



Herausforderung

Spurenelementnachweis von Additiven und Verunreinigungen in hochlegierten Stahlprodukten mit komplexen Emissionsspektren

Lösung

Das PlasmaQuant 9100 Elite, ein branchenführendes hochauflösendes optisches System in Kombination mit einer leistungsstarken Software-Routine (CSI), ist in der Lage, schwerwiegende spektrale Störungen zu beseitigen, die von Eisen und refraktären Zusätzen in typischen Stahlproben ausgehen

Analyse von hochlegiertem Stahl mittels HR ICP-OES

Einführung

Aufgrund seiner ausgezeichneten Eigenschaften in Bezug auf die Zugfestigkeit und seiner guten Verfügbarkeit bei vergleichsweise niedrigen Kosten ist Stahl ein wichtiger Konstruktionsbestandteil in vielen Bereichen, wie beispielsweise Gebäuden, Maschinen und Werkzeugen. Die Hauptbestandteile von Stahl sind Eisen und Kohlenstoff, wobei ihr Gehalt die Eigenschaften der jeweiligen Stahlsorte bestimmt. Eine Möglichkeit zur Veränderung von Materialeigenschaften wie Härte, Korrosionsbeständigkeit, Duktilität und Verarbeitbarkeit, ist die Verwendung von Zusatzstoffen (Kobalt, Nickel, Vanadium, Molybdän und andere). Bei der Herstellung von rostfreiem Stahl werden beispielsweise Chrom und Nickel zugesetzt, während Werkzeugstähle mit großen Mengen an Wolfram und Kobalt legiert werden. Bei hochlegierten Stählen haben bereits Spuren und Kleinstmengen von Zusatzstoffen sowie Verunreinigungen einen großen Einfluss auf Leistung und Güte des Materials. Bereits Spuren von Elementen wie Phosphor, Schwefel oder Silizium führen zur

Verschlechterung der Eigenschaften des Stahls und sollten daher in den finalen Stahlprodukten minimiert werden. Aus diesem Grund ist ein zuverlässiger Spurennachweis zum Hauptziel vieler Laboratorien geworden, die mit der Produktkontrolle und Qualitätssicherung von Stahlprodukten betraut sind.

Für die konventionelle ICP-OES stellt die Spuren- und Ultraspurenanalyse von hochlegierten Stahlproben ein komplexes Problem dar, da mehr als 3.300 registrierte Eisenemissionslinien zu starken spektralen Interferenzen führen. Darüber hinaus tragen erhebliche Mengen linienreicher refraktärer Elemente wie Molybdän oder Vanadium zur Komplexität der Emissionsspektren bei. Spektrale Interferenzen sind bei der Analyse hochlegierter Stahlproben ein bekanntes Problem und beeinträchtigen die Quantifizierung von Spurenelementen wie Phosphor, Aluminium und Bor.

Hier bietet die herausragende hohe spektrale Auflösung und Empfindlichkeit des PlasmaQuant 9100 Elite von Analytik Jena ein neues analytisches Potential. Es ermöglicht eine störungsfreie Analyse von Spurenelementen in einer komplizierten Matrix wie Stahl. Die hohe Plasmarobustheit des Hochfrequenzgenerators und das Probeneintragssystem mit seinem Kernstück, der V-Shuttle-Torch, ermöglichen

darüber hinaus eine genaue und präzise Analyse von Proben mit hoher Matrixfracht. Bei sehr komplexen Spektren erleichtern leistungsstarke Software-Tools wie die vollautomatische Basislinien-Anpassung (ABC) und das CSI-Tool zur mathematischen Korrektur von spektralen Störungen die Datenverarbeitung erheblich und gewährleisten höchste Datenqualität.

Materialien und Methoden

Proben und Reagenzien

Ein zertifizierter hochlegierter Stahl (EURONORM-Standardreferenzmaterial 284-2) wurde der Analyse von Spuren und Hauptkomponenten mit dem PlasmaQuant 9100 Elite unterzogen.

Probenvorbereitung

Das Material wurde mittels geschlossenem Druckaufschlussverfahren unter Verwendung der TOPwave®-Mikrowelle von Analytik Jena aufgeschlossen. Hierfür wurden 0,5 g der Probe eingewogen und mit 6 ml HCl, 2 ml HNO₃ und 1 ml HF versetzt. Nach dem Aufschluss bei 200 °C in der Mikrowelle wurden

die Lösungen auf 100 ml mit deionisiertem Wasser aufgefüllt.

Kalibrierung

Al, B, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, P und V wurden durch matrixangepasste Kalibrierung in 3,5 g/l Eisen analysiert. Um alle Elemente in den unterschiedlichen erforderlichen Konzentrationsbereichen des CRMs abzudecken, wurde zur Herstellung der Kalibrierstandards eine speziell angefertigte Stammlösung verwendet. Die Konzentrationswerte der Standards sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Konzentrationen der Kalibrierstandards

Standard	Einheit	Kal. 0	Kal. 1	Kal. 2
Al	mg/l	0	0,4	1,0
B	mg/l	0	0,4	1,0
Co	mg/l	0	1,0	5,0
Cr	mg/l	0	40	100
Cu	mg/l	0	5,0	10,0
Mo	mg/l	0	5,0	10,0
Ni	mg/l	0	40	100
P	mg/l	0	0,4	1,0
V	mg/l	0	1,0	5,0

Instrumentierung

Für die Analyse wurde das PlasmaQuant 9100 Elite, ausgestattet mit HF-Kit und dem Probengeber ASPQ 3300, verwendet.

Die detaillierte Systemkonfiguration ist in Tabelle 2 angegeben. Der Aufschluss wurde im TOPwave®-Mikrowellensystem mit CX-100-Gefäßen durchgeführt.

Tabelle 2: Konfiguration des PlasmaQuant 9100 Elite mit HF-Kit

Parameter	Spezifikation	Parameter	Spezifikation
Leistung	1.200 W	Äußeres Rohr/Inneres Rohr	SiAlON/Aluminiumoxid
Plasma-Gasfluss	12 l/min	Pumpschläuche	PVC
Hilfsgasfluss	0,5 l/min	Pumprate	1,0 ml/min
Zerstäubergasfluss	0,5 l/min	Spülen/Verzögerungszeit	45 s
Zerstäuber	Parallelpfadzerstäuber, PFA, 1,0 ml/min	Integrationszeit	3 s (drei Wiederholungen)
Sprühkammer	PTFE-Zyklon-Sprühkammer, 50 ml	Plasma-Beobachtung	axial
Raumtemperatur	20 °C	Basislinienanpassung	Automatische Basislinienkorrektur (ABC), außer für Al (statisch)
Injektor	Aluminiumoxid, Innendurchmesser 2 mm		

Auswerteparameter

Tabelle 3: Übersicht der methodenspezifischen Auswerteparameter

Element	Linie [nm]	Plasma-beobachtung	Integration	Messzeit [s]	Auswertung			
					Anzahl Ausw.-pixel	Basislinien-anpassung	Polynom	Korrektur
Al	394,401	axial	Peak	3	3	statisch	0	Y ¹ , CSI ²
B	182,581	axial	Peak	3	3	ABC ³	auto	Y
Co	228,615	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Cr	267,716	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Cu	327,396	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Mo	202,030	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
Ni	341,476	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
P	178,224	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y
V	290,881	axial	Peak	3	3	ABC	auto	Y

1 ... Yttrium wird als interner Standard verwendet

2 ... CSI-Software-Tool zur Korrektur von spektralen Matrixinterferenzen

3 ... Automatische Basislinienkorrektur (ABC)

Ergebnisse und Diskussion

Mit Wiederfindungsraten im Bereich von 95 bis 103 % für die Hauptelemente Chrom, Nickel, Molybdän und Kupfer in dem zertifizierten Referenzmaterial konnte eine ausgezeichnete Methodenrobustheit für die Analyse von hochlegiertem Stahl gezeigt werden (Tabelle 4).

Im selben Messdurchlauf wurde auch für die Spurenelemente (Co, V, P) und die Ultraspurenelemente (Al, B) eine gute Übereinstimmung mit dem angegebenen Wert erzielt.

Tabelle 4: Ergebnisübersicht für ECRM 284-2

Element	ECRM Nr. 284-2			NWG ¹ [mg/kg]
	Zert. Wert [mg/kg]	Gemessener Wert [mg/kg]	Wiederfindung [%]	
Al	27,0	28,5	105	0,64
B	26,0	24,8	95,4	0,64
Co	530	498	94	0,76
P	258	248	96,1	9,78
V	425	400	94,1	0,20
Cu	1,83	1,87	102	0,24
Cr	168	173	103	0,14
Mo	21,1	21,0	99,4	0,52
Ni	107	102	95,5	0,22

1 ... Matrixspezifische Nachweisgrenze, ermittelt aus 3 σ der SD für den QC-Matrix-Blindwert (3,5 g/l Fe)

Die Effektivität der hohen Auflösung auf die Analyse von hochlegiertem Stahl wird in Abbildung 1 am Beispiel des Emissionsspektrums der Bor-Linie bei 182,581 nm veranschaulicht. Die Analysenlinie erscheint als deutlich separierte Einzellinie, eingebettet in ein komplexes Spektralmuster von Emissionslinien (im Bereich von 182,50 bis 182,67 nm), welche vorwiegend Eisen und Molybdän zuzuordnen sind. Obwohl die gewählte Linie bei 182,581 nm nicht die empfindlichste der verfügbaren Bor-Linien ist, kann sie störungsfrei ausgewertet werden und bietet eine ausgezeichnete Empfindlichkeit mit einer Nachweisgrenze von 0,64 mg/kg.

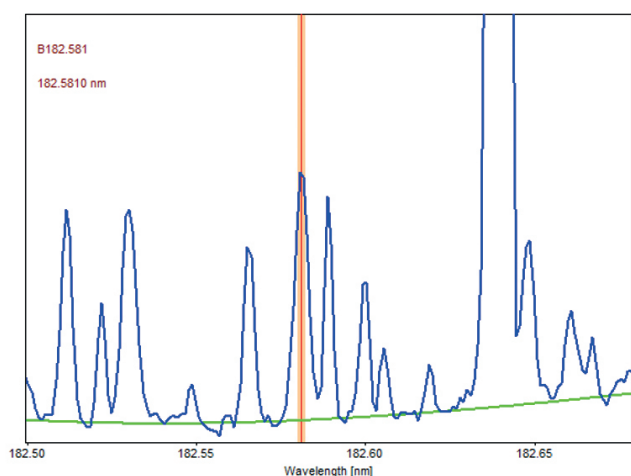


Abbildung 1: Optisches HR-ICP-Emissionsspektrum der Linie B182,581 nm in hochlegiertem Stahl

Die Basislinienanpassung (grün) in Abbildung 1 ist das Ergebnis der automatischen Basislinienkorrektur (ABC). Hierbei wird die Basislinie global und automatisch über das gesamte Spektrum angepasst, was die Datenverarbeitung, Präzision und Produktivität bei der Analyse komplexer Probenmatrices verbessert. Das dargestellte Spektrum verdeutlicht die herausragende Leistungsfähigkeit dieses patentierten Verfahrens zur Basislinienanpassung gegenüber dem manuellen Setzen von Basislinienpunkten für eine statische Anpassung. Die Gesamtanalysezeit pro Probe einschließlich Spül- und Messzeitverzögerungen betrug weniger als 150 Sekunden.

Zusammenfassung

Die Qualitätssicherung hochlegierter Stahlerzeugnisse durch die Analyse von bewusst zugesetzten Bestandteilen (z. B. Cr, Ni, Co, V oder Mo) sowie unerwünschten Komponenten (z. B. P oder S) ist ein wichtiges Ziel der Qualitätskontrolllabores in der Stahl- und Metallindustrie. Die Fülle von Emissionslinien, welche durch die Eisenmatrix, aber auch durch Zusätze wie Mo oder V bedingt ist, führt zu sehr komplexen Spektren und dem Risiko von Interferenzen.

Das PlasmaQuant 9100 Elite verfügt über zwei leistungsstarke Funktionen zur Überwindung solcher spektralen Interferenzen: die hohe Auflösung des optischen Systems und das CSI-Softwaretool. Ersteres ermöglicht die spektrale Auflösung selbst von stark ausgeprägten Störungen ohne weitere mathematische Korrekturverfahren. Letzteres ist in der Lage, kompliziertere spektrale Interferenzen durch Anwendung eines mathematischen Algorithmus zu korrigieren, um ein störungsfreies Ergebnis zu erzielen. Die hier beschriebene Methode bietet Nachweisgrenzen im $\mu\text{g/kg}$ -Bereich in hochlegierten Stahlprodukten mit der Möglichkeit, Hauptbestandteile sowie Spuren von Additiven oder unerwünschten Verunreinigungen in einem einzigen Lauf zu quantifizieren.

Mit dem ABC-Tool zur automatischen Basislinienanpassung gehören beim PlasmaQuant 9100 Elite mühsame statische Basislinienanpassungen der Vergangenheit an, was sowohl für den Anwender als auch für die Integration der Methode in die Routineanalytik von hochlegierten Stählen ein klarer Vorteil ist.

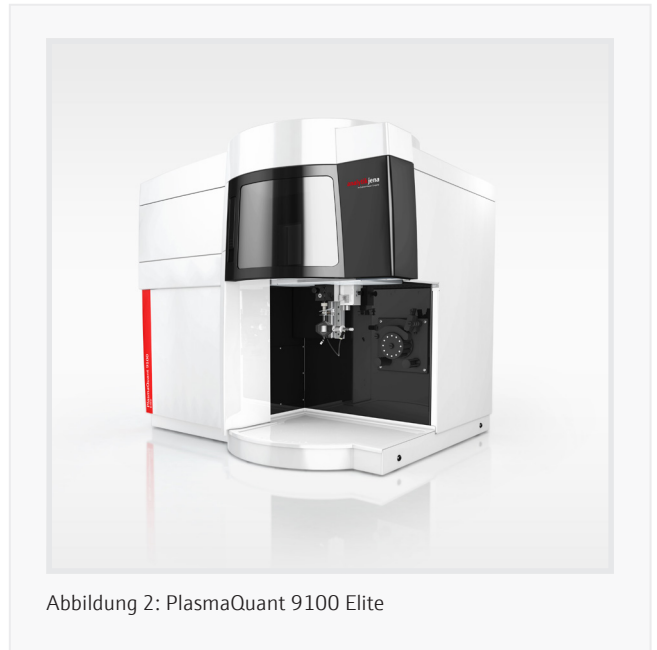


Abbildung 2: PlasmaQuant 9100 Elite