



Herausforderung

Quantifizierung von Seltenen Erden in linienreichen geologischen Materialien, wie Granit und Sandstein

Lösung

ICP-OES mit einem branchenführenden hochauflösenden optischen System in Kombination mit einer leistungsstarken Software-Routine (CSI), die in der Lage ist, spektrale Interferenzen durch Elemente der Seltenen Erden (SEE) als auch linienreiche Matrix typischer geologischer Proben aufzulösen

Analyse von Seltenen Erden in Granit und Sandstein mittels HR ICP-OES

Einführung

Die Quantifizierung von Seltenen Erden (SEE) in geologischen Materialien mittels ICP-OES ist eine der anspruchsvollsten Analyseroutinen. Die hohen Matrixgehalte aufgeschlossener Proben, welche oft große Mengen an Aluminiumoxid und Siliziumdioxid, Schwefel und Refraktärmetallen usw. enthalten, erfordern eine außerordentliche Plasmarobustheit, insbesondere zum Nachweis von SEE im Spurenbereich ohne weitere Probenverdünnung. Komplexe linienreiche Spektren, bedingt durch die Probenmatrix und Seltene Erden selbst, können nur durch eine hohe spektrale Auflösung zuverlässig ausgewertet werden.

Diese Applikationsschrift beschreibt eine Methode zur Analyse von geologischen Referenzmaterialien für Granit (GSR-1) und Sandstein (GSR-4) auf ihre Gehalte an Seltenen Erden einschließlich Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm und Yb mittels hochauflösender Array-ICP-OES auf einem PlasmaQuant 9100 Elite mit HF-Kit.

Die einzigartige Leistungsfähigkeit der hochauflösenden Optik des PlasmaQuant 9100 ermöglichte für die meisten SEE eine störungsfreie Analyse, sowohl in Granit als auch in Sandstein. Ausgeprägte spektrale Interferenzen durch Cerium, Erbium, Eisen und Neodym auf den empfindlichen Emissionslinien von Dysprosium, Erbium, Lanthan und Samarium wurden durch das CSI-Softwaretool erfolgreich korrigiert. Für Granit (GSR-1) und Sandstein (GSR-2) wurden hervorragende Übereinstimmungen mit den zertifizierten Werten und gute RSD-Werte erzielt. Matrixspezifische Nachweisgrenzen wurden ebenfalls ermittelt.

Materialien und Methoden

Proben und Reagenzien

- Geologische Referenzmaterialien für Granit (GSR-1) und Sandstein (GSR-4)
- Natriumperoxid (Na_2O_2)
- Entionisiertes Wasser
- Salpetersäure
- REE-Einzelement-Standards

Probenvorbereitung

Die Proben wurden durch einen alkalischen Schmelzaufschluss mit Na_2O_2 vorbereitet, mit Salpetersäure angesäuert und direkt ohne weitere Verdünnung analysiert, um eine optimale Nachweisbarkeit zu erreichen.

Dazu wurden die Proben in einen Zr-Tiegel eingewogen und mit Natriumperoxid vermischt. Nach der Aufbereitung in

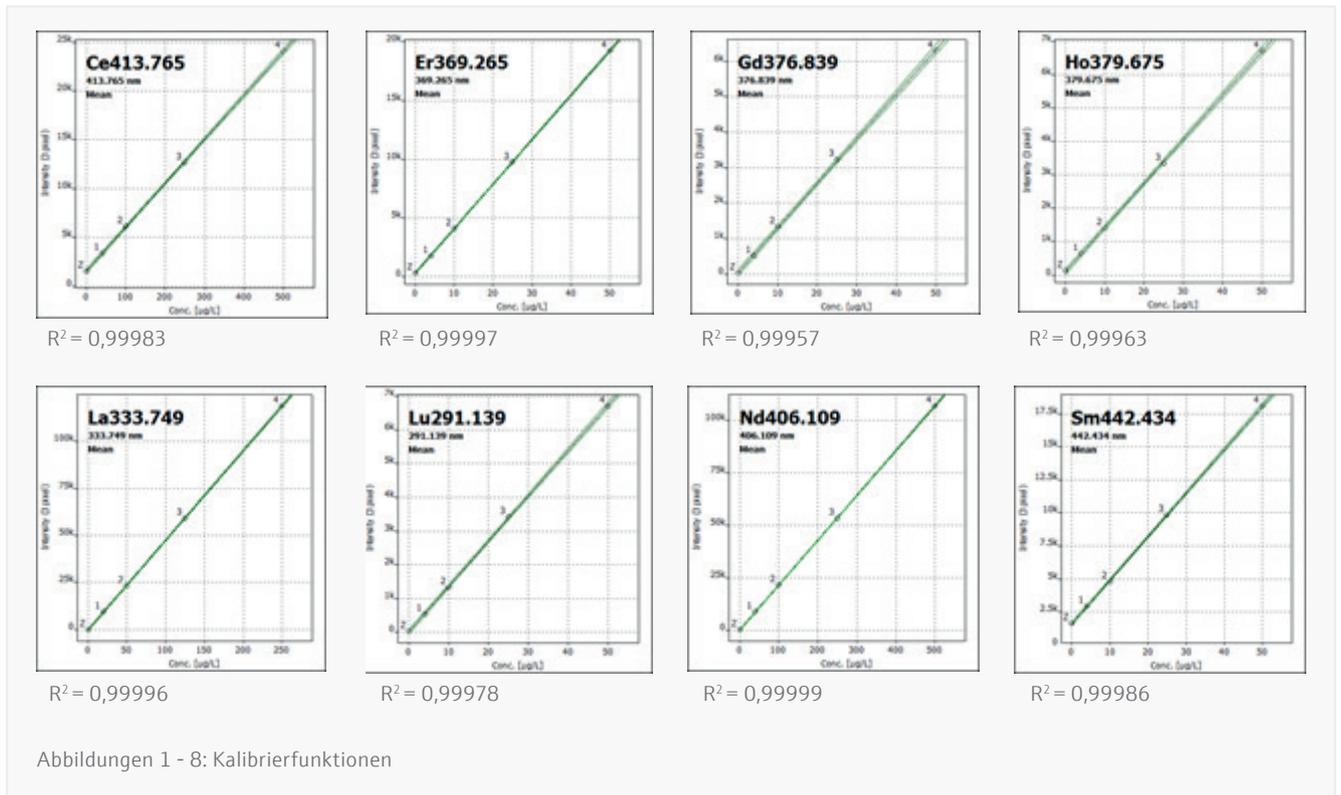
einem Vulcan-Schmelzaufschlussgerät (Fluxana) wurde die Schmelze in Salpetersäure aufgenommen und auf 100 ml mit entionisiertem Wasser aufgefüllt. Der resultierende nominale Matrixgehalt betrug etwa 12 g/l.

Kalibrierung

Matrixangepasste Kalibrierstandards wurden mit einem Natriumperoxid-Aufschlussblindwert unter Verwendung von SEE-Einzelementstandards (1.000 mg/l, Sigma Aldrich) entsprechend des erwarteten Konzentrationsbereiches in den untersuchten Proben hergestellt. Die hergestellten Konzentrationen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Konzentrationen der Kalibrierstandards

Element	Einheit	Kal. 0	Kal. 1	Kal. 2	Kal. 3	Kal. 4
Ce	mg/l	0	0,040	0,100	0,250	0,500
Dy	mg/l	0	0,004	0,010	0,025	0,05
Er	mg/l	0	0,004	0,010	0,025	0,05
Eu	mg/l	0	0,004	0,010	0,025	0,05
Gd	mg/l	0	0,004	0,010	0,025	0,05
Ho	mg/l	0	0,004	0,010	0,025	0,05
La	mg/l	0	0,020	0,050	0,125	0,250
Lu	mg/l	0	0,004	0,010	0,025	0,05
Nd	mg/l	0	0,040	0,100	0,250	0,500
Pr	mg/l	0	0,004	0,010	0,025	0,05
Sm	mg/l	0	0,004	0,010	0,025	0,05
Yb	mg/l	0	0,004	0,010	0,025	0,05



Geräteparameter

Die Analyse wurde mit dem PlasmaQuant 9100 Elite in Kombination mit dem Probengeber ASPQ 3300 und einem HF-resistenten Probeneintragssystem durchgeführt.

Die Methodeneinstellungen sowie Details zum Probeneintragssystem sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Plasmaeinstellungen und Konfiguration des Probeneintragssystems

Parameter	Einstellungen
Leistung	1.250 W
Plasmagasfluss	12 l/min
Hilfsgasfluss	0,5 l/min
Zerstäuber-Gasfluss	0,6 l/min
Zerstäuber ¹	PFA-Parallelpfadzerstäuber, 1,0 ml/min
Sprühkammer ¹	PTFE-Zyklon-Sprühkammer, 50 ml
Äußeres Rohr/inneres Rohr ¹	Syalon/Aluminiumoxid
Injektor ¹	Aluminiumoxid, Innendurchmesser 2 mm
Pumpschläuche	PVC
Pumprate Probe	1,0 ml/min
Verzögerungszeit/ Spülzeit	45 s/20 s
Probengeber	Ja

1... Für Proben ohne Flussssäure (HF) kann alternativ auch ein Salz-Kit verwendet werden

Auswerteparameter

Tabelle 3: Übersicht der methodenspezifischen Auswerteparameter

Element	Linie [nm]	Plasma-Beobachtung	Integration	Messzeit [s]	Auswertung			
					Pixel-Anzahl	Basislinien-anpassung	Polynom	Korrektur
Ce	413,765	axial	Peak	3	3	ABC ¹	auto	-
Dy	353,170	axial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI ²
Er	369,265	axial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI ³
Eu	412,970	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Gd	376,839	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Ho	379,675	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
La	333,749	axial	Peak	3	3	ABC	auto	CSI ^{2,4}
Lu	291,139	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Nd	406,109	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Pr	532,276	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-
Sm	442,434	axial	Peak	3	3	statisch	1	CSI ^{2,5}
Yb	211,667	axial	Peak	3	3	ABC	auto	-

1... automatische Basislinienkorrektur (ABC)

2... mathematische Korrektur spektraler Interferenzen durch Neodym

3... mathematische Korrektur spektraler Interferenzen durch Eisen

4... mathematische Korrektur spektraler Interferenzen durch Erbium

5... mathematische Korrektur spektraler Interferenzen durch Cerium

Ergebnis und Diskussion

In Tabelle 4 sind die Messergebnisse für die Analyse der zertifizierten Referenzmaterialien GSR-1 und GSR-4 im Vergleich zu den zertifizierten Werten zusammengefasst. Die Verwendung einer Na₂O₂-Schmelzaufschluss-Methode anstelle eines Säureaufschlusses ermöglicht eine quantitative Überführung aller SEE in Lösung. Die hohe Plasmastabilität des PlasmaQuant 9100 und das intelligente Design der Plasmafackel ermöglichten eine präzise Analyse (RSD-Werte deutlich unter 5 %) der vorbereiteten, matrixreichen Aufschlüsse. Aufgrund der hohen Auflösung des Gerätes (FWHM Dy 353,170 ≤ 5,5 pm) können auch ausgeprägte spektrale Störungen aufgelöst werden, so dass der Großteil der SEE ohne weitere mathematische Korrekturalgorithmen analysiert werden kann. Im vorliegenden Fall war nur für die Elemente Dysprosium, Erbium, Lanthan und Samarium eine nachträgliche mathematische Korrektur durch das CSI-Softwaretool erforderlich. Die hervorragende Genauigkeit und Präzision, die mit der angewandten Methodik erreicht wurde, zeigt, dass sie für die Routineanalyse geologischer Proben auf Seltene Erden geeignet ist.

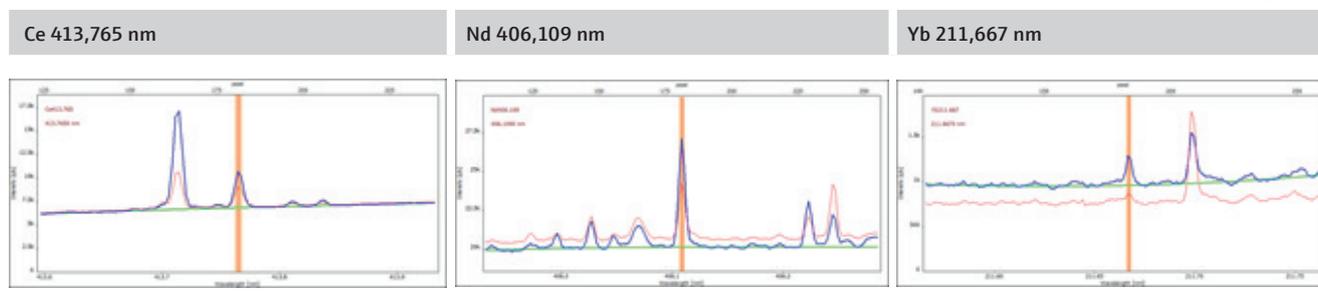
Tabelle 4: Übersicht der Ergebnisse für zwei geologische Referenzmaterialien, bestehend aus Granit (GSR-1) und Sandstein (GSR-4)

Element	GSR-1			GSR-4			NWG ¹ [µg/l]
	Gemessener Wert [mg/kg]	RSD ² [%]	Zertifizierter Wert [mg/kg]	Gemessener Wert [mg/kg]	RSD [%]	Zertifizierter Wert [mg/kg]	
Ce	112 ± 2,3	0,09	108 ± 7	52,6 ± 2,2	0,92	48 ± 4	1,7
Dy	10,6 ± 0,97	2,7	10,2 ± 0,4	4,18 ± 0,96	1,8	4,1 ± 0,4	0,63
Er	7,0 ± 0,099	0,87	6,5 ± 0,3	2,15 ± 0,10	0,48	2 ± 0,3	0,29
Eu	0,705 ± 0,56	3,0	0,85 ± 0,07	1,00 ± 0,52	1,6	1,02 ± 0,08	0,071
Gd	10,3 ± 0,37	1,7	9,3 ± 0,7	4,76 ± 0,36	3,0	4,5 ± 0,4	0,72
Ho	2,22 ± 0,38	5,0	2,05 ± 0,17	0,841 ± 0,37	2,3	0,75 ± 0,12	0,21
La	53,4 ± 0,53	1,9	54 ± 4	21,9 ± 0,52	0,73	21 ± 2	0,27
Lu	1,11 ± 0,30	4,7	1,15 ± 0,09	0,257 ± 0,29	5,9	0,3 ± 0,03	0,38
Nd	48,6 ± 0,67	0,72	47 ± 4	23,8 ± 0,67	0,49	21 ± 2	0,67
Pr	12,2 ± 1,3	2,1	12,7 ± 0,8	5,65 ± 1,2	1,3	5,4 ± 0,6	3,1
Sm	9,23 ± 0,20	1,4	9,7 ± 0,8	4,70 ± 0,20	5,3	4,7 ± 0,3	1,3
Yb	7,67 ± 0,36	1,3	7,4 ± 0,5	2,15 ± 0,38	1,6	1,9 ± 0,2	0,68

1... Matrixspezifische Nachweisgrenze, ermittelt aus 3σ der SD für den Matrix-Leerwert (12 g/l Natriumperoxid)

2... Relative Standardabweichung, ermittelt aus drei Wiederholungsmessungen je Probe

Tabelle 5: Beispiele hochaufgelöster Spektren für Granit, GSR-1 (blau) und Sandstein, GSR-4 (rot). Automatische Basislinienanpassung, ABC (grün)



Zusammenfassung

Bei der Quantifizierung Seltener Erden (SEE) müssen einige Herausforderungen bewältigt werden, wie z.B. eine effektive und quantitative Probenvorbereitung, die Analyse von matrixreichen Proben und das Auftreten ausgeprägter spektraler Störungen. Die hier vorgestellte Methodik kombiniert einen Schmelzaufschluss unter Verwendung von Na_2O_2 mit der Analyse mittels hochauflösender ICP-OES auf dem PlasmaQuant 9100 Elite.

Der Schmelzaufschluss ermöglicht eine rückstandsfreie Zersetzung komplexer geologischer Matrices, so dass alle Analyten, sowohl leichte als auch schwere SEE, problemlos analysiert werden können. Da die vorbereiteten Lösungen sowohl die Probenmatrix als auch die Salzmatrix des Aufschlusses enthalten, ist ein äußerst stabiles Plasma- und Probeneinführungssystem zur Durchführung einer Analyse mit höchster Präzision und Genauigkeit erforderlich. Das PlasmaQuant 9100 Elite verfügt über einen Hochfrequenzgenerator für beste Plasmastabilität. Ausgerüstet mit einer V-Shuttle-Torch, sowie einer vollständig zerlegbaren und vertikal ausgerichteten Fackel, wird die Analyse von Proben mit hoher Matrixfracht (z. B. 12 g/l durch Schmelzaufschluss) ohne weitere Verdünnung gewährleistet. Dies kommt insbesondere den Nachweisgrenzen für die SEE zugute. Matrixspezifische Nachweisgrenzen im Bereich von ng/l bis zu niedrigen µg/l können erreicht werden.

Starke spektrale Störungen durch andere Seltene Erden oder weitere Elemente (z.B. Eisen), wie sie häufig bei der Analyse von SEE auftreten, erschweren deren genaue Analyse in geologischen Materialien. Das PlasmaQuant 9100 Elite verfügt über zwei leistungsstarke Funktionen zur Bewältigung solcher spektralen Interferenzen: die hohe Auflösung des optischen Systems und das CSI-Softwaretool. Ersteres ermöglicht es, selbst starke Störungen, ohne weitere mathematische Korrekturverfahren spektral aufzulösen. Letzteres ist in der Lage, die schwierigsten Störungen durch Anwendung eines mathematischen Algorithmus zu korrigieren, um ein störungsfreies Ergebnis zu erzielen. Damit ist das PlasmaQuant 9100 Elite perfekt geeignet für die Analyse von SEE in geologischen Proben aller Art.

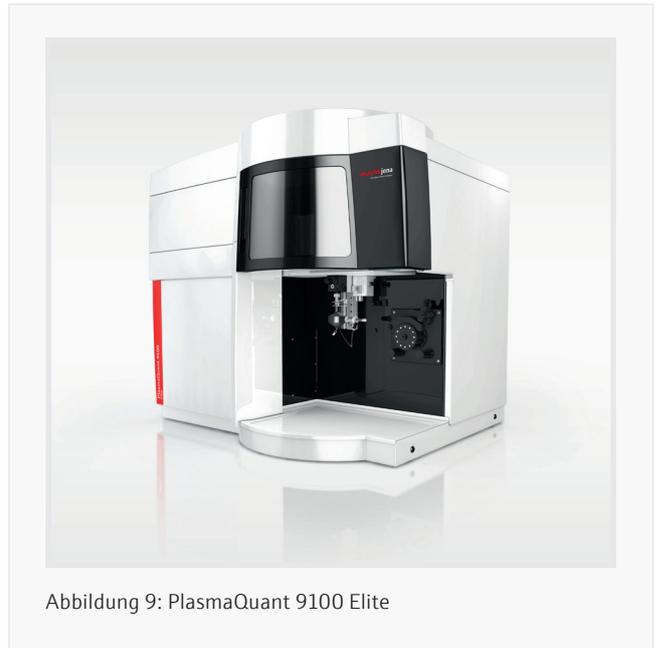


Abbildung 9: PlasmaQuant 9100 Elite