Element GD – Herausforderung Kalibration

Britta Lange, Tamara Gusarova, Ralf Matschat
Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
Anorganisch-chemische Analytik; Referenzmaterialien

- EURONORM-ZRM für die Analytik von Eisen und Stahl
- ZRM für die Analyse von NE-Metallen (z.B. Al, Cu, Pb, Zn und deren Legierungen)
- Charakterisierung und Zertifizierung hochreinerSubstanzen zur Kalibration (Typ A) und Matrixsimulation (Typ B)

↓

Halbquantitative Übersichtsanalyse
<u>Quantifizierung</u>

↓

GD-MS

Inhalt

- Möglichkeiten der Quantifizierung mit dem Element GD (IBR, RSF, Kalibration)
- Gehaltsbestimmung mittels IBR
- Gehaltsbestimmung mittels RSF
- Quantifizierung mittels Kalibration (ZRM, dotierte Presslinge)
- Anwendung auf Kupfer-Referenzmaterial
- Ausblick

Möglichkeiten der Quantifizierung

- halbquantitativ
  - IBR
  - Standard RSF
  - RSF
- quantitativ
  - RSF
  - rückführbar auf SI
    - indirekt
      - Kalibration mit RM
    - direkt
      - Kalibration mit dotierten Presslingen

Gehaltsbestimmung mittels IBR

IBR – Ion Beam Ratio

$$IBR = \frac{I_E / H_E}{I_M / H_M} \approx \frac{C_E}{C_M}$$

- Verhältnis des Analytgehaltes zum Gehalt der Matrix

<u>Bedingung:</u> Ionisationsausbeute muss für alle Elemente gleich sein

⟶ halbquantitativ

Möglichkeiten der Quantifizierung

- halbquantitativ
  - IBR
  - Standard RSF
  - RSF
- quantitativ
  - Standard RSF
  - RSF
  - rückführbar auf SI
    - indirekt → Kalibration mit RM
    - direkt → Kalibration mit dotierten Presslingen

Gehaltsbestimmung mittels RSF

RSF – Relative Sensitivity Factor

$$RSF_E = \frac{C_E^{ZRM}}{IBR_E}$$

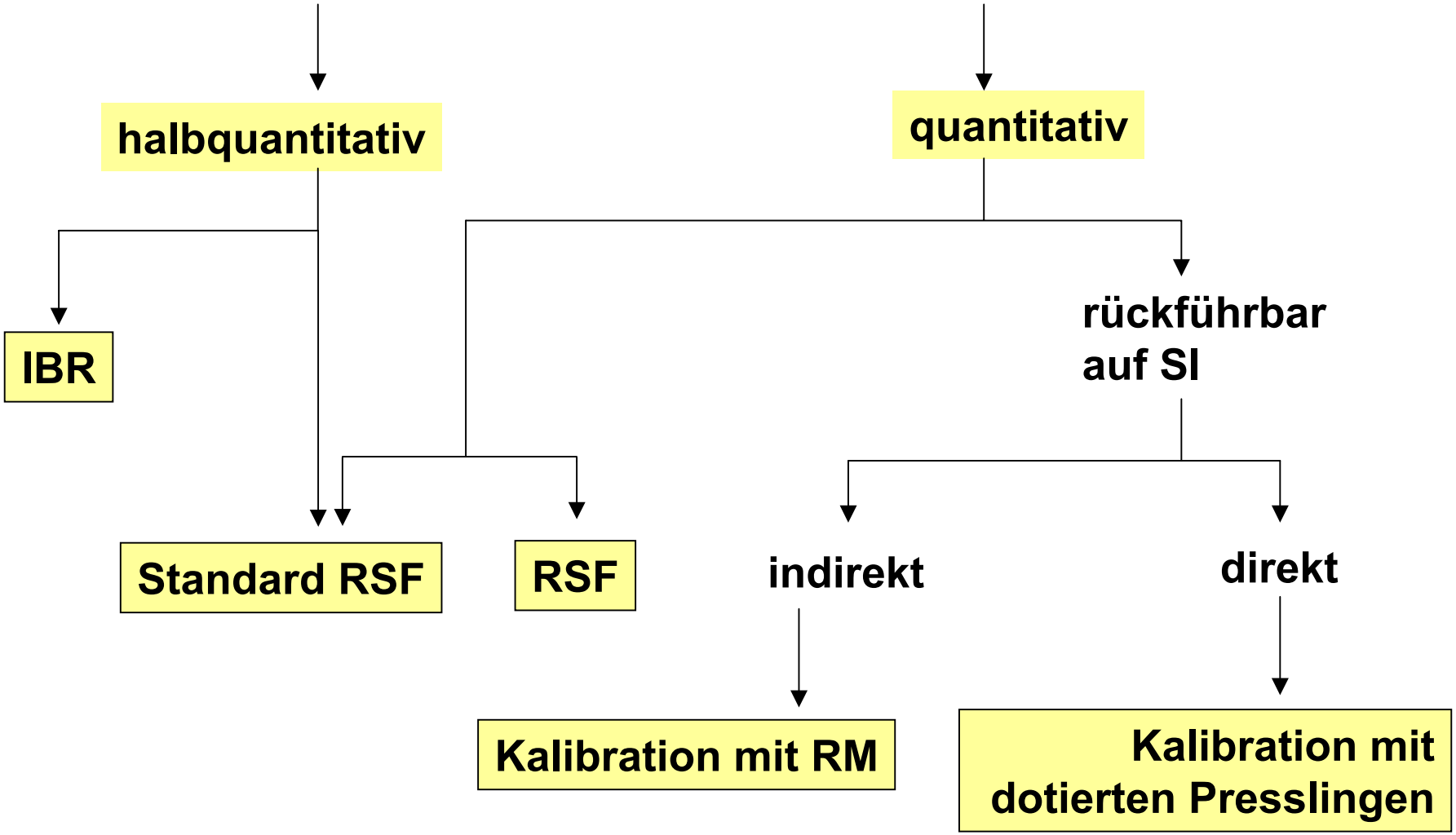
- mittels ZRM bestimmt, Standard RSF auf Fe bezogen

  ⟶ sehr gute quantitative Ergebnisse für VG 9000

<u>Bedingung:</u> geringe Matrixabhängigkeit
gleiche Geometrie der Ionenquelle
gleiche Plasmabedingungen

⟶ **andere Ionenquelle im Element GD, RSF Faktoren nicht übertragbar**

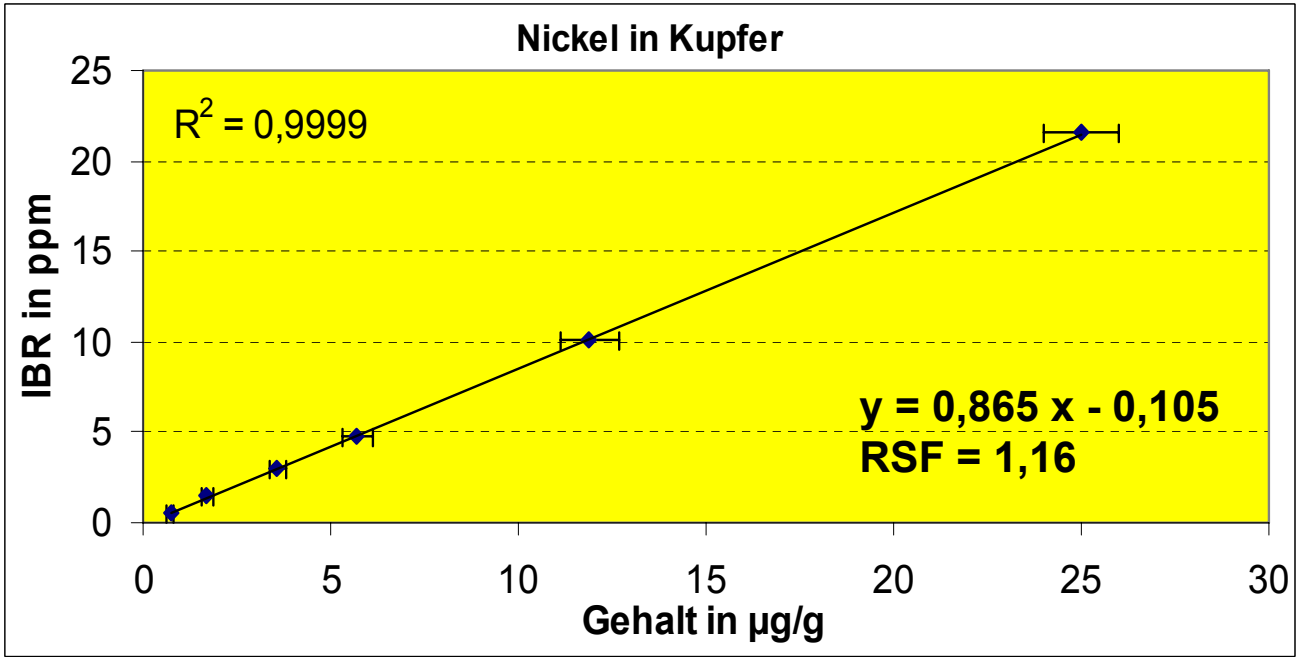
Möglichkeiten der Quantifizierung

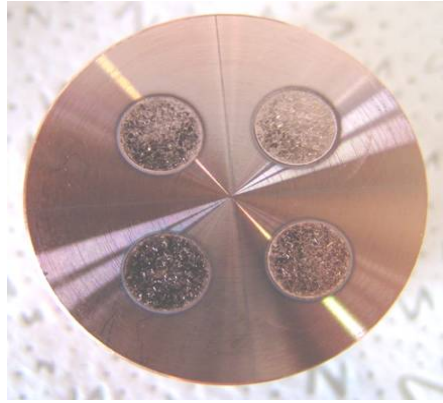


Quantifizierung mittels Kalibration - ZRM

Reinkupfersatz BAM-M381 - 386

Ni-Gehalt von 0,73 µg/g bis 25 µg/g

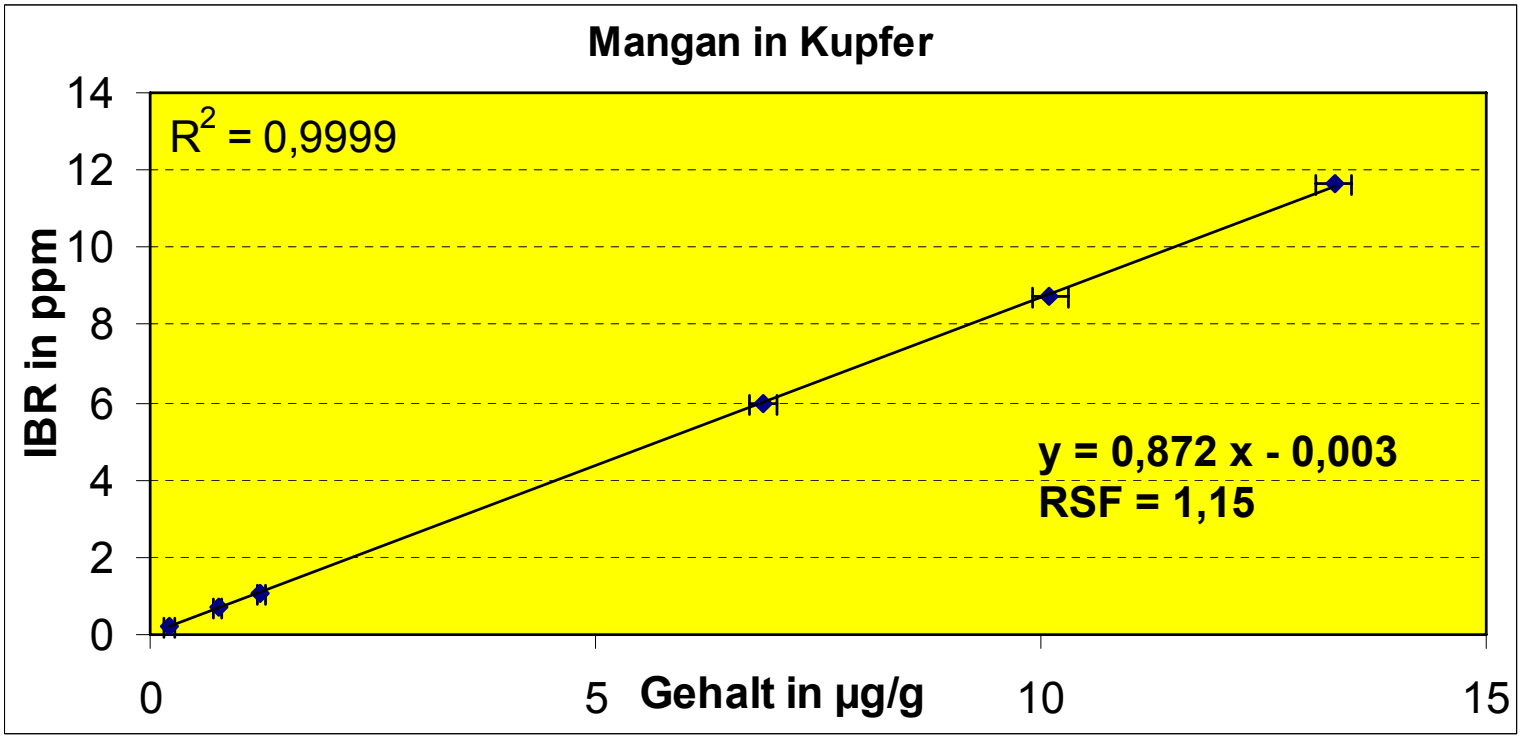




	zertifiziert [ppm]	gemessen [ppm]
BCR 074A	1,04 ± 0,11	0,96 ± 0,14
BCR 075A	1,45 ± 0,10	1,47 ± 0,05

Quantifizierung mittels Kalibration - ZRM

Mn-Gehalt von 0,22 µg/g bis 13,3 µg/g



	zertifiziert [ppm]	gemessen [ppm]
BCR 074A	1,27 ± 0,05	1,17 ± 0,04
BCR 075A	3,23 ± 0,19	3,23 ± 0,29

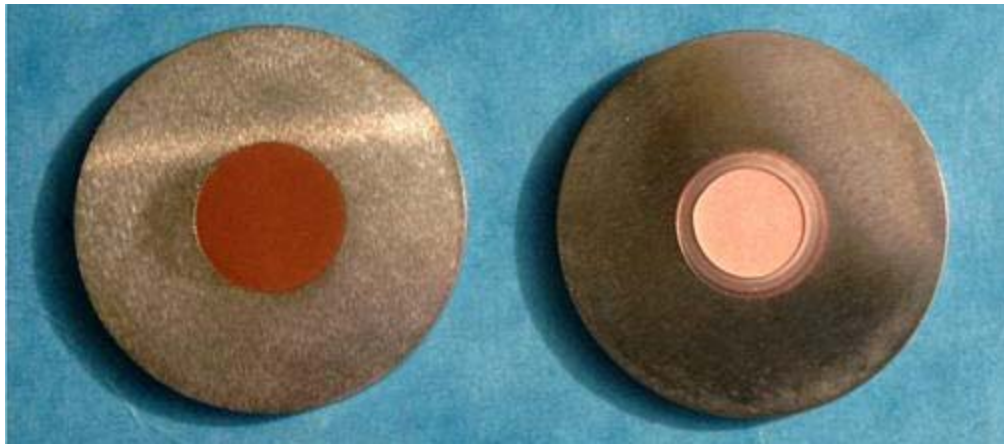
Quantifizierung mittels Kalibration - ZRM

Nachteile:

- nur indirekt (über Messung) auf SI rückführbar
- nur wenige Matrices verfügbar, gerade bei Legierungen
- Elemente nicht im gewünschten Gehaltsbereich verfügbar, besonders Gehalte unter 1 ppm sind kaum sicher zertifiziert

→ **Anwendung dotierter Proben**

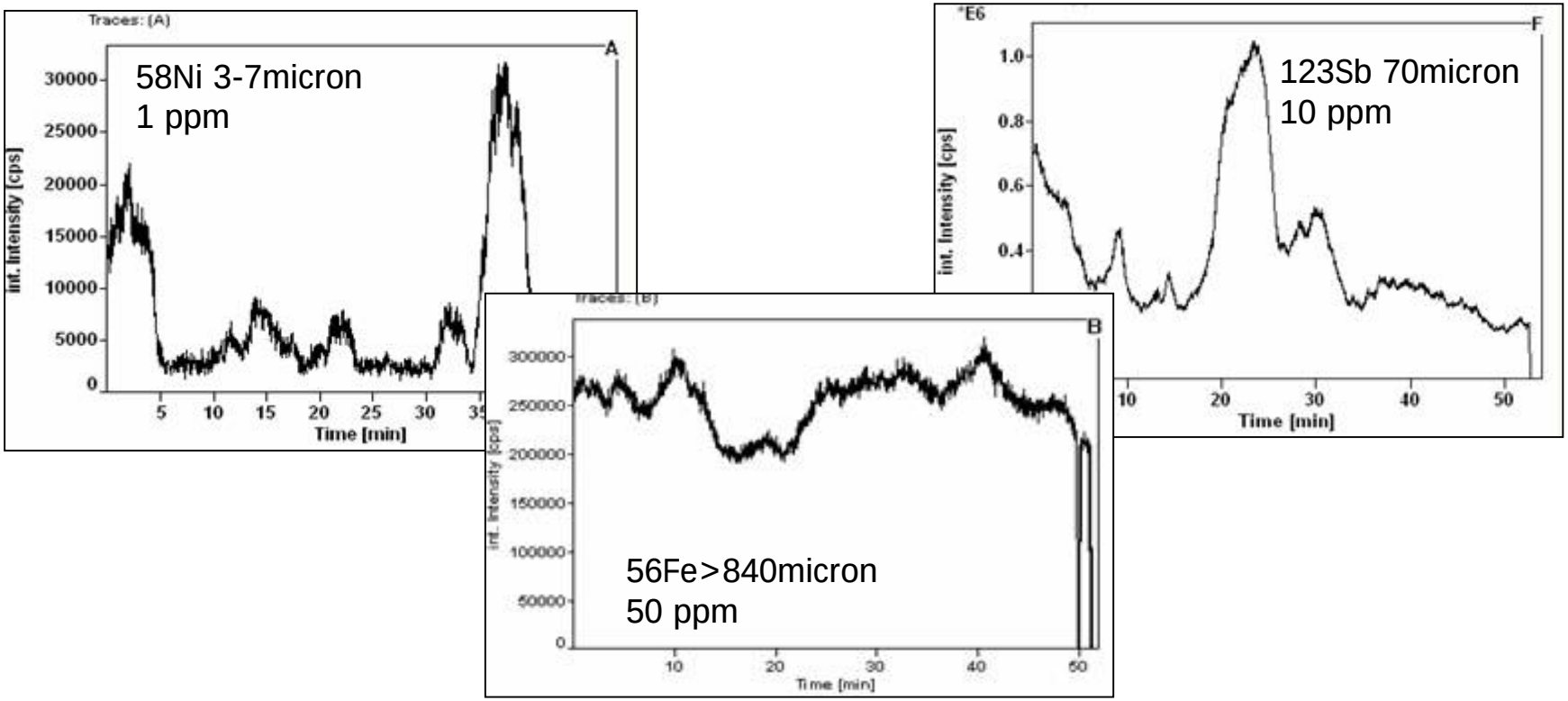
- **fest dotiert**
- **flüssig dotiert**



Quantifizierung mittels Kalibration – dotierte Presslinge

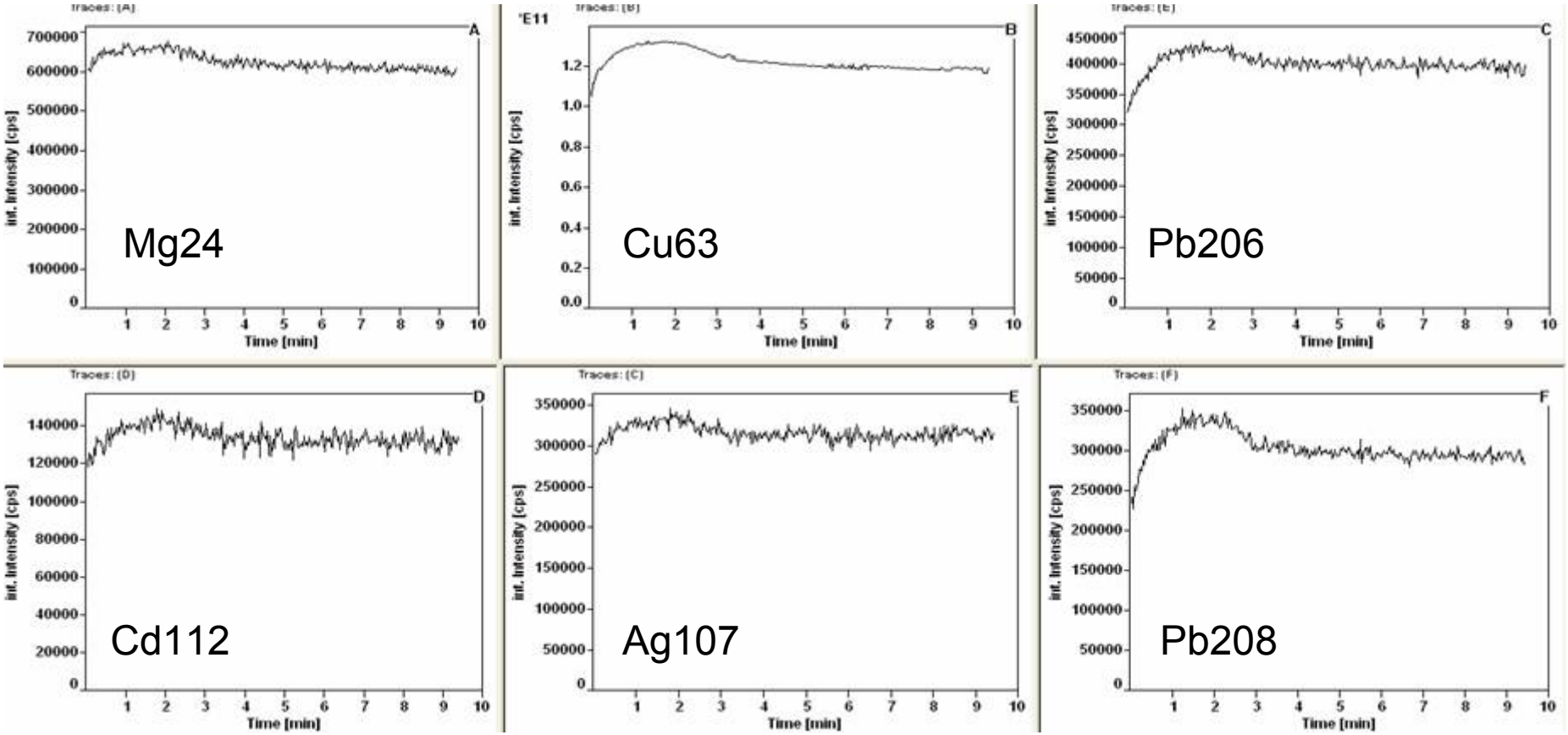
<u>Homogenitätsbetrachtungen</u>
Beobachtung der Intensitäts-Zeit-Verläufe der unterschiedlichen Elemente im Tune-Fenster

Fest dotiert: Korngrößen zwischen 3 und 900 micron



Quantifizierung mittels Kalibration – dotierte Presslinge

Flüssig dotiert: Elementlösungen in verdünnter HNO_3



Quantifizierung mittels Kalibration – dotierte Presslinge

Kalibration mit flüssig dotierten Presslingen,

- Gehalte von 0,005; 0,01; 0,05; 0,1: 0,5; 1,0; 5,0; 10 ppm dotiert
- 8 Kalibrierpunkte + blank

Bedingungen am Element GD

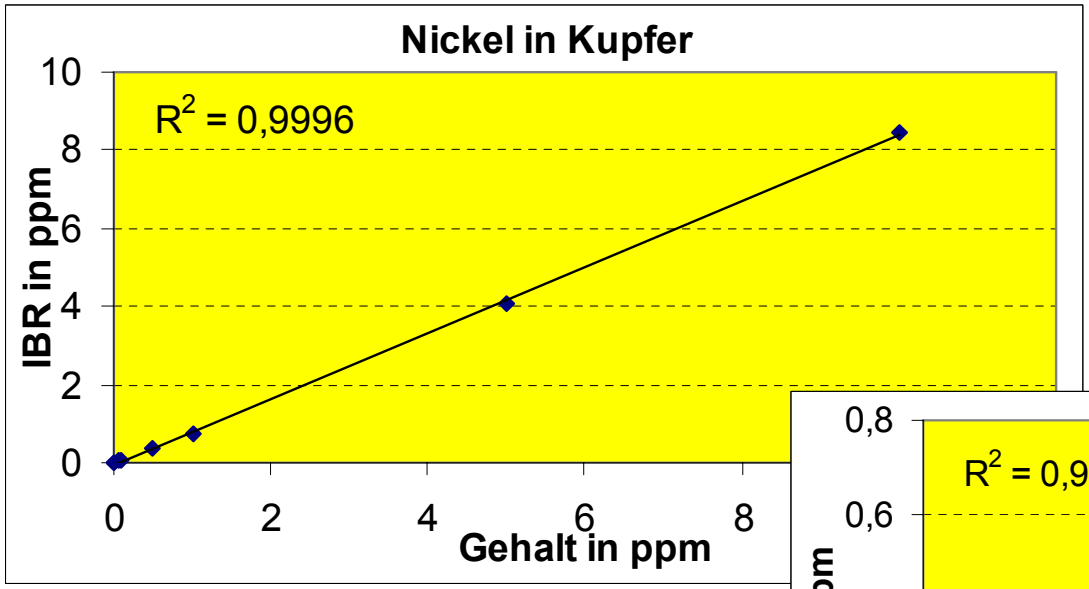
GD current: 65 mA

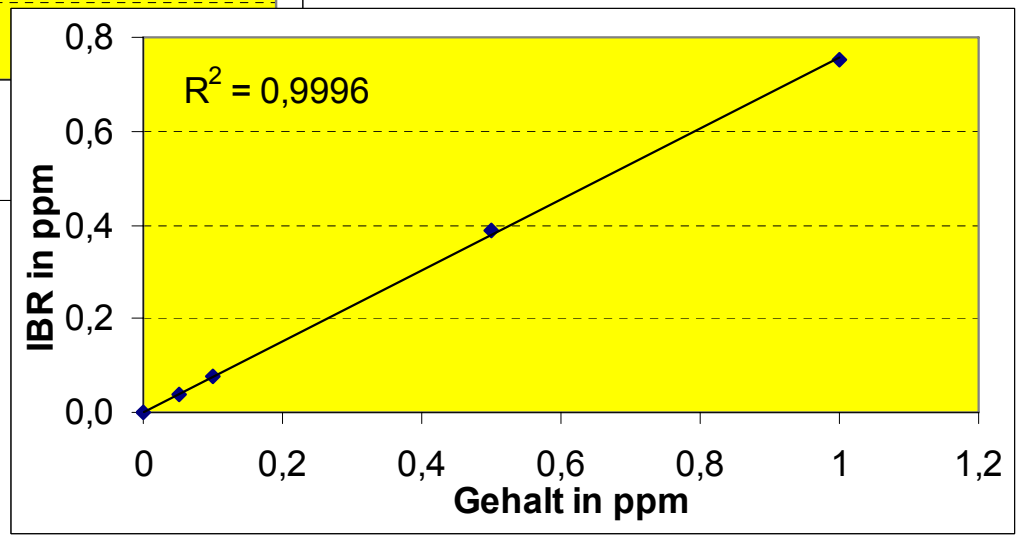
GD Ar Gasfluß: 340 – 390 ml/min

Vorsputterzeit: 5-10 min

Massenauflösung: Low (300), medium (4000)

Quantifizierung mittels Kalibration – dotierte Presslinge



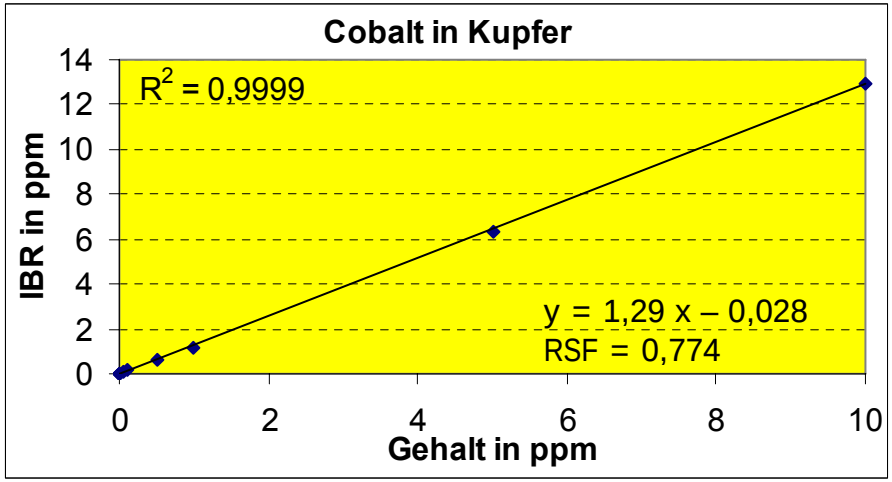


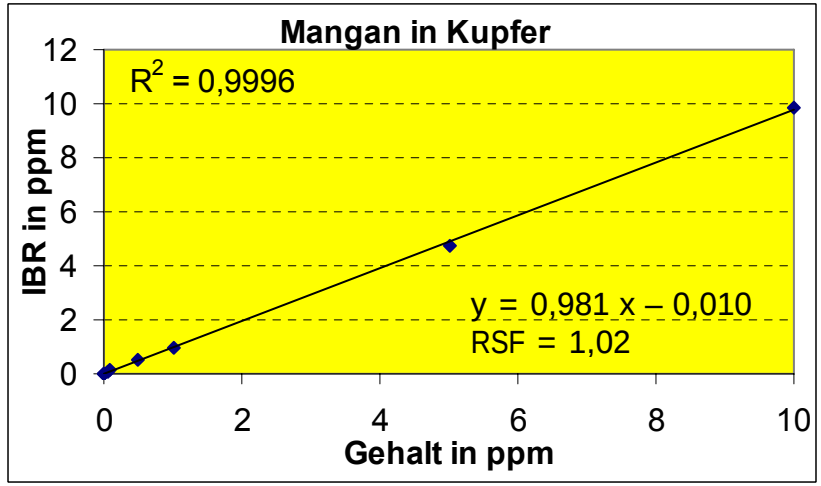
Medium Resolution

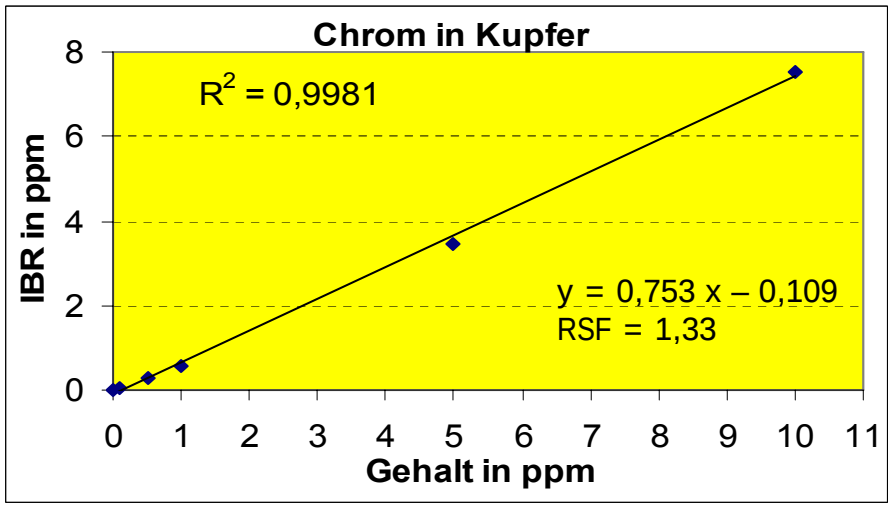
y = 0,841 x – 0,037

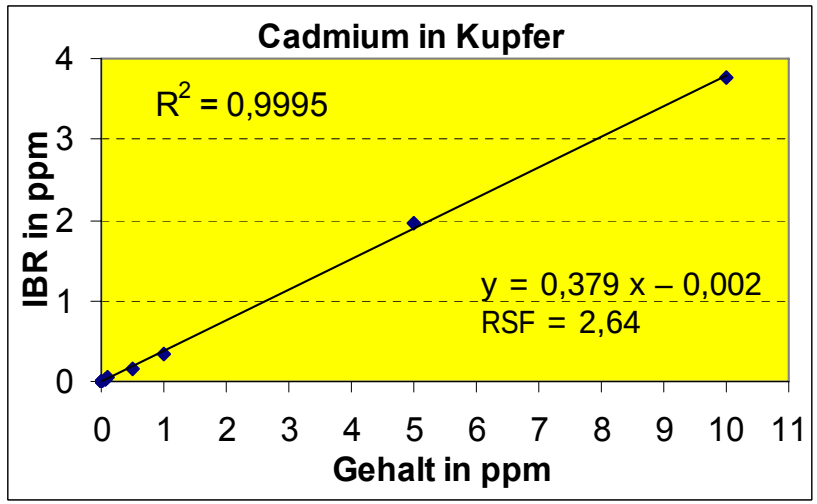
RSF = 1,19

Quantifizierung mittels Kalibration – dotierte Presslinge

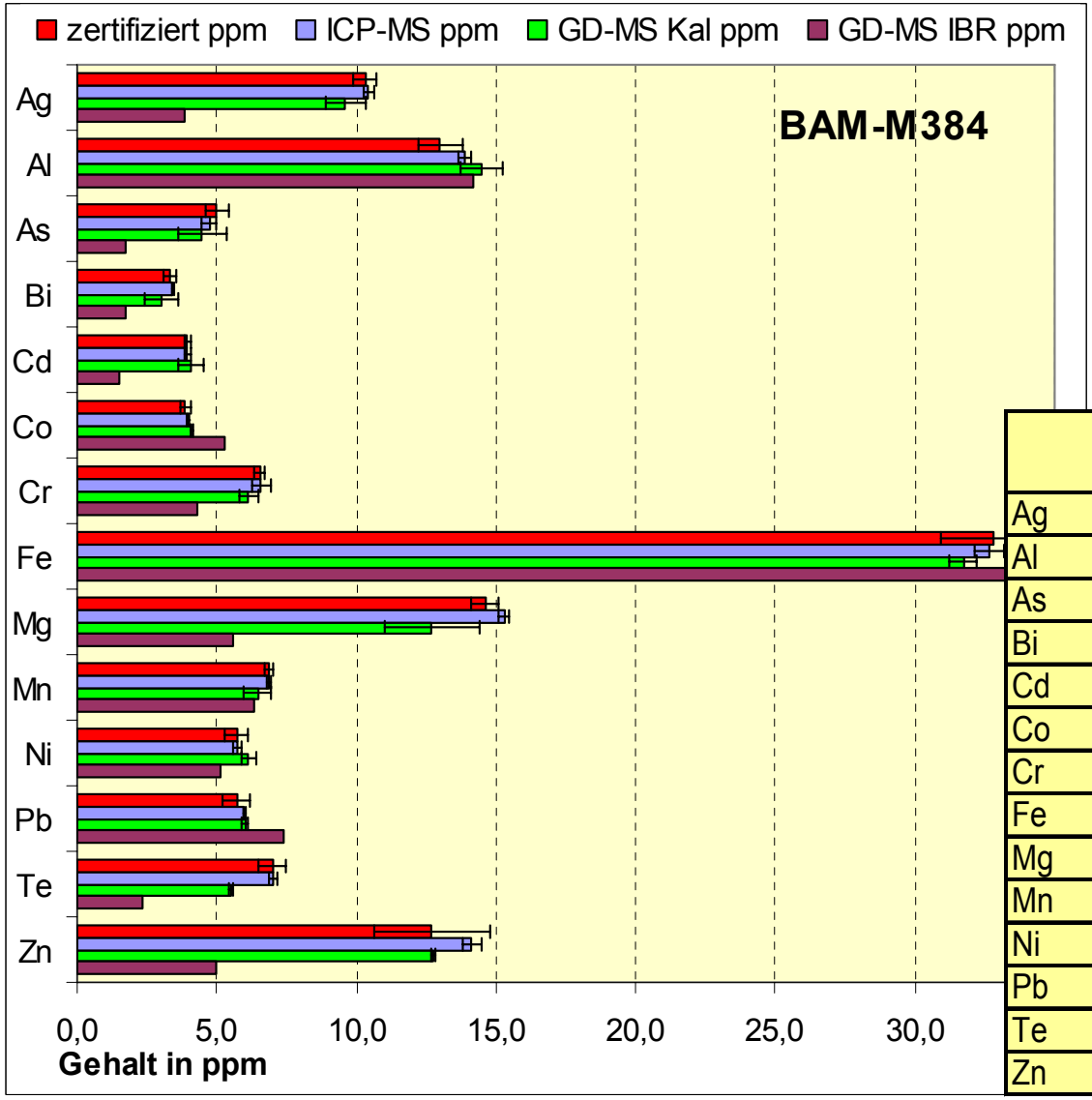






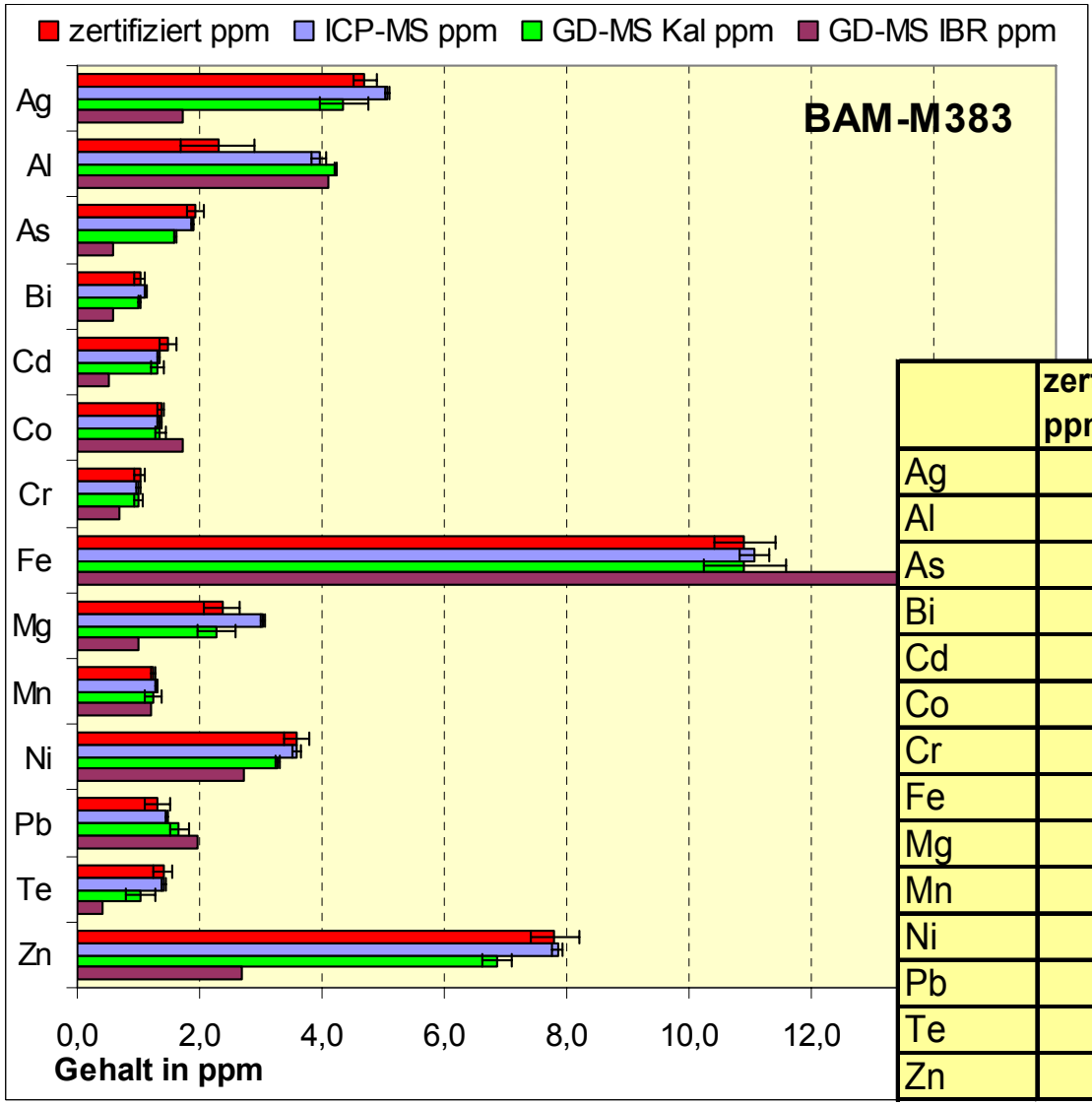


Quantifizierung mittels Kalibration – dotierte Presslinge



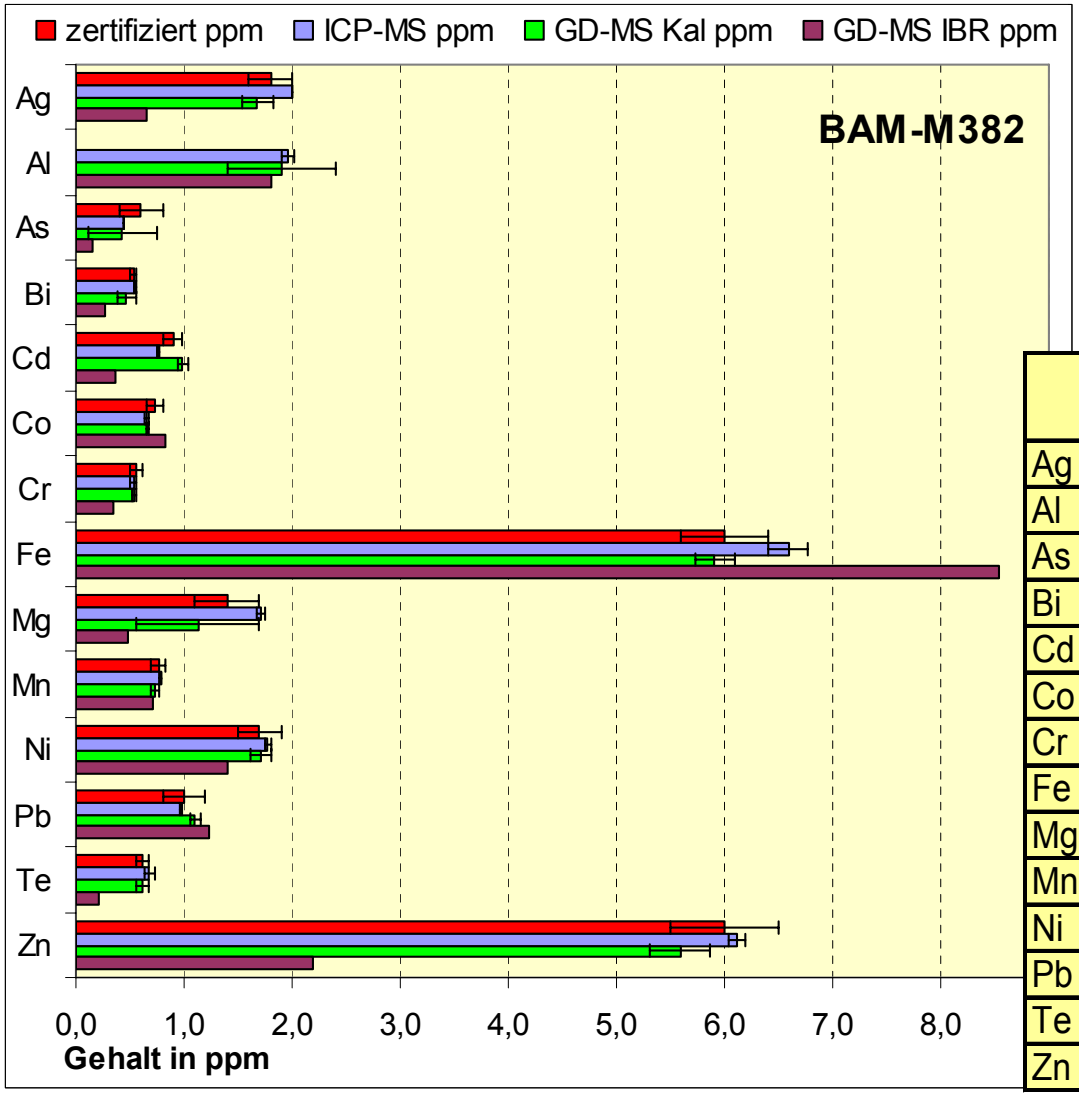
	zertifiziert ppm	ICP-MS ppm	GD-MS Kal ppm	GD-MS IBR ppm
Ag	10,3	10,44	9,59	3,81
Al	13	13,88	14,48	14,16
As	5	4,74	4,46	1,70
Bi	3,34	3,43	3,03	1,74
Cd	3,95	3,95	4,06	1,54
Co	3,88	3,97	4,09	5,30
Cr	6,53	6,58	6,12	4,31
Fe	32,8	32,66	31,73	46,30
Mg	14,6	15,29	12,71	5,60
Mn	6,88	6,88	6,46	6,33
Ni	5,7	5,75	6,14	5,12
Pb	5,7	5,98	6,01	7,37
Te	7	7,02	5,50	2,36
Zn	[12,7]	14,13	12,75	5,01

Quantifizierung mittels Kalibration – dotierte Presslinge



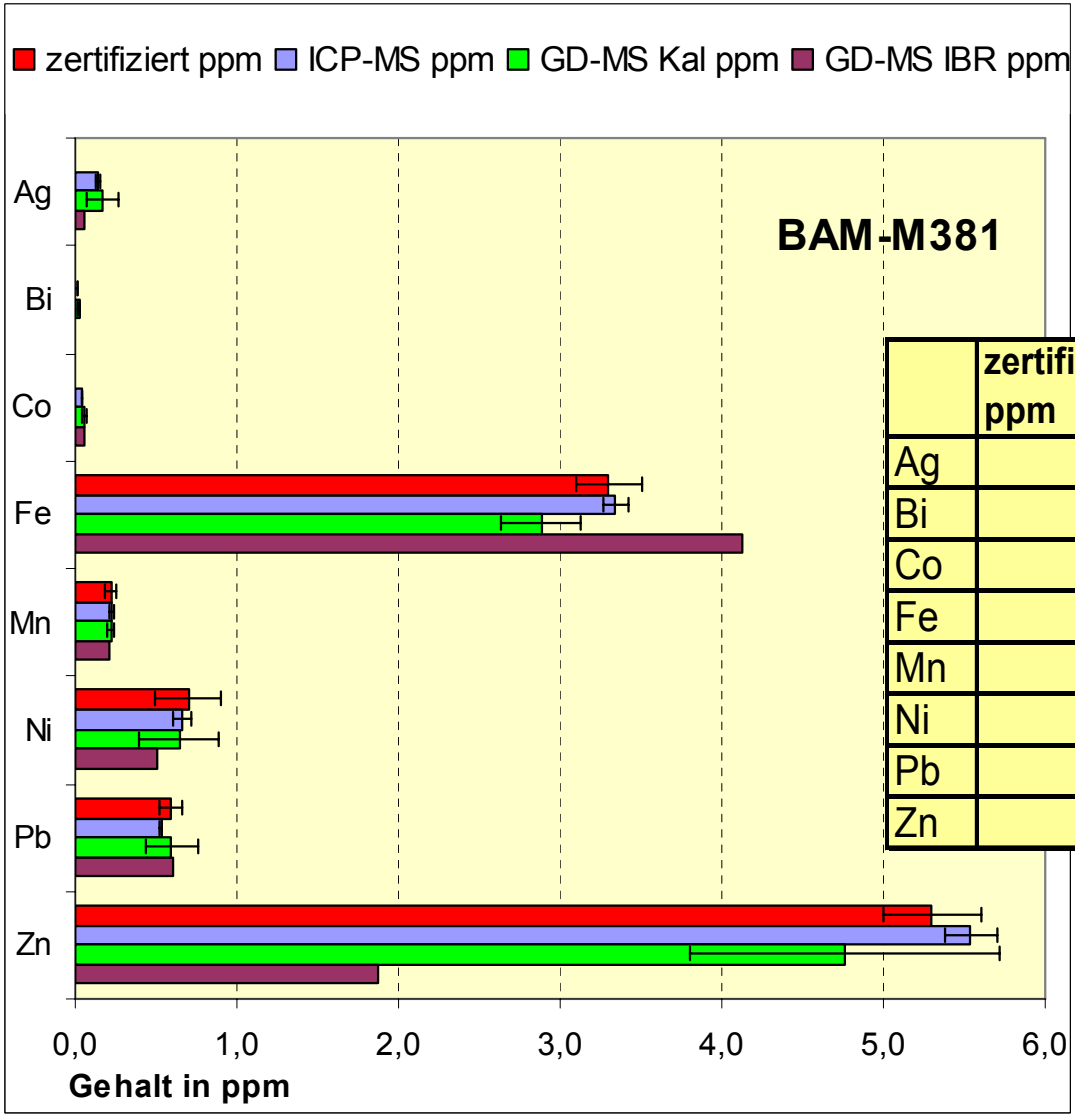
	zertifiziert ppm	ICP-MS ppm	GD-MS Kal ppm	GD-MS IBR ppm
Ag	4,7	5,07	4,35	1,72
Al	[2,3]	3,95	4,23	4,10
As	1,93	1,88	1,60	0,60
Bi	1,02	1,11	1,01	0,58
Cd	1,48	1,33	1,31	0,50
Co	1,37	1,34	1,36	1,72
Cr	1,03	1,00	1,00	0,70
Fe	10,9	11,07	10,91	15,86
Mg	2,37	3,03	2,27	0,99
Mn	1,24	1,30	1,24	1,21
Ni	3,59	3,58	3,28	2,72
Pb	1,31	1,46	1,67	1,96
Te	1,4	1,42	1,04	0,40
Zn	[7,8]	7,86	6,85	2,69

Quantifizierung mittels Kalibration – dotierte Presslinge



	zertifiziert ppm	ICP-MS ppm	GD-MS Kal ppm	GD-MS IBR ppm
Ag	1,8	2,00	1,68	0,66
Al	< 2,5	1,96	1,90	1,81
As	[0,6]	0,44	0,43	0,15
Bi	0,53	0,54	0,47	0,27
Cd	0,9	0,76	0,99	0,37
Co	0,73	0,66	0,66	0,82
Cr	0,56	0,53	0,54	0,35
Fe	6	6,59	5,91	8,54
Mg	[1,4]	1,71	1,13	0,49
Mn	0,76	0,78	0,73	0,71
Ni	1,7	1,77	1,71	1,40
Pb	1	0,97	1,10	1,24
Te	0,61	0,68	0,62	0,21
Zn	6	6,11	5,59	2,20

Quantifizierung mittels Kalibration – dotierte Presslinge



	zertifiziert ppm	ICP-MS ppm	GD-MS Kal ppm	GD-MS IBR ppm
Ag	< 1	0,14	0,163	0,053
Bi	< 0,3	0,02	0,022	0,010
Co	< 0,4	0,04	0,063	0,053
Fe	3,3	3,34	2,884	4,120
Mn	0,22	0,23	0,220	0,206
Ni	0,7	0,66	0,645	0,505
Pb	0,59	0,53	0,598	0,602
Zn	5,3	5,54	4,758	1,871

Ausblick

- zweiter Satz Presslinge mit weiteren Elementen (HCl, HF)
- Kalibration Phosphor – bisher Empfindlichkeit in MR zu gering, Auswertung erst ab 1 ppm möglich
- Dotierung weiterer Matrices (Zn, In)
- Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff