %
^{141}Pr	12,2	11,9	103 %	5,83	6,20	94 %	12,2	12,6	97 %
^{144}Nd	53,9	51,4	105 %	25,6	24,7	104 %	52,1	49,2	106 %
^{147}Sm	11,6	11,0	106 %	4,65	4,50	103 %	10,25	9,62	107 %
^{151}Eu	3,36	3,35	100 %	0,95	1,00	95 %	1,92	1,98	97 %
^{159}Tb	1,55	1,53	101 %	0,51	0,52	98 %	1,27	1,23	104 %
^{160}Gd	11,0	10,3	107 %	3,80	3,75	101 %	8,94	8,54	105 %
^{163}Dy	8,87	8,4	106 %	2,97	2,87	103 %	7,46	7,1	105 %
^{165}Ho	1,68	1,6	105 %	0,57	0,55	104 %	1,45	1,36	107 %
^{167}Er	4,44	4,14	107 %	1,59	1,52	105 %	4,04	3,79	107 %
^{169}Tm	0,57	0,55	103 %	0,20	0,21	95 %	0,55	0,56	98 %
^{174}Yb	3,67	3,46	106 %	1,43	1,34	107 %	3,90	3,64	107 %
^{175}Lu	0,42	0,49	86 %	0,18	0,20	90 %	0,48	0,54	88 %

Tabelle 5: Vergleich der gemessenen und zertifizierten Werte für GBW 7103 und GBW 7359

Element	GBW 7103 (Gestein)			GBW 7359 (Sediment)		
	Gemessen	Zertifiziert	Wiederfindung	Gemessen	Zertifiziert	Wiederfindung
	mg/kg					
^{139}La	60,9	54	113 %	13,2	13,9	95 %
^{140}Ce	114,0	108	106 %	25,1	24,0	105 %
^{141}Pr	13,2	12,7	104 %	2,61	2,90	90 %
^{144}Nd	51,2	47	109 %	9,94	9,80	101 %
^{147}Sm	10,6	9,7	108 %	1,99	1,90	105 %
^{151}Eu	0,82	0,85	96 %	0,57	0,62	92 %
^{159}Tb	1,68	1,65	102 %	0,26	0,29	90 %
^{160}Gd	9,69	9,3	104 %	1,77	1,70	104 %
^{163}Dy	10,8	10,2	106 %	1,77	1,70	104 %
^{165}Ho	2,24	2,05	109 %	0,32	0,33	97 %
^{167}Er	7,01	6,5	108 %	0,97	0,93	104 %
^{169}Tm	1,11	1,06	105 %	0,14	0,16	88 %
^{174}Yb	8,23	7,4	111 %	1,03	1,00	103 %
^{175}Lu	1,17	1,15	102 %	0,13	0,16	81 %

Nachweisgrenzen der Methode (MDL)

Die Nachweisgrenzen der Methode für die ursprünglichen Feststoffprobe wurden aus der dreifachen Standardabweichung von zehn Messungen des Blindwerts in Gegenwart der Na_2O_2-Matrix auf der Grundlage des angewandten Aufschlussverfahrens und der Verdünnungsfaktoren berechnet, einschließlich der Zugabe von Helium-Kollisionsgas in die iCRC (Tabelle 6).

Tabelle 6: Nachweisgrenzen der Methode

Element	Methodische Nachweisgrenze / µg kg^{-1} (iCRC Heliummodus)	Element	Methodische Nachweisgrenze / µg kg^{-1} (iCRC Heliummodus)
La	3,5	Gd	1,4
Ce	0,9	Dy	0,4
Pr	0,6	Ho	1,6
Nd	2,6	Er	0,3
Sm	2,7	Tm	0,8
Eu	2,7	Yb	1,5
Tb	0,8	Lu	0,4

Zusammenfassung

Das PlasmaQuant MS Elite wurde erfolgreich für die Bestimmung der REE-Konzentrationen in verschiedenen geologischen zertifizierten Referenzmaterialien nach einem Sinteraufschluss mit Na_2O_2 eingesetzt. Anhand des Z-Scores lässt sich schließen, dass das iCRC-Interferenzmanagementsystem polyatomare Interferenzen wirksam beseitigt und die richtige und präzise Messung von REEs ohne vordefinierte Korrekturgleichungen ermöglicht. Gleichzeitig ermöglicht die hohe Empfindlichkeit, dass routinemäßig sehr niedrige methodische Nachweisgrenzen im Bereich von ng/kg bis µg/kg erreicht werden können.

Abb. 2: PlasmaQuant MS Elite

Referenzen

[1] T. Meisel et al., Geostandard Newslett 2002, 26, 53-61.

[2] M. Thompson, et al., Geostandard Newslett. 1999, 23, 87-121

Danksagung

Die Analytik Jena GmbH bedankt sich beim Geological Survey of Portugal (LNEG) für die Durchführung der Aufschlüsse der untersuchten geologischen Referenzmaterialien.

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.

Unternehmenshauptsitz
Analytik Jena GmbH
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 2.0 · Autor: RS
de · 02/2023
© Analytik Jena | Bilder © S. 1: Istock/Bora30