Matrix-unabhängige Kalibrierungen in der Glimmentladungs-Massenspektrometrie (GD-MS)

C. Gonzalez-Gago, P. Smid, T. Hofmann,
V. Hoffmann und C. Venzago

EVONIK
KRAFT FÜR NEUES

Gliederung:

1. Vorstellung der PL Analytik der Evonik Technology & Infrastructure GmbH
2. Motivation und Quantifizierungskonzepte in der GDMS
3. Instrumentierung und Probenmaterial
4. Ergebnisse:
   - Matrix- und GD Parameter-Abhängigkeit der RSF von metallischen Verunreinigungen
   - Matrix- und GD Parameter-Abhängigkeit der StdRSF von metallischen Verunreinigungen
   - Modelle für die Sauerstoff-Kalibrierung
5. Zusammenfassung

Evonik – eines der weltweit führenden Unternehmen der Spezialchemie

AQura analytical solutions → EVONIK INDUSTRIES

Nutrition & Care		Resource Efficiency		Performance Materials		Services Corporate Functions
Consumer Specialties	Health & Nutrition	Inorganic Materials	Coatings & Additves	Performance Polymers	Advanced Intermediates	
personal care hygiene products cleaning agents	amino acids for animal nutrition active ingredients for pharmaceu-ticals industry catalysts	designing of inorganic particles fillers, pigments chlorosilanes, organosilanes	functional polymers special monomers for paints, coatings, adhesives and sealants industries	polymethyl-methacrylate and polyamides	additives for agrochemicals, plastics and paper	Technology & Infrastructure Corporate Innovation Strategy & Management others

Facts and Figures 2016			
Sales	€ 12.7 billion	Workforce:	approx. 34.000
EBITDA	€ 2.2 billion	Locations:	Prodution plants in 28 countries
EBIT	€ 1.2 billion	Activities:	all over the world

EVONIK KRAFT FÜR NEUES

Product Line Analytik der Evonik Technology & Infrastructure GmbH

Kennzahlen

2015 Start der PL Analytik

- Analytik Darmstadt
- AQura GmbH

Umsatz (2016): 43,1 Mio €

- Analytik: 39,1 Mio €
- Laborservice: 4,0 Mio €

Mitarbeiter: ~280

- davon ca. 40 hochspezialisiert mit fundiertem wissenschaftlichem Background

Zulassungen / Zertifizierungen

- DIN EN ISO 17025
- ISO 9001
- ISO 14001
- GLP
- cGMP
- FDA *

Standorte

- Darmstadt
- Hanau
- Marl
- Shanghai

* Amerikanische Gesundheitsbehörde

EVONIK KRAFT FÜR NEUES

Unser Leistungsangebot

Oberflächen-analytik

Chromatographie

Physikalische Kennzahlen

Molekül-spektroskopie

Was wir Ihnen bieten:

→ kompetente Beratung

→ Gebündeltes Analytik Know-how

→ Entwicklung neuer Analysenmethoden

→ kompetenter und wirtschaftlicher Einsatz modernster Analysentechniken

→ Spezialitäten in den jeweiligen Fachgebieten

Anorganische Analytik

Organische Analytik

Massen-spektrometrie

Sicherheitstechnische Prüfungen

Gas- und Gefahrstoff-analytik

Röntgen/Elementar-analytik

EVONIK KRAFT FÜR NEUES

Fachgebiet Anorganische Festkörperanalytik

Fachgebiet Anorganische Festkörperanalytik bei PL Analytik ist im Kompetenz-Cluster Anorganische Analytik am Standort Hanau eingegliedert

EVONIK
KRAFT FÜR NEUES

Fachgebiet Anorganische Festkörperanalytik

Analysentechniken der Anorganischen Festkörperanalytik:

- **Elementzusammensetzung / Gehaltbestimmung**:
  - C & S sowie H, N und O mittelsTrägergasheißextraktion / Verbrennungsanalyse
  - Röntgenfluoreszenzanalyse
  - Glimmentladung-Massenspektrometrie
- **Charakterisierung der kristallinen Materialien**
  - Röntgenpulverdiffraktometrie

EVONIK
KRAFT FÜR NEUES

Fachgebiet Anorganische Festkörperanalytik

GD-MS Labor:

- ELEMENT GD (Thermo Fisher Scientific)
- VG 9000 (VG Elemental)
- Bulk- sowie Tiefenprofilanalyse
- Analyse von elektrischleitenden sowie nicht leitenden Materialien

In 2016 feierte das GDMS-Labor sein 25-jähriges Bestehen

EVONIK
KRAFT FÜR NEUES

Gliederung:

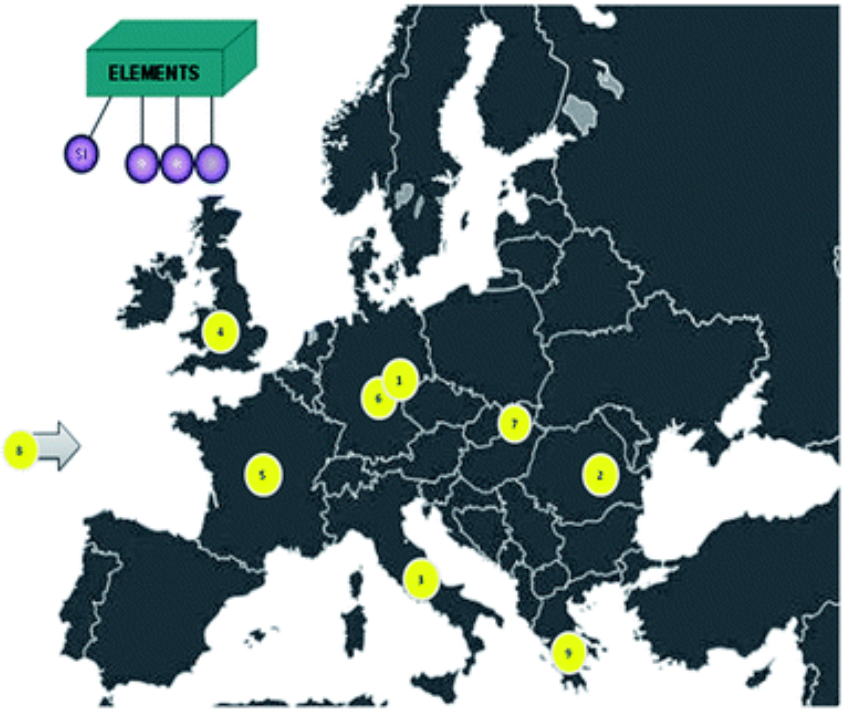
1. Vorstellung der PL Analytik der Evonik Technology & Infrastructure GmbH
2. Motivation und Quantifizierungskonzepte in der GDMS
3. Instrumentierung und Probenmaterial
4. Ergebnisse:
   - Matrix- und GD Parameter-Abhängigkeit der RSF von metallischen Verunreinigungen
   - Matrix- und GD Parameter-Abhängigkeit der StdRSF von metallischen Verunreinigungen
   - Modelle für die Sauerstoff-Kalibrierung
5. Zusammenfassung

EVONIK
KRAFT FÜR NEUES

Motivation

SIB09 - Primary Standards for Challenging Elements

REG2 in WP1: Non-metallic impurities and GD



Motivation

- Die GDMS ist eine schnelle und sehr empfindliche Multielement-Bestimmungsmethode (von Li bis U) für die direkte Analyse an Festkörpern und deren Verunreinigungen im Spuren- und Ultraspuren-Bereich mit einem Nachweisvermögen von ng/g bis 100 % ohne aufwendige nasschemische Laborverfahren

- Um diese Analysentechnik zur Charakterisierung von Primär-Standards zu verwenden, müssen die analytischen Kennzahlen wie Messunsicherheit und Robustheit dieser Technik verbessert werden, **insbesondere für die Fast-flow GD Quellen-Instrumente**

- Abhängigkeiten von Matrix- und Plasmaparametern müssen erforscht und die Anwendung von alternativen Quantifizierungsmodellen untersucht werden
  - Metallische Verunreinigungen
  - Nicht-metallische Elemente

EVONIK
KRAFT FÜR NEUES

Quantifizierung in der GDMS

$$\frac{c_X}{c_Y} = RSF_{X/Y}\frac{I_X}{I_Y}$$

Y=Matrix

$$RSF_{X/M} = \frac{\frac{c_X}{I_X}}{\frac{c_M}{I_M}} = \frac{I_M}{I_X}c_X$$

Matrix-spezifische RSFs
Matrix-spezifische Kalibrierung

Y=IS=Fe & RMs / CRMs mit verschiedenen Matrizes bezogen auf Fe

$$StdRSF_X = \frac{\frac{c_X}{I_X}}{\frac{c_{Fe}}{I_{Fe}}} = \frac{RSF_{X/M}}{RSF_{Fe/M}}$$

Matrix-unabhängige StdRSFs
Matrix-unabhängige Kalibrierung

EVONIK
KRAFT FÜR NEUES

Ziel dieser Arbeit

Matrix-spezifische RSFs
Matrix-spezifische Kalibrierung

$$RSF_{X/M} = \frac{I_M}{I_X} c_X$$

Matrix-unabhängige RSFs
Matrix-unabhängige Kalibrierung

$$StdRSF_X = \frac{RSF_{X/M}}{RSF_{Fe/M}} = \frac{I_{Fe}}{I_X} \frac{c_X}{c_{Fe}}$$

Um die Ergebnisunsicherheit zu verringern, ist es notwendig das Verständnis über den Effekt der beteiligten Parameter zu steigern:

- ***Untersuchung der Abhängigkeit von der Matrix***
- ***Untersuchung der Abhängigkeit von den Plasmaparametern***

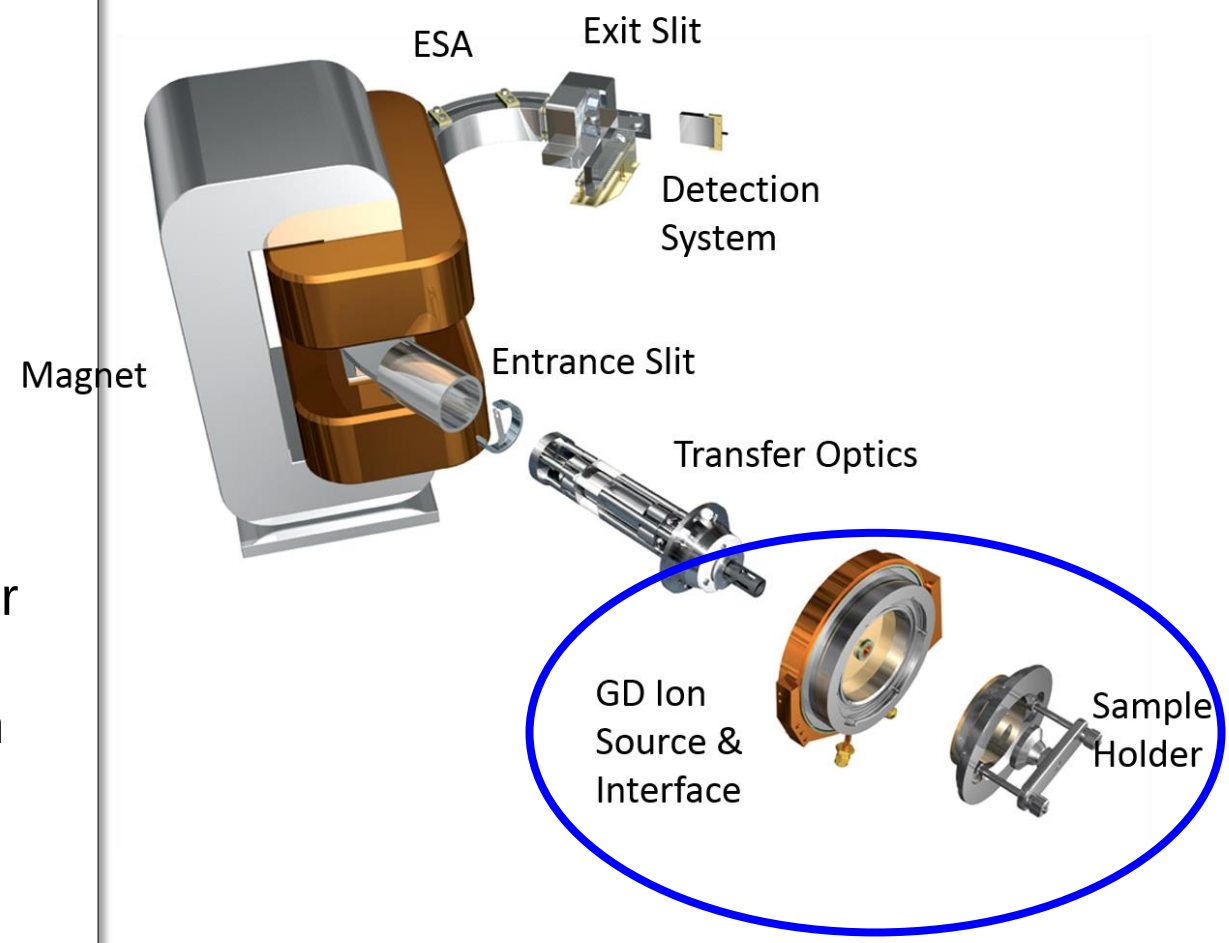
Matrix-unabhängiges Quantifizierungskonzept in der GDMS

EVONIK
KRAFT FÜR NEUES

Instrumentierung: ELEMENT GD (Thermo)

ELEMENT GD
Fast-flow Quelle

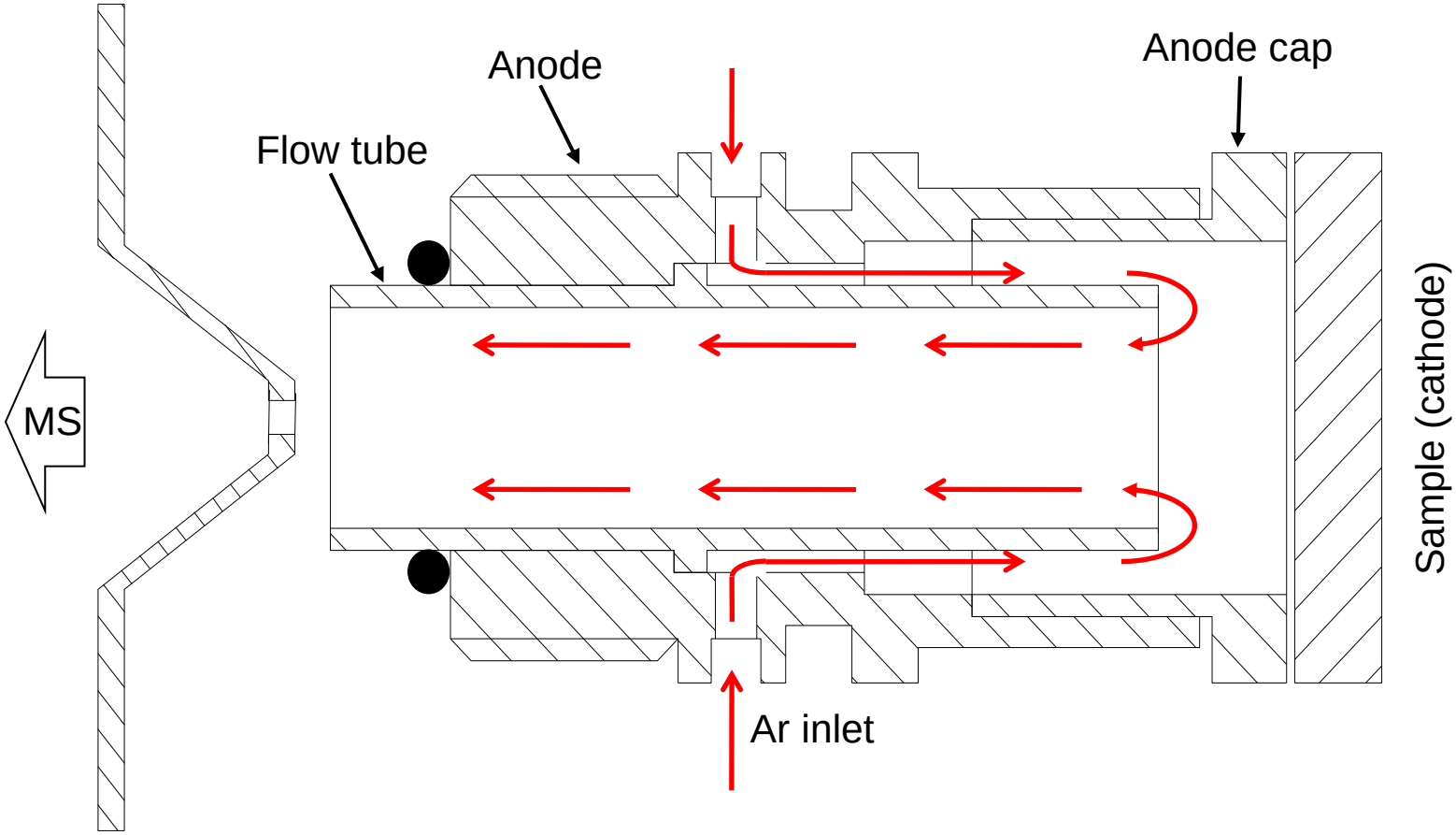
- Medium Vacuum Chamber
- Peltier Cooling
- Gasfluss: 300–500 ml/min
- Stromstärke: 30–80 mA
- Plasma-Gas: Argon 5.0



EVONIK KRAFT FÜR NEUES

Instrumentierung: ELEMENT GD (Thermo)

Element GD Fast-flow Quelle



EVONIK
KRAFT FÜR NEUES

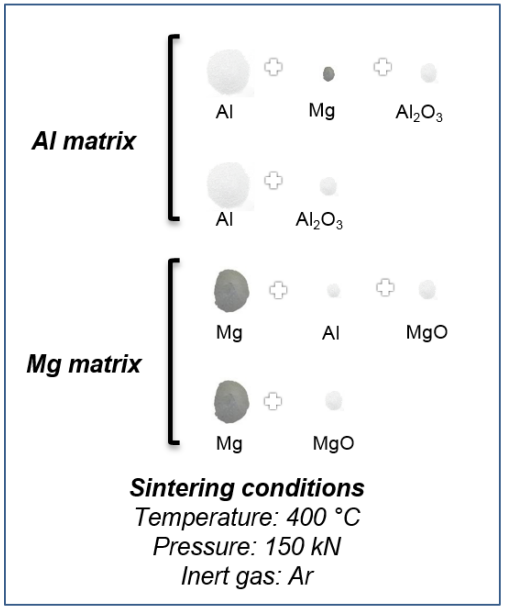
Proben und Experiment-Parameter

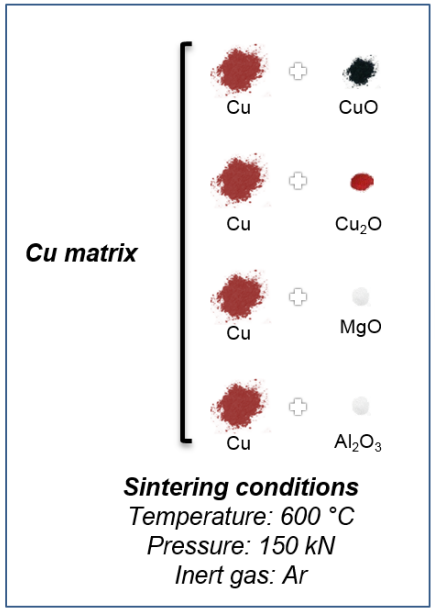
Kalibrierungs-Proben für metallische Verunreinigungen:

- ❖ Al-, Cu- und Zn-Matrizes
- ❖ Elemente im Bereich ~1-100 µg/g

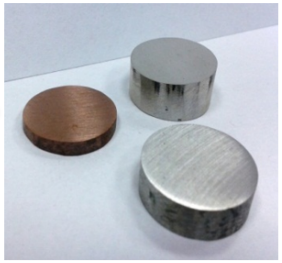
Kalibrierungs-Proben für die Sauerstoff-Kalibrierung:

- ❖ Al-, Cu- and Mg-Matrizes als gesinterte Proben
- ❖ Sauerstoff-Konzentration ~ 1-10 wt%





Sintered Samples (20 mm Ø)



EVONIK KRAFT FÜR NEUES

Proben und Experiment-Parameter

Angewandte Experiment-Parameter

	Fluss (sccm)	Stromstärke (mA)			
Al-Matrix	320	50	60	70	80
	360	50	-	-	-
	400	50	-	-	-
Cu-Matrix	320	50	60	-	-
	360	50	-	-	-
	400	50	-	-	-
Zn-Matrix	320	50	-	-	-
	360	50	-	-	-
	400	50	-	-	-
Mg-Matrix	320	-	60	-	-

Zwei Instrumente für Vergleichsmessungen
ELEMENT GD an der **BAM** und bei **Evonik Technology & Infrastructure GmbH**

EVONIK
KRAFT FÜR NEUES

Ergebnisse

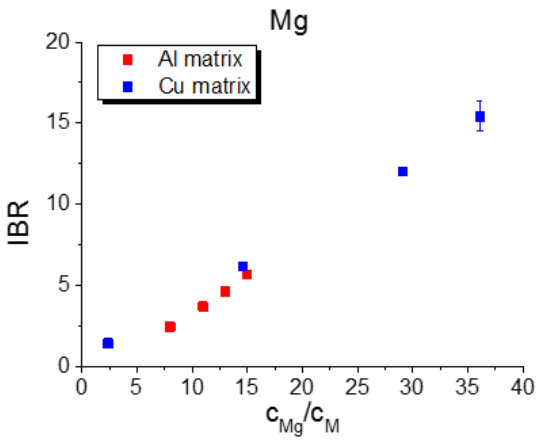
1. **Matrix- und GD Parameter-Abhängigkeit der RSFs von metallischen Verunreinigungen**
2. **Matrix- und GD Parameter-Abhängigkeit der StdRSFs von metallischen Verunreinigungen**
3. **Modelle für die Sauerstoff-Kalibrierung**

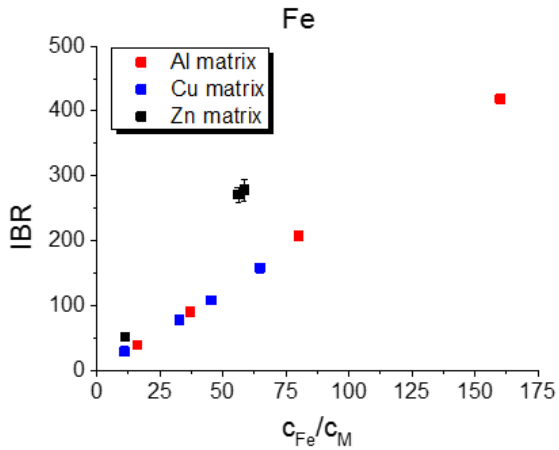
EVONIK
KRAFT FÜR NEUES

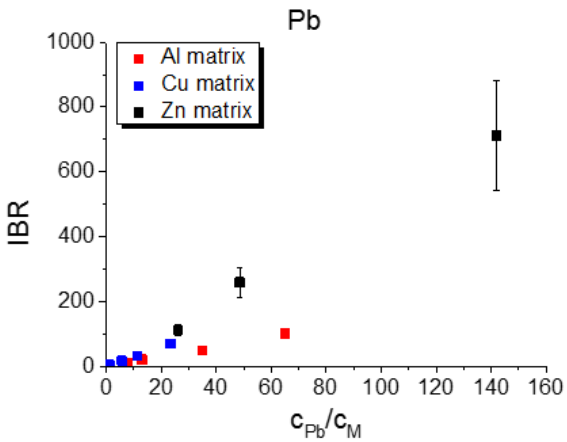
Effekt der Matrix und der GD-Parameter auf den RSF

$$\frac{I_X}{I_M} = \frac{1}{RSF_{X/M}} c_X$$

320 sccm, 50 mA



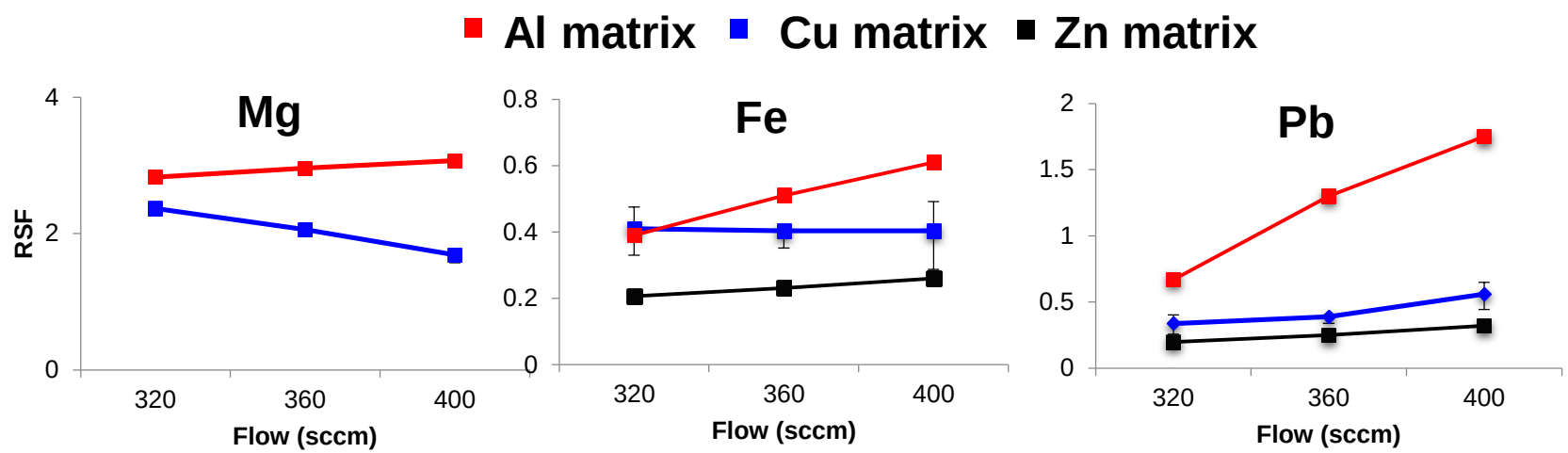




	Mg (Al matrix)	**Mg** (Cu matrix)	**Fe** (Al matrix)	**Fe** (Cu matrix)	**Fe** (Zn matrix)	**Pb** (Al matrix)	**Pb** (Cu matrix)	**Pb** (Zn matrix)
Slope	0.35±0.01	0.42±0.01	2.60±0.02	2.41±0.02	4.78±0.03	1.5±0.04	2.93±0.02	5.02±0.11
R^2	0.996	0.999	0.999	0.999	0.999	0.997	0.999	0.998

EVONIK KRAFT FÜR NEUES

Effekt der Matrix und der GD-Parameter auf den RSF



$$RSF_{X/M} = \frac{I_M}{I_X} c_X$$

- **M(Analyt) < M(Matrix)** → **I_x/I_M** ↑ wenn **Gasfluss** ↑
- **M(Analyt) ≈ M(Matrix)** → **I_x/I_M** fast keine Änderung
- **M(Analyt) > M(Matrix)** → **I_x/I_M** ↓ wenn **Gasfluss** ↑

EVONIK KRAFT FÜR NEUES

Ergebnisse

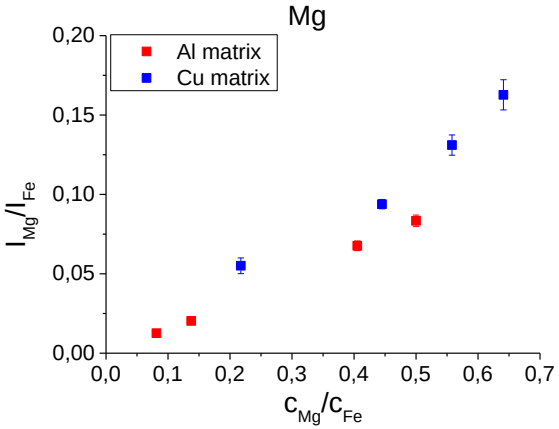
1. **Matrix- und GD Parameter-Abhängigkeit der RSFs von metallischen Verunreinigungen**
2. **Matrix- und GD Parameter-Abhängigkeit der StdRSFs von metallischen Verunreinigungen**
3. **Modelle für die Sauerstoff-Kalibrierung**

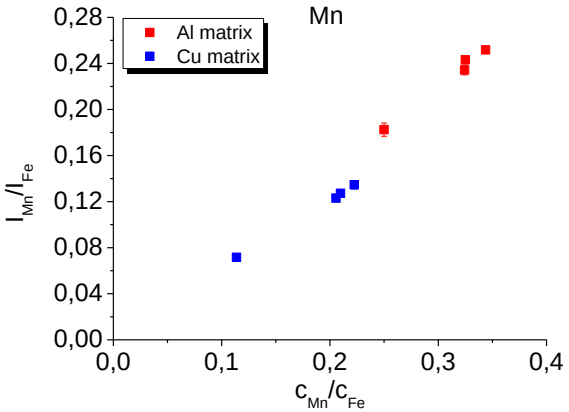
EVONIK
KRAFT FÜR NEUES

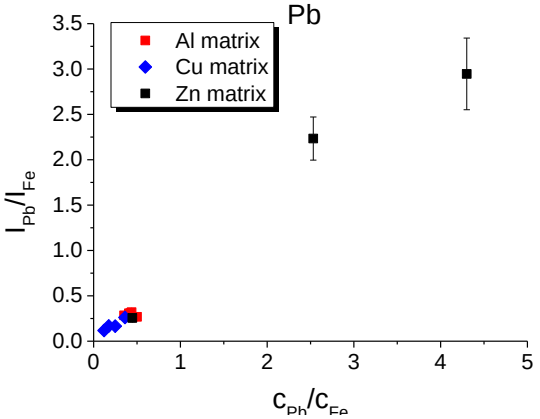
Effekt der Matrix und der GD-Parameter auf den StdRSF

$$\frac{I_X}{I_{Fe}} = \frac{1}{StdRSF_X} \frac{c_X}{c_{Fe}}$$

320 sccm, 50 mA





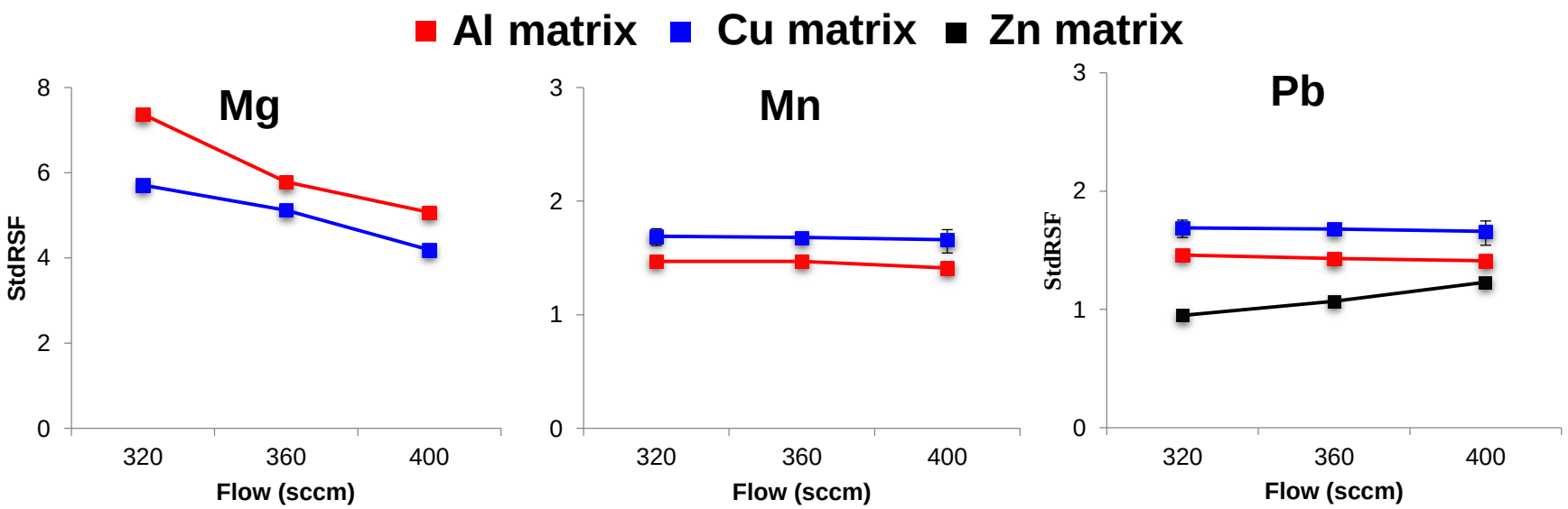


	Mg (Al matrix)	**Mg** (Cu matrix)	**Mn** (Al matrix)	**Mn** (Cu matrix)	**Pb** (Al matrix)	**Pb** (Cu matrix)	**Pb** (Zn matrix)
Slope	0.15±0.01	0.24±0.01	0.73±0.01	0.60±0.01	0.64±0.04	0.75±0.03	0.73±0.04
R^2	0.990	0.996	0.999	0.999	0.980	0.997	0.997

EVONIK KRAFT FÜR NEUES

Effekt der Matrix und der GD-Parameter auf den StdRSF

$$StdRSF_X = \frac{I_{Fe}}{I_X} \frac{c_X}{c_{Fe}}$$



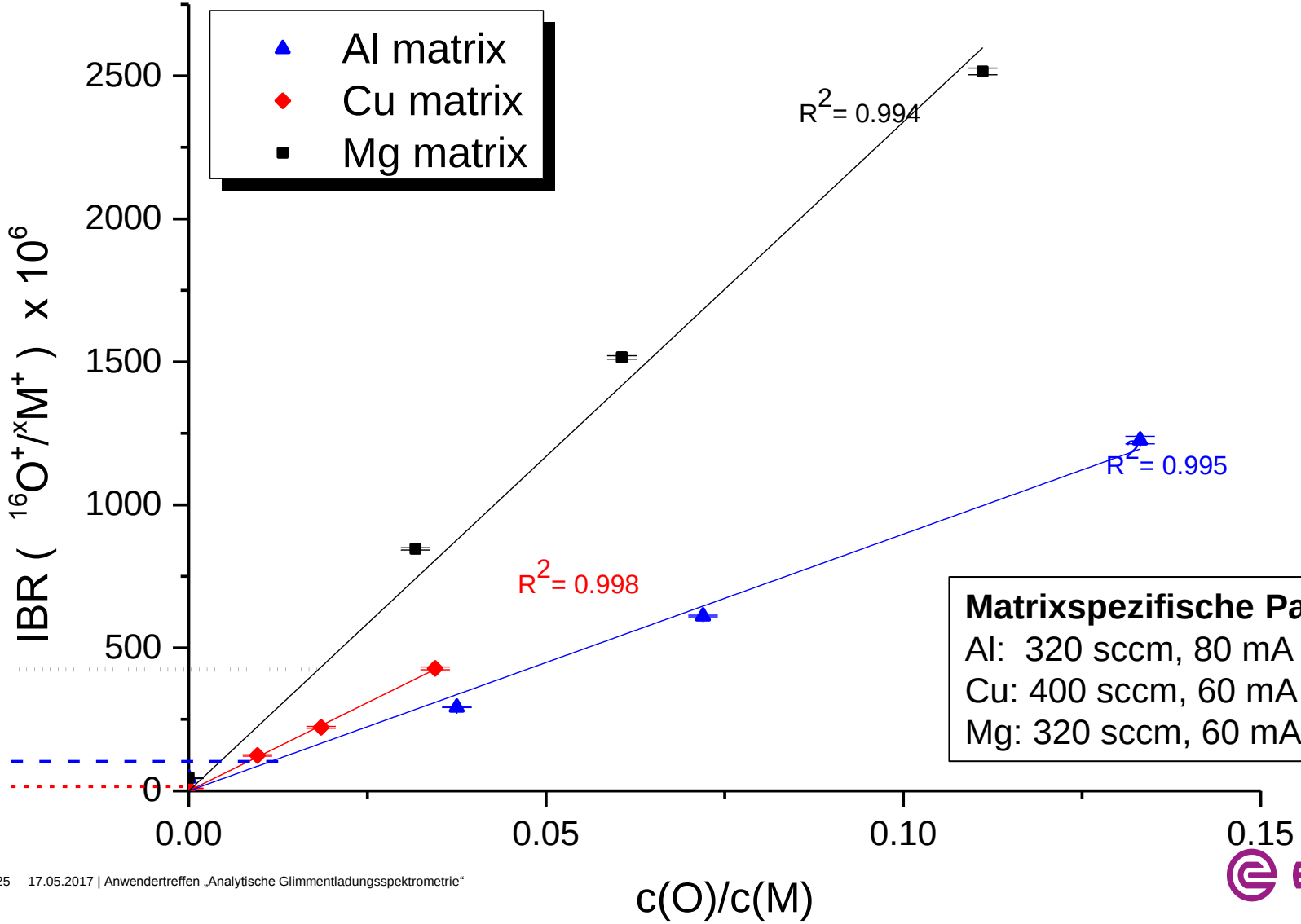
EVONIK KRAFT FÜR NEUES

Ergebnisse

1. Matrix- und GD Parameter-Abhängigkeit der RSFs von metallischen Verunreinigungen
2. **Matrix- und GD Parameter-Abhängigkeit der StdRSFs von metallischen Verunreinigungen**
3. Modelle für die Sauerstoff-Kalibrierung

EVONIK
KRAFT FÜR NEUES

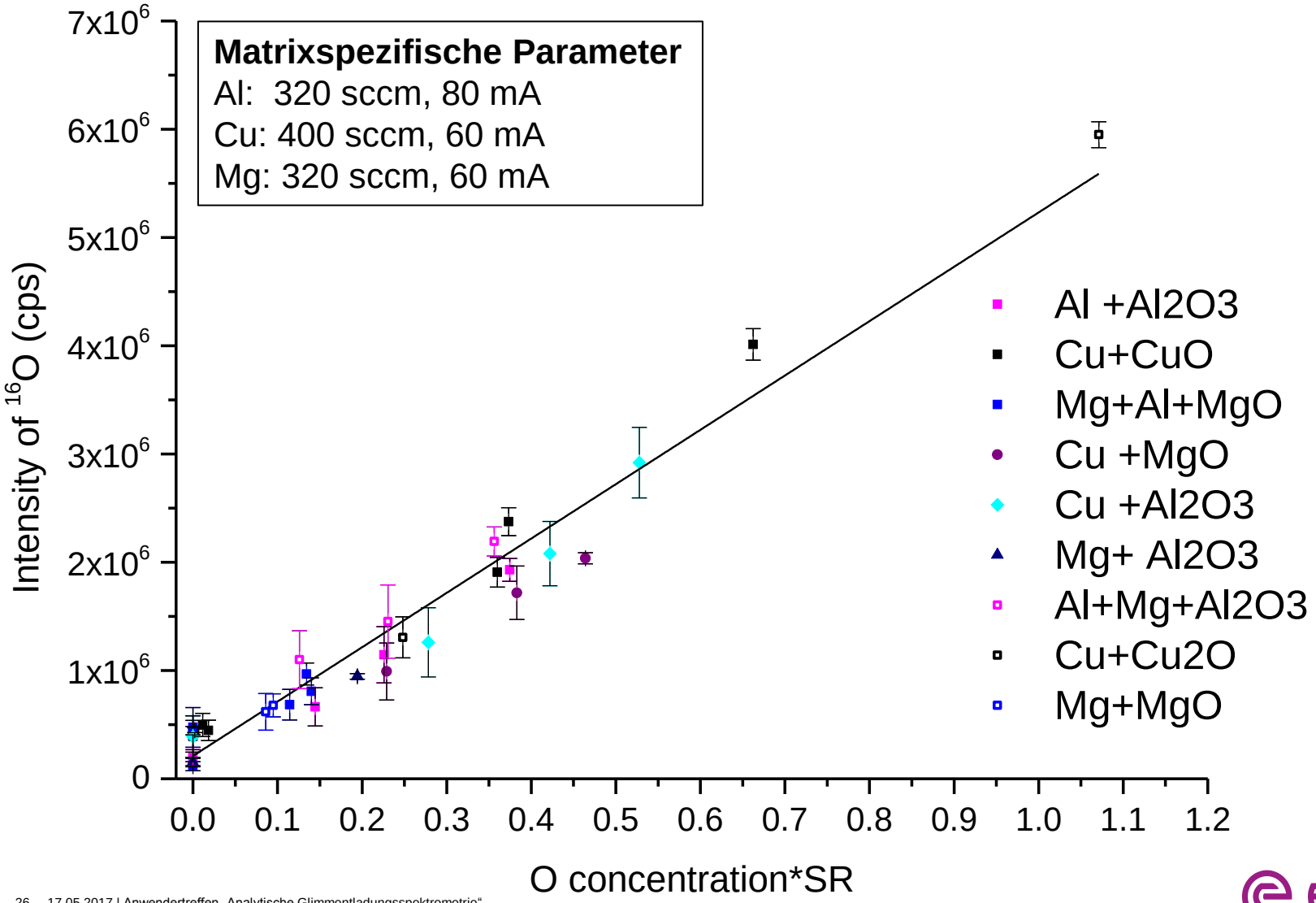
Matrixspezifische Kalibrierung für Sauerstoff



Matrixspezifische Parameter
Al: 320 sccm, 80 mA
Cu: 400 sccm, 60 mA
Mg: 320 sccm, 60 mA

EVONIK KRAFT FÜR NEUES

Modell für matrixspezifische Kalibrierung



EVONIK
KRAFT FÜR NEUES

Zusammenfassung

- Matrix-spezifische RSFs variieren mit den Plasmakonditionen, besonders mit dem Gasfluss ⇒ Massen-Diskriminierung in der GD Quelle
- Für eine genaue quantitative Analyse mit matrix-spezifischen RSFs ist es notwendig die gleichen Plasmabedingungen zu verwenden, die während der RSF-Bestimmung angewandt wurden
- StdRSFs sind ebenfalls von den Plasmabedingungen abhängig und deshalb ist es zweckmäßig die Standardkonditionen zu verwenden, die während der StdRSF-Bestimmung eingesetzt wurden
- Die Matrix-Abhängigkeit von StdRSFs ist geringer; bei Anwendung von geeigneten Bedingungen kann sie annährend beseitigt werden
- Matrix-abhängige Kalibrierung von Sauerstoff kann durch die Anwendung der absoluten Intensitäten erreicht werden

EVONIK
KRAFT FÜR NEUES

Danksagung

- Diese Arbeit wurde im Rahmen des EMRP-Projektes SIB09 ELEMENTS durchgeführt. Das EMRP-Projekt wurde durch teilnehmende EURAMET-Länder sowie durch die Europäische Union gefördert
- Silke Richter und Jens Pfeifer für die Möglichkeit Vergleichsmessungen an der BAM in Berlin durchzuführen
- Gabriele Bischoff und Sonja Bauer vom GDMS-Labor bei Evonik Technology & Infrastructure GmbH

EURAMET
European Association of National Metrology Institutes

BAM
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

IFW
Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden

EVONIK
KRAFT FÜR NEUES

EVONIK

KRAFT FÜR NEUES