



Herausforderung

Interferenzfreie Bestimmung von Seltenen Erden im Spuren- und Ultraspurenbereich in geologischen Materialien

Lösung

High-Resolution Array ICP-OES am PlasmaQuant 9100 Elite zur Auflösung spektraler Interferenzen und hochempfindliche ICP-MS am PlasmaQuant MS Elite mit einem Verfahren ohne mathematische Korrektur polyatomarer Interferenzen

Analyse von Seltenen Erden mit ICP-OES und ICP-MS – Potenziale und Grenzen

Einleitung

Anders als die Bezeichnung vermuten lässt, machen Elemente der Seltenen Erden (Rare Earth Elements, REEs) einen nicht unerheblichen Teil der Erdkruste aus, wo sie in verschiedenen Mineralien vorkommen. In den letzten Jahren ist die Nachfrage nach REEs in den Bereichen Unterhaltungselektronik, Katalyse, optische Displays, Hochleistungsmagnete, Batterien, Luft- und Raumfahrtindustrie, sowie medizinische Anwendungen gestiegen. Daher werden zuverlässige Spurenanalyseverfahren für die Bewertung potenzieller Abbaustätten, für Prozesssteuerungslösungen – vorwiegend hinsichtlich Oxiden der Seltenen Erden (Rare Earth Oxides, REOs) – und für die Qualitätskontrolle bei hochreinen REEs benötigt. Darüber hinaus besteht für die Geowissenschaften ein großes Interesse an der Spuren- und Ultraspurenbestimmung dieser Elemente in Geologie, Geochemie und Mineralogie. Die Quantifizierung von REEs in geologischen Materialien

durch optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES) ist eine der anspruchsvollsten analytischen Routinen. Der hohe Matrixgehalt der aufgeschlossenen Proben, die oft große Mengen an z.B. Aluminiumoxid und Siliziumdioxid, Schwefel und refraktären Metallen enthalten, erfordert eine hervorragende Plasmastabilität. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn Spuren von REEs nachzuweisen sind und eine Probenverdünnung vermieden werden muss. Nachteilige REO-Bildung im Plasmaschweif und starke spektrale Interferenzen aufgrund der großen Zahl der Emissionslinien wirken sich negativ auf die Nachweisbarkeit von REEs durch ICP-MS (Massenspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma) oder ICP-OES aus. Das High-Resolution Array ICP-OES PlasmaQuant 9100 Elite ist in der Lage, diese Hürden zu überwinden. Mit seinem schnell-sequentiellen Echelle-Doppelmonochromator und

seiner vielseitigen CCD-Detektion verdoppelt es die spektrale Auflösung fast und halbiert dabei die gesamte Analysezeit im Vergleich zu derzeit verfügbaren ICP-OES-Geräten mit PMT-Detektion, die ausschließlich für die REE-Analyse verwendet werden.

ICP-MS ist eine beliebte Analysemethode zur Bestimmung von REEs mit Anwendungen, die von Rohmaterialien wie Böden, Gesteinen und Erzen bis hin zu Verunreinigungen in hochraffinierten Seltenerdprodukten reichen. Die Methode bietet einen schnellen Multielement-REE-Nachweis bei Konzentrationen bis in den parts-per-quadrillion- (ppq)-Bereich. Zu den Herausforderungen, mit denen Wissenschaftler bei der REE-Messung häufig konfrontiert

sind, gehört jedoch das Auftreten von polyatomaren und isobaren Interferenzen, die durch Quadrupol-ICP-MS nicht aufgelöst werden. Kollisionsgase können eingesetzt werden, um diese Interferenzen zu beseitigen.

Mit seiner integrierten Kollisions-Reaktions-Zelle bietet das PlasmaQuant MS Elite eine effektive Lösung für solche Anforderungen. Darüber hinaus kann auch die Probenvorbereitung analytische Einschränkungen mit sich bringen. Sie muss daher gut geplant werden, damit präzise analytische Daten gewonnen werden.

Material und Methoden

Für die Quantifizierung von REEs ist es wichtig, dass ein vollständiger Aufschluss der Probe erreicht wird, denn unlösliche Rückstände führen zu einem Minderbefund dieser Elemente. Bei der Verwendung von Säuregemischen, die Flußsäure (HF) enthalten, können unlösliche Fluoride von REEs im Präzipitat verbleiben. Refraktäre Mineralien wie Zirkon, Turmalin, Chromit, Rutil, Granat, Spinell und Korund werden durch Säureangriff nicht vollständig aufgeschlossen. Schmelzaufschlüsse mit Lithium-Meta- und Tetraborat ermöglicht eine vollständige Zersetzung von Silikatphasen und Begleitmineralien. Das Ergebnis ist jedoch ein höherer Gesamtgehalt an gelösten Feststoffen (Total Dissolved Solids, TDS). Da die ICP-MS typischerweise auf eine TDS-Massenkonzentration von weniger als 0,3 % beschränkt ist, erfordert ein vorheriger Schmelzaufschluss oftmals eine zusätzliche Verdünnung der Probe vor der Analyse. Für verschiedene Arten geologischer Matrices ist Sintern mit Na_2O_2 ein sehr attraktives analytisches Aufschlussverfahren, da es eine effektive und schnelle Zersetzung von Mineralien ermöglicht und der entstehende Sinterrückstand leicht aufzulösen ist. Darüber hinaus werden keine hohen Konzentrationen anderer Elemente (z.B. Li, B) zugeführt, die sich auf zukünftige Analysen auswirken können^[1].

Daher untersuchte diese Studie einen Sinteraufschluss in Gegenwart von Na_2O_2 . 100 mg, der fein gemahlene Probe (200-Mesh-Sieb, Maschenweite ca. 0,074 mm) wurden mit 600 mg Na_2O_2 vermischt und in mit Aluminiumblech ausgekleideten Porzellantiegeln ($30 \times 30 \text{ mm}^2$) in einem Carbolite-Muffelofen (CWF 1200) bei $480 \pm 10 \text{ °C}$ für 30 Minuten gesintert. Nach dem Abkühlen wurde der Sinterrückstand quantitativ mit deionisiertem Wasser in ein 50 ml Polypropylenröhrchen überführt. Als die Reaktion

abgeschlossen war, wurden drei Tropfen konzentrierte Salzsäure (HCl) und 2 ml konzentrierte Salpetersäure (HNO_3) hinzugefügt. Im Anschluss wurde auf 50 ml mit Reinstwasser aufgefüllt und alle Feststoffe mittels Vortex-Rührer in Lösung gebracht.

Die Analyse mit der ICP-OES erfolgte in unverdünnten Proben während bei der ICP-MS eine zehnfache Verdünnung der Proben mit 1 % (v/v) HNO_3 erfolgte.

Proben und Reagenzien

- Referenzmaterial GBW 7103
- Deionisiertes Wasser ($> 18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$, Millipore MilliQ)
- Salpetersäure Supra-Qualität 69 % (ROTIPURAN Supra)
- Natriumperoxid (Na_2O_2) fein pulverisiert, Reagenzienqualität, 97 % (SIGMA-ALDRICH)

Kalibration

Für die Analyse mittels ICP-OES wurden Kalibrierlösungen in einer matrixangepassten Lösung (12 g/l Na_2O_2 in 1 % (v/v) HNO_3) hergestellt. Die Konzentrationen der Kalibrierstandards lagen für alle analysierten Elemente zwischen 0,1 und 1 mg/l.

Für die ICP-MS-Messungen wurden Kalibrierlösungen aus hochreinen, Ein- und Mehrelemente-Lösungen (SIGMA-ALDRICH) in 1 % (v/v) HNO_3 + 1,2 g/l Na_2O_2 hergestellt. Die Kalibrierstandards deckten den Konzentrationsbereich von 0,25 bis 25 $\mu\text{g/l}$ für La, von 0,5 bis 50 $\mu\text{g/l}$ für Ce und Nd sowie von 0,05 bis 5 $\mu\text{g/l}$ für Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Tm, Yb und Lu ab.

Geräteparameter

Am ICP-OES-System wurde ein HF-Kit für die Probenzuführung verwendet. Tabellen 1 und 2 zeigen die Systemkonfigurationen für ICP-OES bzw. ICP-MS.

Tabelle 1: Konfiguration des PlasmaQuant 9100 Elite, mit HF-Kit

Parameter	Einstellungen
Plasmagasstrom	15,0 l/min
Hilfsgasstrom	1,0 l/min
Zerstäubergasstrom	0,5 l/min
Zerstäuber	Parallelpfadzerstäuber, PFA, 1,0 l/min
Sprühkammer	PTFE-Zyklon, 50 ml
Injektor	Aluminiumoxid, Innendurchmesser 2 mm
Äußeres Rohr/Inneres Rohr	SiAlON/Aluminiumoxid
Pumpschlauch	PVC
Pumprate	1 ml/min
Spül-/Verzögerungszeit	60 sec
Integrationszeit	3 s (3 Replikate)
Beobachtung	axial

Tabelle 2: Konfiguration des PlasmaQuant MS Elite

Parameter	Einstellungen
Plasmagasstrom	9,0 l/min
Hilfsgasstrom	1,35 l/min
Zerstäubergasstrom	0,97 l/min
iCRC-Einstellungen	Kein-Gas-Betrieb, Gas-Betrieb mit Helium
Plasma HF-Leistung	1.300 W
Verweilzeit (dwell time)	30 ms
Scans pro Replikat	10
Aufnahmemodus	Peak Hopping, (1 pt/Peak)
Anzahl Replikate	5
Pumprate / Schlauch	8 U/min - schwarz/schwarz PVC
Verzögerungszeit	30 s
Stabilisierungszeit	20 s
Ionenoptik	Autooptimiert für höchste Empfindlichkeit

Ergebnisse und Diskussion

In der ICP-MS wird die Bildung von polyatomaren Spezies wie MO^+ und MOH^+ 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. So hat beispielsweise Cer eine hohe Affinität zu Sauerstoff, wobei Oxidwerte von weniger als 2 % unter optimierten Instrumentenbedingungen typisch sind. Oxidinterferenzen können durch die Injektion eines Heliumgases in das iCRC-Interferenzmanagementsystem auf ein vernachlässigbares Maß reduziert werden (Bild 1). So wurden die Referenzmaterialien mittels ICP-MS und Helium als Kollisionsgas im iCRC untersucht. Es wurden keine Korrekturen für polyatomare Oxid- und Hydroxidinterferenzen vorgenommen, wohingegen isobare Interferenzen berücksichtigt wurden.

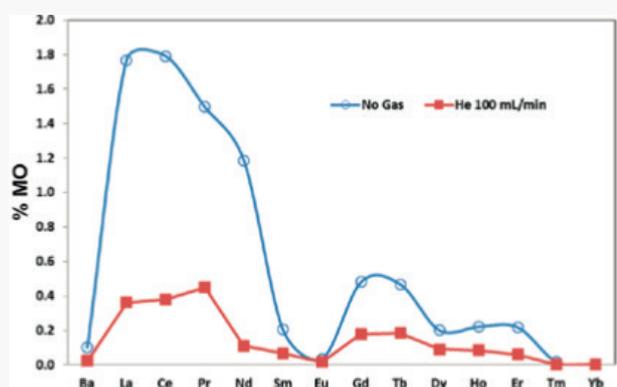


Bild 1: Oxidbildung in verschiedenen iCRC-Modi, anhand von Einzelelementstandards bestimmt

Tabelle 3 zeigt die Konzentrationen von REEs im Referenzmaterial GBW07103 (GSR-1), gemessen mit HR ICP-OES und ICP-MS. Die Konzentrationen reichen von $\mu\text{g}/\text{kg}$ bis mg/kg mit ausgezeichneten Wiederfindungsraten bei beiden verwendeten Techniken. Die Analyse mit ICP-OES ergab für die meisten Elemente RSD-Werte unter 2 %. Dies zeigt, dass die am HR ICP-OES erzielte Präzision bestens für die REE-Spurenanalyse geeignet ist. Darüber hinaus betrug die gesamte Analysezeit pro Probe einschließlich Spül- und Verzögerungszeiten weniger als 120 Sekunden.

Tabelle 3: Ergebnisse für CRM GBW07103, erhalten mit HR ICP-OES und ICP-MS

Element	CRM GBW 7103 (GSR-1) Granitpulver [mg/kg]	HR ICP-OES PlasmaQuant 9100 Elite			ICP-MS PlasmaQuant MS Elite		
		Gemessen [mg/kg]	Wiederfindungs- rate [%]	NWG [mg/kg]	Gemessen [mg/kg]	Wiederfindungs- rate [%]	NWG [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
La	54 ± 4	53,4	99	0,14	60,9	113	3,5
Ce	108 ± 7	112	104	0,85	114	106	0,9
Pr	$12,7 \pm 0,8$	12,2	96	1,55	13,2	104	0,6
Nd	47 ± 4	48,6	103	0,34	51,2	109	2,6
Sm	$9,7 \pm 0,8$	9,23	95	0,65	10,6	108	2,7
Eu	$0,85 \pm 0,07$	0,71	84	0,04	0,82	96	2,7
Tb	$1,65 \pm 0,09$	n.a.*			1,68	102	0,8
Gd	$9,3 \pm 0,7$	10,3	111	0,36	9,69	104	1,4
Dy	$10,2 \pm 0,4$	10,6	104	0,32	10,8	106	0,4
Er	$6,5 \pm 0,3$	7,0	108	0,15	7,01	108	0,3
Ho	$2,05 \pm 0,17$	2,22	108	0,11	2,24	109	1,6
Tm	1,06	n.a.*			1,11	105	0,8
Yb	$7,4 \pm 0,5$	7,67	104	0,34	8,23	111	1,5
Lu	$1,15 \pm 0,09$	1,11	97	0,19	1,17	102	0,4

* dieses Element wurde nicht mit ICP-OES analysiert

Das einzigartige Potenzial des PlasmaQuant 9100 Elite wird besonders deutlich, wenn man das Nd/Ce-Linienpaar bei ca. 401,2 nm betrachtet (Abbildung 2). Mit einem Linienabstand von nur 14 pm überschneidet sich die Nd 401,225 nm (rot) in herkömmlichen ICP-OES-Systemen stark mit Ce 401,239 nm (blau). Daher kann nur ein hochauflösendes ICP-OES die einzelnen Linien spektral auflösen. Die Nd 401,225 nm ist die empfindlichste Neodym-Linie und damit optimal für die Spurenanalyse.

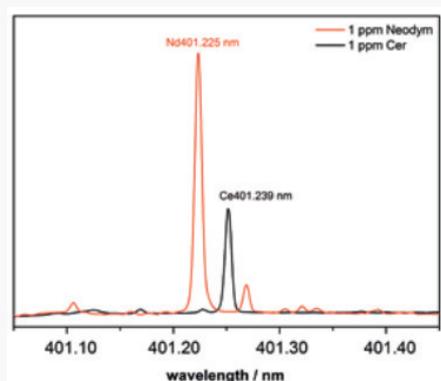


Abbildung 2: HR ICP optische Emissionsspektren der Nd 401,225 nm (rot) und der Ce 401,239 nm (blau) im höchsten Kalibrierstandard. Die grüne Linie zeigt die automatische Basislinienkorrektur (automated baseline correction, ABC) des Nd-Spektrums

Zusammenfassung

Für die Analyse von REEs in geologischen Proben sind ICP-OES und ICP-MS aufgrund ihrer Multielement-Nachweisfähigkeit ideale Analysetechniken. Linienreiche Emissionsspektren und isotonenreiche Massenspektren sowie polyatomare Interferenzen, wie z.B. durch Oxide, erfordern jedoch höchste Performance und technologische High-End-Lösungen, damit heutige Anforderungen erfüllt werden.

Die ICP-MS ist mit ihrer hohen Sensitivität eine ideale Technik, zumal Kollisionszellentechniken helfen, Interferenzen zu eliminieren. Die Entwicklungen der letzten zehn Jahre führten zu Verbesserungen bei der Zuverlässigkeit und Routinetauglichkeit der Instrumente. Hierin liegt auch der Grund für die breite Akzeptanz dieser Technologie. Die hohe Nachweisleistung speziell bei REEs ermöglicht Nachweisgrenzen im Bereich von ppt bis ppb. Wegen der begrenzten Matrixtoleranz und der komplexen Optimierung vieler Parameter braucht es jedoch immer noch einen erfahrenen Bediener, um die volle Leistung dieser Technik zu erreichen.

ICP-OES-Systeme sind robuste und zuverlässige Instrumente.

Verbesserte optische Systeme und Detektoren führten in den letzten Jahren deutlich niedrigere Nachweisgrenzen. Hochauflösende Instrumente ermöglichen die Verwendung typischerweise gestörter Linien und eignen sich daher hervorragend für die Analyse komplexer Matrices. Die einfachere Handhabung und das robuste Probeneintragssystem ermöglichen Analysen ohne vorherige Probenverdünnung. Dies führt zu einer Leistungsfähigkeit, die für viele Anwendungen geeignet ist.

Tabelle 4 enthält eine Übersicht über die Stärken und Limitierungen beider Techniken. Jede ICP-Technik hat Stärken und Schwächen. Geringere Matrixtoleranz und höhere Betriebskosten kompensieren die besseren Nachweisgrenzen von ICP-MS. Die Robustheit und höhere Matrixtoleranz von ICP-OES geht mit häufigerer Reinigung und sorgfältiger Konfiguration des Probenzuführungssystems einher.



Abb. 4: PlasmaQuant 9100 Elite and PlasmaQuant MS Elite

Tabelle 4: Vergleich der Stärken und Limitierungen von ICP-OES und ICP-MS

PlasmaQuant 9100 Elite HR-ICP-OES	Stärke / Limitierungen	PlasmaQuant MS Elite ICP-MS
<ul style="list-style-type: none"> ▪ TDS > 30 % werden toleriert ▪ Direkte Analyse 	Schwere Matrix (Fusions- oder Säureaufschluss)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ TDS typischerweise < 0,3 % ▪ Verdünnungsstrategien erforderlich
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Überschneidung von Emissionslinien ▪ Hohe Auflösung erforderlich ▪ Mathematische Korrekturwerkzeuge verwendet 	Spektrale Interferenzen	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Molekulare Interferenzen z.B. REO ▪ Korrekturgleichungen verwendet ▪ Interferenzmanagementsysteme erforderlich
<ul style="list-style-type: none"> ▪ mg/L oder mg/kg (ppm_w) 	Nachweisgrenzen (NWG)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ µg/L oder µg/kg (ppb_w)
<ul style="list-style-type: none"> ▪ RSD typischerweise < 3 % bei REE ▪ RSD typischerweise < 5 % bei REE 	Präzision	<ul style="list-style-type: none"> ▪ RSD typischerweise < 1 % bei REE ▪ Wiederfindung typischerweise ± 2 % bei REE
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hohe Auflösung mit CCDT ▪ Zeitsparende Einzellinienauswertung mit automatisierten Algorithmen 	Durchsatz	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hohe Empfindlichkeit ermöglicht kurze Verweilzeiten ▪ Schnelle Auswaschung durch diskrete Probenzuführung
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Robustheit für die REE-Analyse mit Nachweis im mg/kg-Bereich 	Leistung	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Erweiterte Analysemöglichkeiten inkl. hochreiner REE, Isotopenverhältnisanalyse und Nachweis im µg/kg-Bereich

Fortsetzung Tabelle 4: Vergleich der Stärken und Limitierungen von ICP-OES und ICP-MS

PlasmaQuant 9100 Elite HR-ICP-OES	Stärke / Limitierungen	PlasmaQuant MS Elite ICP-MS
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Direkte Analyse ▪ Schnelle Methodenentwicklung ▪ Robustes System (gekapselte Optik) ▪ Einfache Wartung (Reinigung) 	Handhabung	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Verdünnungsstrategien ▪ Hohe Bedienerkompetenz ▪ Anfälliger für Verunreinigungen ▪ Häufiges Reinigen erforderlich
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Geringere Technologiekosten ▪ Glasgefäße (Verbrauchsmaterialien) ▪ Normale Chemikalien ▪ Weniger strenge Laboranforderungen 	Gesamtbetriebskosten	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hohe Technologiekosten ▪ Verbrauchsmaterial (Konen, Glasgefäße) ▪ Hochreine Chemikalien ▪ Hoher Laborstandard

Der Vergleich zeigt die hohe Leistungsfähigkeit beider Analysetechniken für die Analyse von REE in geologischen Proben. Das PlasmaQuant 9100 Elite und das PlasmaQuant MS Elite bieten hervorragende Eigenschaften für die herausfordernde Analyse von REEs. Interferenzbeseitigung durch das hochauflösende optische System oder durch Kollisionszellentechnologie (iCRC) in Kombination mit geringem Gasverbrauch unterstreichen die hohe Leistungsfähigkeit dieser Instrumente.

Referenzen

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