

Herausforderung

Direkte Elementanalytik von Nickelmetalllegierungen ohne Säureaufschluss

Lösung

ICP-MS gekoppelt mit Laserablation unter Verwendung eines trockenen oder feuchten Probenaaerosols

Analyse von Metalllegierungen mit LA-ICP-MS

Einleitung

Die Kopplung von ICP-MS, Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und Laserablation ermöglicht die Charakterisierung von festen Proben ohne Aufschluss oder andere Probenvorbereitungsverfahren.

Die Arbeit bewertet die Eignung dieser Technik für die Charakterisierung von Spurenelementkonzentrationen in Metalllegierungen. Alle Analysen wurden mit einem Teledyne CETAC LSX213 Laserablationssystem durchgeführt, das mit einem Analytik Jena PlasmaQuant MS ICP-MS gekoppelt war.

Die Qualitätskontrolle von Metalllegierungen mittels Laserablation erfordert große Spotgrößen, um die durchschnittliche Spurenelementkonzentration in der Gesamtprobe zu quantifizieren. Das Laserablationssystem wurde mit einer HelEx-Ablationszelle ausgestattet, einer Zweivolumenzelle mit offenem Probenhalter. So können 5 bis 6 Proben, Schmelztabletten mit einem Durchmesser von 3 cm, auf einmal analysiert werden.

Das PlasmaQuant MS ist mit einem neuen Festkörper-HF-Generator ausgestattet, der ein robustes und leistungsstarkes

Plasma für die vollständige Ionisierung der lasergenerierten Partikel erzeugt. Mit einem Plasmagasstrom von weniger als 10 l/min werden stabile Plasmabedingungen erreicht. Der Hüllgasfluss kann verwendet werden, um dem Helium-Trägergas Argon hinzuzufügen, wenn es nicht bereits im Laserablationssystem gemischt wurde.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Methode zur Charakterisierung von Spurenelementkonzentrationen in Legierungen mittels LA-ICP-MS mit Schwerpunkt auf Kalibrierungsstrategien.

Die Analyse konzentrierte sich auf Elemente, für die eine möglichst niedrige Nachweisgrenze erforderlich ist, die derzeit mit komplementären Techniken nicht gewährleistet werden kann. Das Hauptaugenmerk lag auf Elementen wie As, Se, Ag, Sb, Te, Tl, Pb, Bi sowie Ca und Mg. Zusätzliche Elemente wurden aufgenommen, um die Fähigkeit der Methode zur gleichzeitigen Analyse weiterer Elemente zu zeigen.

Material und Methoden

Geräteparameter

Alle Analysen wurden mit einem Laserablationssystem LSX213 von Teledyne CETAC durchgeführt, das mit einem PlasmaQuant MS, ICP-MS von Analytik Jena gekoppelt ist. Das PlasmaQuant MS, ICP-MS ist mit einem neuen Festkörper-HF-Generator ausgestattet, der ein robustes und leistungsstarkes Plasma für die vollständige Ionisierung der lasergenerierten Partikel erzeugt. Mit einem Plasmagasstrom von weniger als 10 l/min werden stabile Plasmabedingungen erreicht. Der Standard-Hüllgasfluss kann verwendet werden, um dem Helium-Trärgas Argon hinzuzufügen, falls es nicht bereits im Laserablationssystem gemischt wurde.

Das Laserablationssystem wurde mit einer

Tabelle 1: PlasmaQuant MS Betriebsbedingungen

Parameter	Spezifikation
Plasmagas-Fluss	9,0 l/min
Hilfsgas-Fluss	1,35 l/min
Zerstäubergas-Fluss	1,00 l/min
iCRC-Gas	H ₂
Plasmaleistung	1,45 KW
Verweilzeit	20 ms
Scans pro Replikat	10 (peak hopping, 1 pt/peak)
Replikate	4
Ionenoptik	Auto-optimiert

Probenvorbereitung

Die zertifizierten Referenzmaterialien waren sowohl in Form von Chips als auch in Form von kompakten Blöcken erhältlich. Bei den Proben handelte es sich um kompakte Schmelztabletten. Die kompakten Proben konnten

Tabelle 3: Zertifizierte Referenzmaterialien für Kalibrierung und Qualitätskontrolle

Standard	Beschreibung	Nickel-Massenanteil	Form
BAS 345 / 346	Nickellegierung IN100	60 %	Späne und Blöcke
IARM 188A / 189A	Hochreines Nickel, niedrige und mittlere Anteile zugesetzt	> 99 %	Kompakter Block
NIST 1249	Ni-Cr-Fe-Nb-Mo-Legierung	53,29 %	kompakter Block
NCS HC 11525 - 11529	Ni-Cr-Al-Mo-Nb-Ti-Legierung	54 %	Späne

HelEx-Ablationszelle ausgestattet, einer Zweivolumenzelle mit einem offenen Probenhalter. So können 5 bis 6 Proben, Schmelztabletten mit einem Durchmesser von 3 cm, gleichzeitig analysiert werden. Die Analysebedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Jede Ablation wurde mit einer Vorablation zum Polieren/Reinigen und Glätten der Oberfläche kombiniert. Auf diese Weise wurden ein homogener Probenabtrag und reproduzierbare Signale erzielt.

Tabelle 2: Ablationsbedingungen

Parameter	Präablation	Ablation und Datenerfassung
Energiedichte	7 J/cm ² (80 % Laser-Energie)	7 J/cm ² (80 % Laser-Energie)
Frequenz	10 Hz	10 Hz
Spotgröße ø	180 µm	150 µm
Länge des Linienabtrags	2 mm	2 mm
Scan-Geschwindigkeit	180 µm/s	30 µm/s
He Trärgas-Fluss	0,7 L/min	0,7 L/min

ohne spezielle Halterung in die Ablationskammer des Lasersystems gelegt werden. Die Chips wurden auf einen Objektträger montiert (Abb.1).

Methodenparameter

Das PlasmaQuant MS ermöglicht eine flexible Probenzufuhr für Laserablationsanwendungen. Das Trägergas, mit dem die Probe vom Laserablationssystem zum ICP-MS transportiert wird (typischerweise Helium), kann mit Hilfe des Hüllgasadapters mit Argon gemischt werden, um stabile Ionisierungsbedingungen zu gewährleisten.

Zusätzlich kann ein feuchtes Aerosol mit Hilfe der herkömmlichen Zerstäubung hinzugefügt werden. Damit sind die Ionisierungsbedingungen im ICP denen flüssiger Proben ähnlicher und werden für die verschiedenen Elemente angeglichen. Außerdem ermöglicht dieser Aufbau die Zugabe von flüssigen Standards in unterschiedlichen Konzentrationen für viele Elemente. Dies kann als Methode zur Standardadditionskalibrierung für die matrixunabhängige Kalibrierung von Feststoffproben verwendet werden.

Es wurden alle drei Kalibrierungsstrategien untersucht - Ionisierung von trockenem Aerosol aus der Laserablation, Zugabe von feuchtem Aerosol wie Reinstwasser sowie Standardaddition mit flüssigen Kalibrierungsstandards und verschiedenen Konzentrationsstufen.

Der Materialabtrag mittels Laserablation ist stark abhängig von der Laser-Material-Wechselwirkung. Dabei müssen Parameter wie Energiedichte und Laserpulsfrequenz sorgfältig optimiert werden. Darüber hinaus wird die Wechselwirkung auch durch das Probenmaterial selbst beeinflusst. So führen unterschiedliche

Probenzusammensetzungen zu unterschiedlichem Materialabtrag.

Als Maß für die unterschiedlichen Ablationsbedingungen und als Parameter zur Korrektur der Unterschiede wurde Nickel als interner Standard verwendet. Unterschiede im Abtrag und in der Menge des abgetragenen Materials lassen sich erkennen und auf die Kalibrierstandards normieren. Insbesondere der Abtrag von Chips kann sehr gut kontrolliert werden, da Unterschiede in der Probenhöhe zu unterschiedlichen Fokuspunkten und Signalvariationen aufgrund unterschiedlicher Fokussierung/Defokussierung des Laserstrahls führen. Die gleichzeitige Zerstäubung von Flüssigkeiten ermöglicht eine probenunabhängige Kalibrierung und die Zugabe von externen Standards zur Kontrolle der Stabilität des ICP-MS.

Kalibrierung

Die Kalibrierung der Methode wurde mit drei verschiedenen Ansätzen durchgeführt:

1. Kalibrierung mit zertifizierten Standards (BAS345/346 und NIST1249)
2. Kalibrierung mit zertifizierten Standards und gleichzeitiger Zugabe von feuchtem Aerosol (H2O)
3. Kalibrierung mit flüssigen Multielementstandards und gleichzeitiger Ablation von BAS346 - Standardzugabe (1/10/20 µg/l)

Beispiel für die Kalibrierung von Antimon für die drei verschiedenen Ansätze:

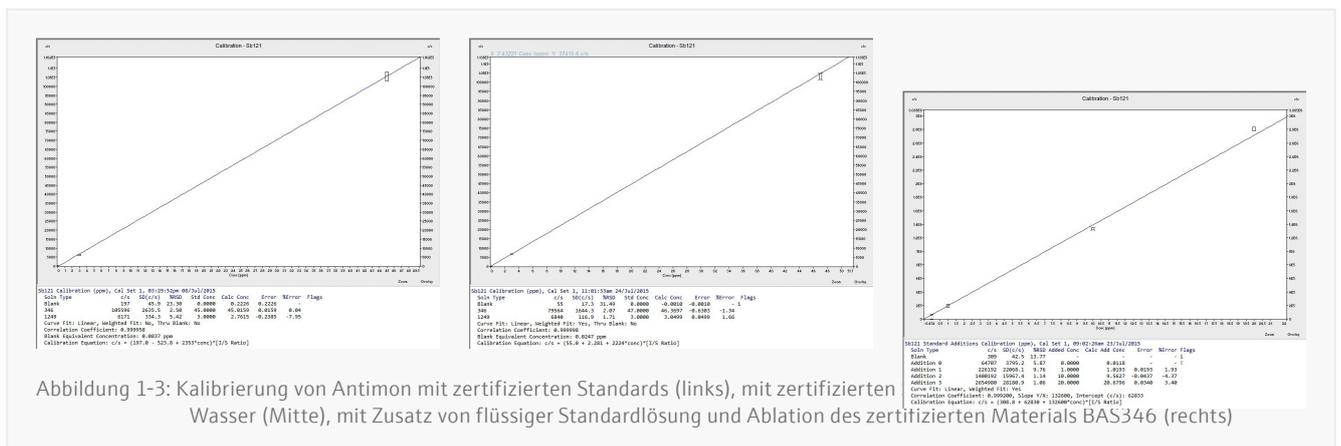


Abbildung 1-3: Kalibrierung von Antimon mit zertifizierten Standards (links), mit zertifizierten Wasser (Mitte), mit Zusatz von flüssiger Standardlösung und Ablation des zertifizierten Materials BAS346 (rechts)

1. Nur für die Kalibrierung mit Proben aerosol aus der Laserablation wurde das Trägergas Helium vor dem ICP mit Argon gemischt, um stabile Ionisierungsbedingungen zu gewährleisten.
2. Bei der zweiten Methode wurde diesem Argonstrom vernebeltes Wasser zugesetzt, um ein feuchtes Plasma mit ähnlichen Bedingungen wie bei der Analyse von flüssigen Proben zu erzeugen. In jüngsten Veröffentlichungen wurde festgestellt, dass die Ionisierungszone für verschiedene Elemente in einem trockenen Plasma

viel größer ist. Dies bedeutet, dass die Elemente an unterschiedlichen Positionen im Plasma ionisiert werden. Durch die Zugabe von zerstäubtem Wasser wird dieser Effekt drastisch minimiert. Darüber hinaus ermöglicht diese Probenzufuhr die gleichzeitige Zerstäubung eines externen Standards zur Kontrolle der Stabilität des ICP-MS. Der Ablationsprozess kann z.B. durch die Verwendung von Nickel als internem Standard für die Methode kontrolliert werden.

1. Die Zerstäubung von Multielement-Kalibrierstandards bei gleichzeitiger Ablation eines Referenzmaterials kann als Standardadditionskalibrierung verwendet werden. Dies ermöglicht die Analyse von Elementen, die im festen Standard nicht zertifiziert sind. Die Kalibrierung wird auf folgende Weise durchgeführt:

- I. Blank - zerstäubtes Wasser + 1 % v/v HNO₃ ohne Ablation
- II. Addition 0 - zerstäubtes Wasser + 1 % v/v HNO₃ und gleichzeitige Ablation des festen Kalibrierstandards
- III. Addition 1-x - zerstäubter Multielementstandard in verschiedenen Konzentrationen und gleichzeitige Ablation des festen Kalibrierstandards

Ergebnisse und Diskussion

Gute Ergebnisse wurden mit der direkten Kalibrierung von festen Referenzproben und der anschließenden Analyse von unbekanntem Proben mit und ohne Zusatz von zerstäubtem Aerosol erzielt. Die Kalibrierung mit zerstäubten Multielementlösungen muss weiter untersucht werden. Die Ergebnisse stimmen jedoch gut mit den zertifizierten Konzentrationen überein und auch nicht zertifizierte Elemente konnten quantifiziert werden.

Tabelle 4: Ergebnisse für das ZRM nach 20 Proben, kalibriert mit festen Referenzmaterialien (Ansatz 1)

µg/g	As	Se	Ag	Sb	Te	Tl	Pb	Bi	Ga	Sn
IARM 188A	<0,2	1,08	0,79	1,3	1,07	1,2	2,01	1,25	0,3	0,8
IARM 189A	<0,2	1,27	1,19	1,8	1,6	1,8	3,6	3,08	0,47	1,7
BAS 345	0,29	1,33	0,38	0,94	<0,1	<0,1	0,23	<0,1	-	-
BAS 346	42,8	2,6	53,1	35,1	2,61	1,8	20,2	8,5	-	-

Tabelle 4 fasst die Ergebnisse zusammen, die für das ZRM nach 20 realen, mit festen Referenzmaterialien kalibrierten Proben erzielt wurden. Nickel wurde als interner Standard verwendet, um Unterschiede im Ablationsverhalten zu korrigieren. Die meisten Elemente zeigen eine gute Übereinstimmung innerhalb von 10 % des zertifizierten Mittelwerts. Nur Ag, Se und Sb weisen eine Abweichung von mehr als 10 % auf. Insbesondere die IARM-Standards weisen größere Abweichungen von den zertifizierten Werten auf. Dies hängt mit dem Matrixunterschied zusammen. Die IARM-Standards bestehen aus reinem Nickel – die Kalibrierung wurde mit Materialien durchgeführt, die 54 – 60 % Nickel enthalten. Hier ist die Korrektur mit Ni als internem Standard nur begrenzt möglich.

Tabelle 5: Ergebnisse für den ZRM aus drei Analysen der Serie, kalibriert mit festen Referenzmaterialien im feuchten Plasma (Ansatz 2)

µg/g	As	Se	Ag	Sb	Te	Tl	Pb	Bi	Ga	Sn
IARM 188A	<0,1	<0,5	0,8±0,36	0,7±0,07	0,2±0,1	0,5±0,09	1,6±0,09	0,3±0,02	<0,1	0,6±0,29
IARM 189A	<0,1	<0,5	2,0±0,64	2,3±0,26	0,9±0,53	1,5±0,53	2,3±0,7	0,9±0,16	<0,1	1,4±0,52
BAS 345	3,5±0,18	3,4±0,45	0,2±0,03	2,3±0,53	0,2±0,01	0,02±0,01	0,3±0,02	<0,1	7,8±0,44	6,1±1,23
BAS 346	52,3±2,66	13,2±2,1	37,3±1,69	52,6±1,14	14,1±0,73	1,8±0,7	26,6±3,53	11,9±0,78	53,2±1,75	95,2±3,43
NIST 1249	15,5±0,22	0,4±0,1	0,2±0,02	3,3±0,18	0,2±0,04	<0,1	0,2±0,01	<0,1	23,9±0,45	26,7±0,4

Nach einer Kalibrierung mit festen Referenzmaterialien und paralleler Injektion von zerstäubtem Wasser wurde ein Satz der ZRM dreimal analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die IARM-Referenzproben zeigen wiederum 40 % niedrigere quantitative Ergebnisse als die zertifizierten. Die BAS 345/346 und das NIST1249 zeigen eine gute Übereinstimmung innerhalb von 10 % des zertifizierten Bereichs.

Als zweiter Probensatz wurden die NCS-CRMs dreimal analysiert. Die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen eine gute Übereinstimmung mit den zertifizierten Werten. Die Standardabweichungen spiegeln in der Regel die zertifizierten Bereiche wider. Inhomogene Konzentrationen zwischen verschiedenen Chips derselben Probe wurden insbesondere für Se und Sb festgestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse für ZRM aus NCS, Ergebnisse sind der Mittelwert von drei Analysen der Serie, kalibriert mit festen Referenzmaterialien im Nassplasma (Ansatz 2)

$\mu\text{g/g}$	As	Se	Ag	Sb	Te	Tl	Pb	Bi	Ga	Sn
NCS HC 11525	6,4 ± 0,4	18,9 ± 4,9	0,7 ± 0,1	1,2 ± 0,03	21,5 ± 0,4	<0,1	4,9 ± 0,5	0,1 ± 0,02	33,6 ± 2,4	4,4 ± 1,0
NCS HC 11526	14,9 ± 1,3	21,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1	3,4 ± 0,4	30,9 ± 5,7	0,15 ± 0,02	6,7 ± 1,0	0,2 ± 0,01	36,6 ± 0,7	9,5 ± 0,9
NCS HC 11527	96,2 ± 2,5	6,0 ± 2,3	2,4 ± 0,2	15,1 ± 3,3	5,8 ± 1,2	4,3 ± 0,3	7,1 ± 1,6	1,1 ± 0,4	40,0 ± 1,5	18,6 ± 3,3
NCS HC 11528	43,5 ± 3,4	3,5 ± 1,1	3,8 ± 0,5	44,2 ± 10,7	2,3 ± 0,6	4,6 ± 0,8	12,4 ± 2,7	1,6 ± 0,4	57,6 ± 1,6	39,7 ± 9,7
NCS HC 11529	27,7 ± 2,1	2,9 ± 0,8	5,2 ± 0,4	32,8 ± 4,7	1,6 ± 0,2	1,4 ± 0,4	21,9 ± 6,7	1,6 ± 0,5	55,5 ± 1,0	42,4 ± 5,0

Eine dritte Kalibrierungsmethode wurde getestet, bei der eine parallele Ablation und Kalibrierung mit Flüssigkeitsstandards durchgeführt wurde. Es wurde ein Reaktionsfaktor berechnet, um die Flüssigkalibrierung auf die festen Referenzmaterialien zu normalisieren. Bei den Legierungen wurde Wasser hinzugefügt, um eine stabile und konstante Plasmaleistung zu gewährleisten.

Die Ergebnisse des ZRM nach 25 Probenanalysen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Weitere Elemente wie Indium, Hafnium und Uran konnten hinzugefügt werden, da die Flüssigkalibrierung mehr Flexibilität bietet und nicht durch die im ZRM zertifizierten Elemente eingeschränkt ist.

Tabelle 7: Ergebnisse für CRM einer Doppelanalyse, kalibriert mit flüssigen Kalibrierstandards auf BAS345 (Ansatz 3)

$\mu\text{g/g}$	As	Se	Ag	Sb	Te	Tl	Pb	Bi	Ga	Sn
BAS 346	46,2 ± 1,4	10,3 ± 0,8	31,5 ± 1	46,8 ± 0,7	11,2 ± 0,8	2,2 ± 0,18	23,3 ± 1	9,9 ± 1	48,3 ± 0,4	93,4 ± 0,3
NIST 1249	10,4 ± 0,3	<0,5	3,6 ± 0,2	2,5 ± 0,3	<0,1	0,24 ± 0,03	0,3 ± 0,1	0,12 ± 0,01	22 ± 0,2	25,8 ± 1

$\mu\text{g/g}$	Mg	Zn	In	Hf	U
BAS 346	139 ± 6	26 ± 1	18 ± 0,2	1,9 ± 0,1	0,24 ± 0,01
NIST 1249	15 ± 2	3,9 ± 0,7	<0,1	0,59 ± 0,1	<0,1

Die Ergebnisse für die zertifizierten Elemente stimmen gut mit den angegebenen Bereichen überein. Die Ergebnisse für Indium und Uran liegen im Bereich der Bestimmungsgrenze, die Konzentrationen von Hafnium liegen im Bereich von $\mu\text{g/kg}$ (ppb).

Die Analyse der Referenzmaterialien am Ende der Sequenz zeigt, dass der Austausch von Proben mit anschließender Evakuierung und Konditionierung der Probenkammer mit Helium keinen Einfluss auf die Stabilität des Massenspektrometers hatte. Dies beweist auch die gute Langzeitstabilität des ICP-MS.

Viele Proben wurden mehrfach an verschiedenen Positionen auf der Probe analysiert, um eine Fehlinterpretation der Ergebnisse aufgrund einer inhomogenen Elementverteilung zu vermeiden. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl die realen Proben als auch die Referenzmaterialien sehr homogen sind.

Zusammenfassung

Die Kopplung von Laserablation mit ICP-MS ist ein empfindlicher und zeitsparender Ansatz für die Charakterisierung von Spurenelementverunreinigungen in Legierungen.

Die hohe Empfindlichkeit und das flexible ionenoptische System ermöglichten eine spezifische Optimierung des PlasmaQuant MS für diese Anwendung. Eine sorgfältige Optimierung der Methode umfasste die Bewertung verschiedener Kalibrierungsstrategien. Alle drei getesteten Strategien führten zu einer guten Leistung und korrekten Ergebnissen, die mit den zertifizierten Konzentrationen der Referenzmaterialien übereinstimmten. Darüber hinaus zeigte sich, dass eine auf die Matrix abgestimmte Kalibrierung entscheidend für korrekte Ergebnisse ist. Die Kalibrierstandards und Proben enthielten 53 % bis 60 % Nickel. Das Referenzmaterial mit 99 % Nickel (IARM188A, 189A) zeigte einen systematischen Unterschied bei den quantitativen Ergebnissen.

Die ausgezeichnete Wiederfindung des ZRM nach mehrstündiger Probenanalyse unterstreicht die herausragende Plasma-Robustheit und stabile Leistung des PlasmaQuant MS.

Die Experimente zeigen den Bedarf an Referenzmaterialien, die für mehr Elemente charakterisiert sind und unterschiedliche Konzentrationsbereiche enthalten. Dies würde zu einer weiteren Verbesserung der Datenqualität und der Validierung der Methode führen.



Abbildung 4: PlasmaQuant MS