

Anwendung des Element GD plus in der Edelmetallanalytik

GDMB Chemikerausschuss 2015, Kassel

11.11.2015 | Institut für Materialprüfung Glörfeld GmbH | Thilo Lindemann

Inhaltsverzeichnis

- Grundlagen der Quantifizierung
 - IBR, RSF, StdRSF
- Vergleich von Dauerentladung und Pulser
- Kalibrierung
 - Einschmelzen, Fest/Fest, Fest/Flüssig
 - Kalibriergeraden im Vergleich
 - Nachweisgrenzen
- Vergleich von IBR, StdRSF und Kalibration
- Anwendungsbeispiele
- Zukunftsaussichten

Grundlagen der Quantifizierung

- Abtragung (engl. Sputtern) nicht vollständig reproduzierbar
 - Keine Auftragung von Intensität gegen Konzentration
- Betrachtung des Ionenstromverhältnis IBR (Ion-Beam ratio) von Analyt zu Matrix in Abhängigkeit der Isotopenverteilung

$$IBR_M^A = \frac{\frac{I_A}{f_A}}{\frac{I_M}{f_M}} \approx \frac{m_A}{m_M} = ppm$$

- Keine Berücksichtigung des Ansprechverhalten von Analyt und Detektor

Grundlagen der Quantifizierung

- Einführung des Relativer Empfindlichkeitsfaktor RSF (engl. relative sensitivity factor)
- Steigung der Kalibriergeraden IBR vs Massenanteil
- Nur gültig für einen bestimmten Analyten in einer bestimmten Matrix

$$w_M^A = IBR_M^A \cdot RSF_M^A$$

- Voraussetzung:
 - Linearität
 - Ursprungsfunktion

Grundlagen der Quantifizierung

- Standard RSF (**StdRSF**) - auf Eisenmatrix normierter Relativer Empfindlichkeitsfaktor $RSF(Fe)= 1$

$$RSF_M^A = \frac{StdRSF^A}{StdRSF^M}$$

- StdRSF lässt sich auf andere Matrix Umrechnen

$$StdRSF_{Fe}^A = \frac{RSF_M^A}{RSF_M^{Fe}}$$

- Element GD Software beinhaltet eine Tabelle mit StdRSF Werten

Vergleich pGD und cGD

Gepulstes Sputtern trägt nur einen Bruchteil des Probematerial im Vergleich zu kontinuierlicher Glimmentladung ab.

Übliche Parameter:

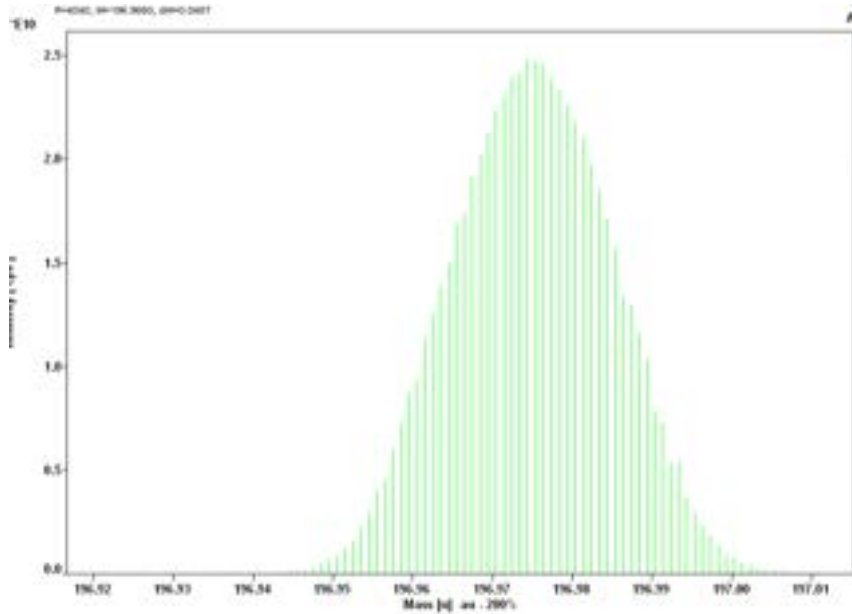
1 kHz | 50µs Pulsdauer

Gesamte Pulsdauer von 50.000 µs = 50 ms = 5% der Normalen Abtragsrate

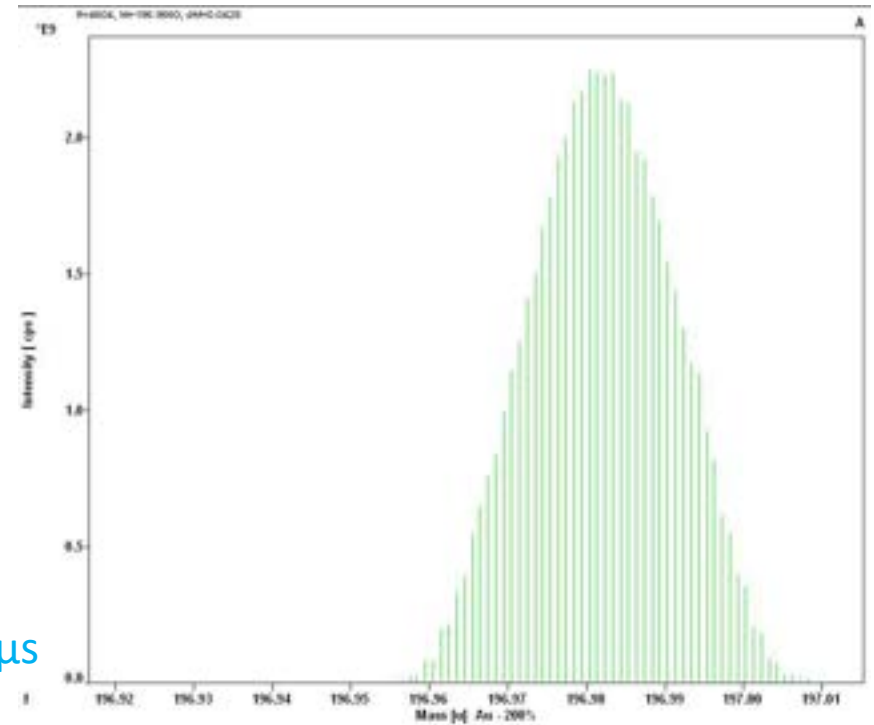
Nachteil:

Verlust von Intensität

Vergleich pGD und cGD



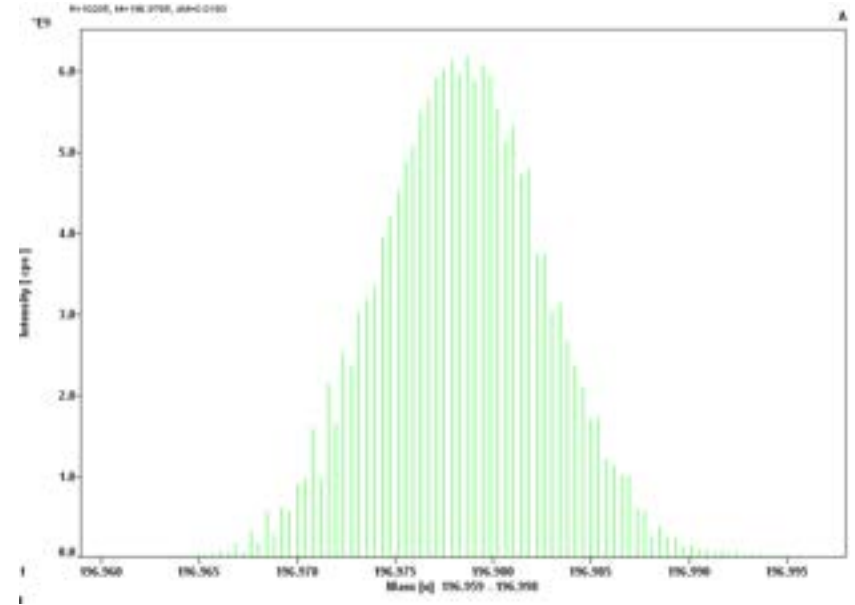
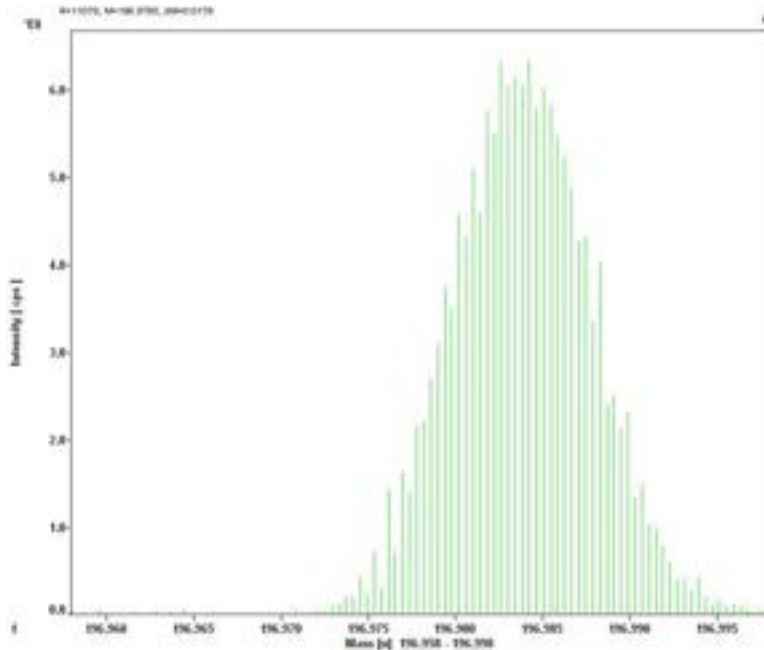
Au Matrix ungeplust MR



Au Matrix MR 1000 kHz, 50µs

Vergleich pGD und cGD

Au Matrix ungeplust HR



Au Matrix HR 1000 kHz, 50µs

Kalibrierung

Einschmelzen von Analyten in die Matrix mittels Schleudergussofen.

Vorteile:

Anwendbar für breites Spektrum an Analyten

Mechanisches Durchmischen beim Ausschleudern

Schnelles Erstarren begünstigt die Bildung von Mischkristallen

Nachteile:

Nur bedingt Verwendbar für Alkali, Erdalkalimetalle und Halbmetalle

Nicht anwendbar für Nichtmetalle und leicht flüchtige Elemente

Schwierig bei Hochschmelzen Matrixelementen

Kalibrierung

Fest/ Fest Dotierung

Mischen von Pulverförmigen Analyten mit einer Pulverförmigen Matrix

Sputterfläche von 8 mm Durchmesser

Gesamtfläche von 50,24 mm²

Messung von 10 ppm ergäbe eine Fläche von 50,24 μm²

→ 4 μm maximaler Durchmesser für Analytpulver

Kalibrierung

Fest/ Flüssig Dotierung

Dotierung von Matrixpulver mit einer Analytlösung.

Vorteil:

Sehr kleine Analytkonzentration möglich.

Kalibrierung von Halbmetalle, Nichtmetalle sowie Alkali und Erdalkalimetallen

Nachteil:

Bedarf vielseitiger Parameter Optimierung

Möglichkeit des Entmischen beim Pressen

Unterbefunde durch Adsorption des Analyten an der Gefäßwandung

Kalibrierung

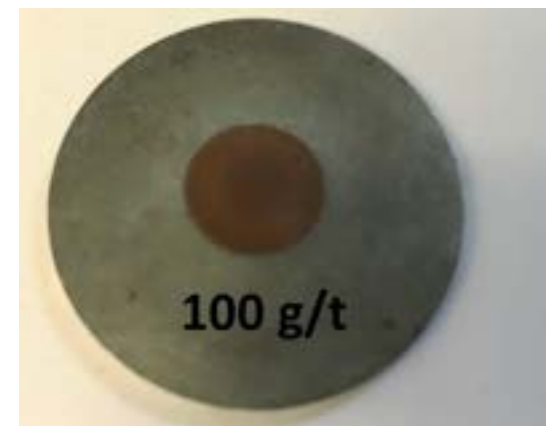
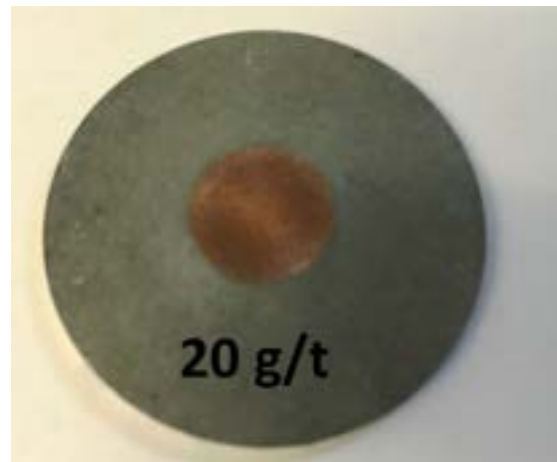
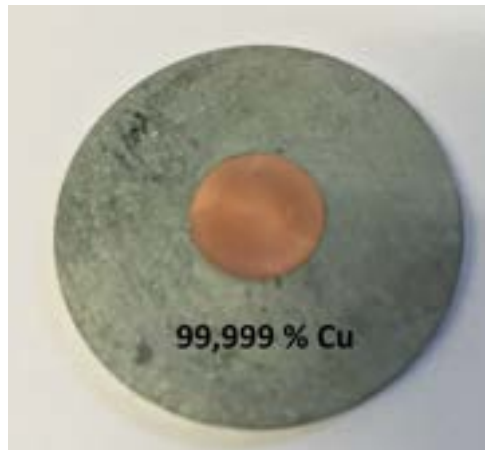


1. Auflage für Stahlring
2. Führungsrohr für Stempel
3. Äußere Hülle
4. Tellerfedern

Kalibrierung

Dotierte Cu- Presslinge

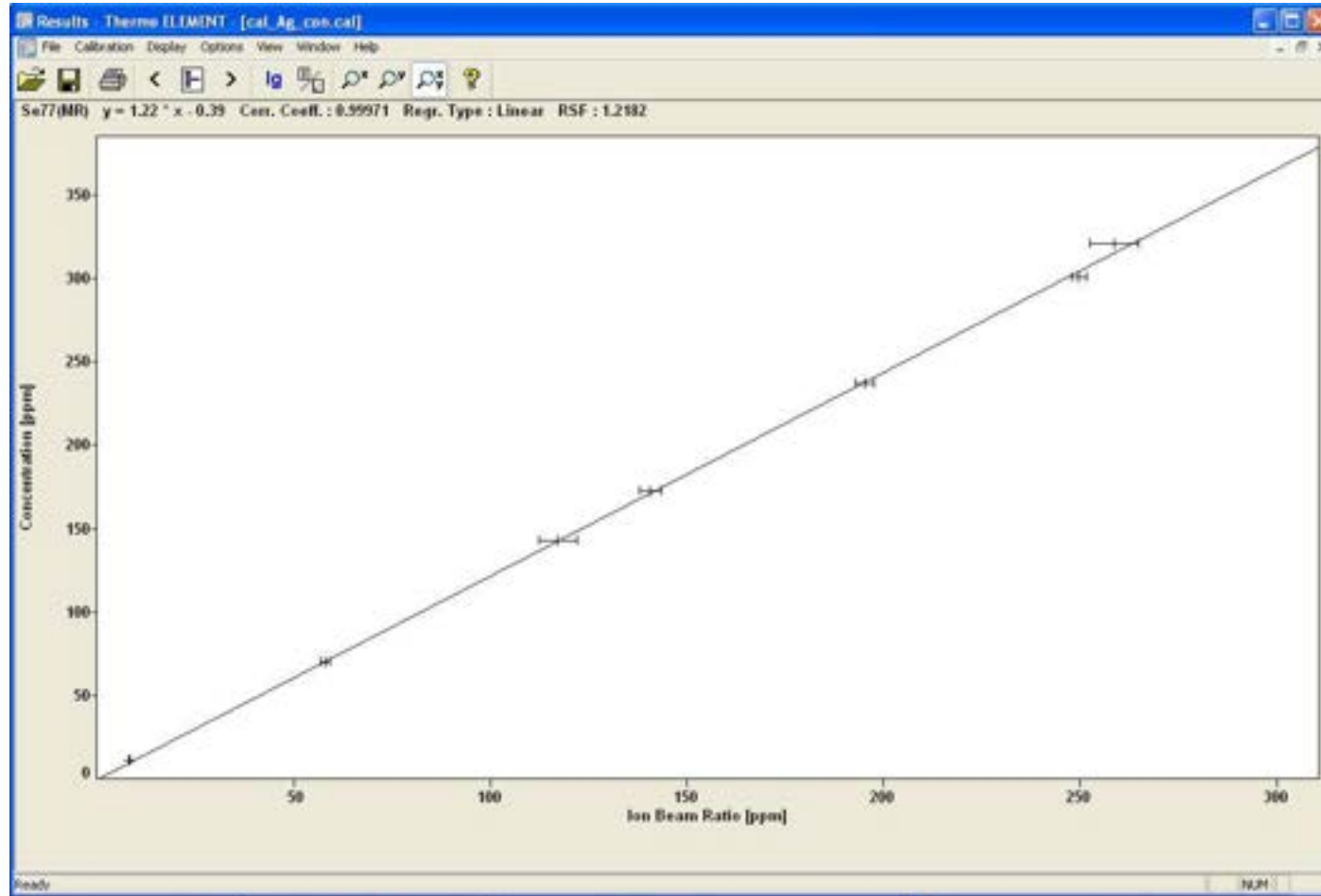
Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Ti, Zn



Kalibrierung

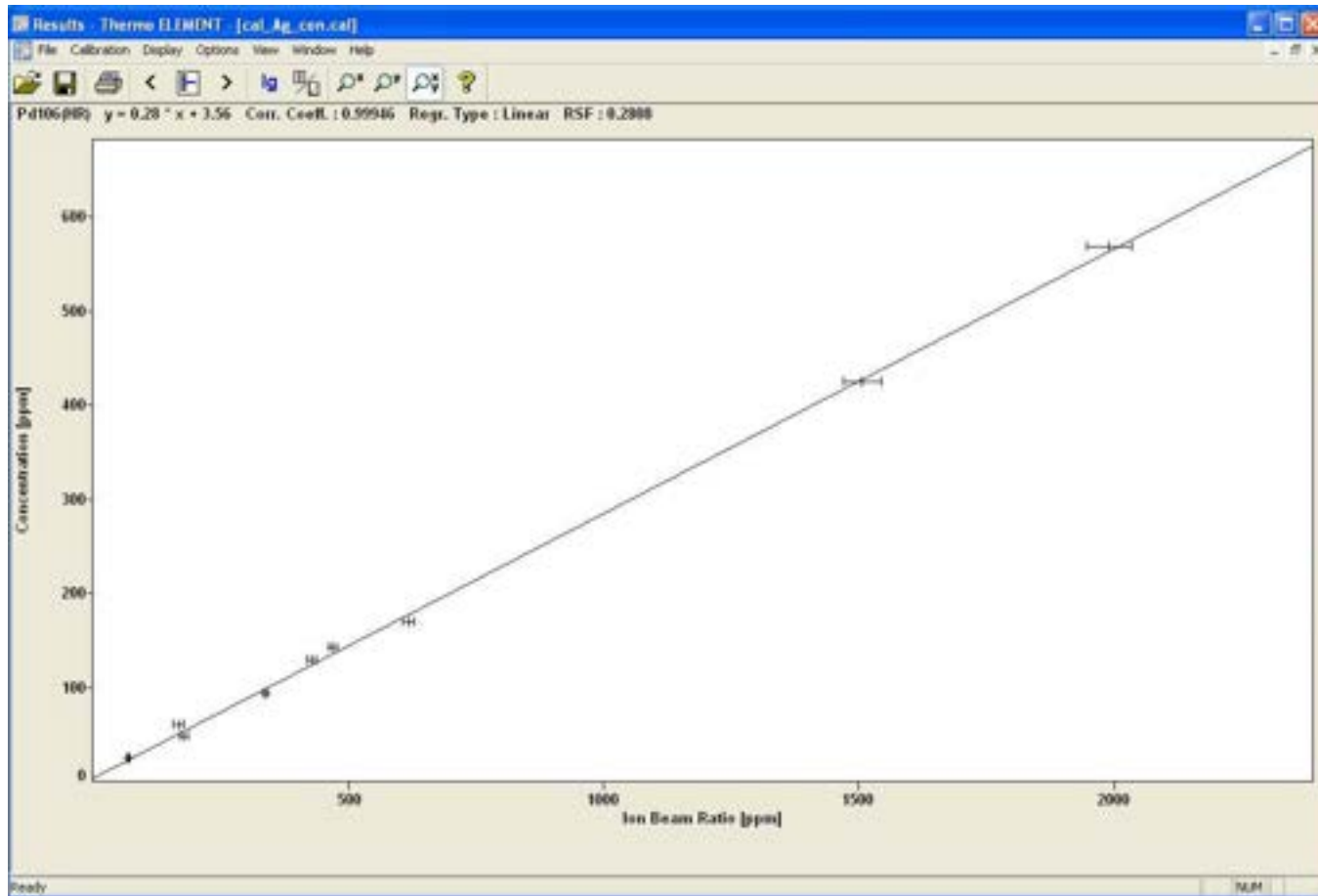
- Hohe Anforderungen an die Reinheit des Matrixelement und Probleme bei Metallen mit hoher Affinität zu einander.
- Bestimmung der Blindwertkonzentration durch Standardaddition der Blindwerte.
- Ausschluss der zur Standardaddition verwendeten Vergleiche aus der Kalibrierung.

Kalibrierung



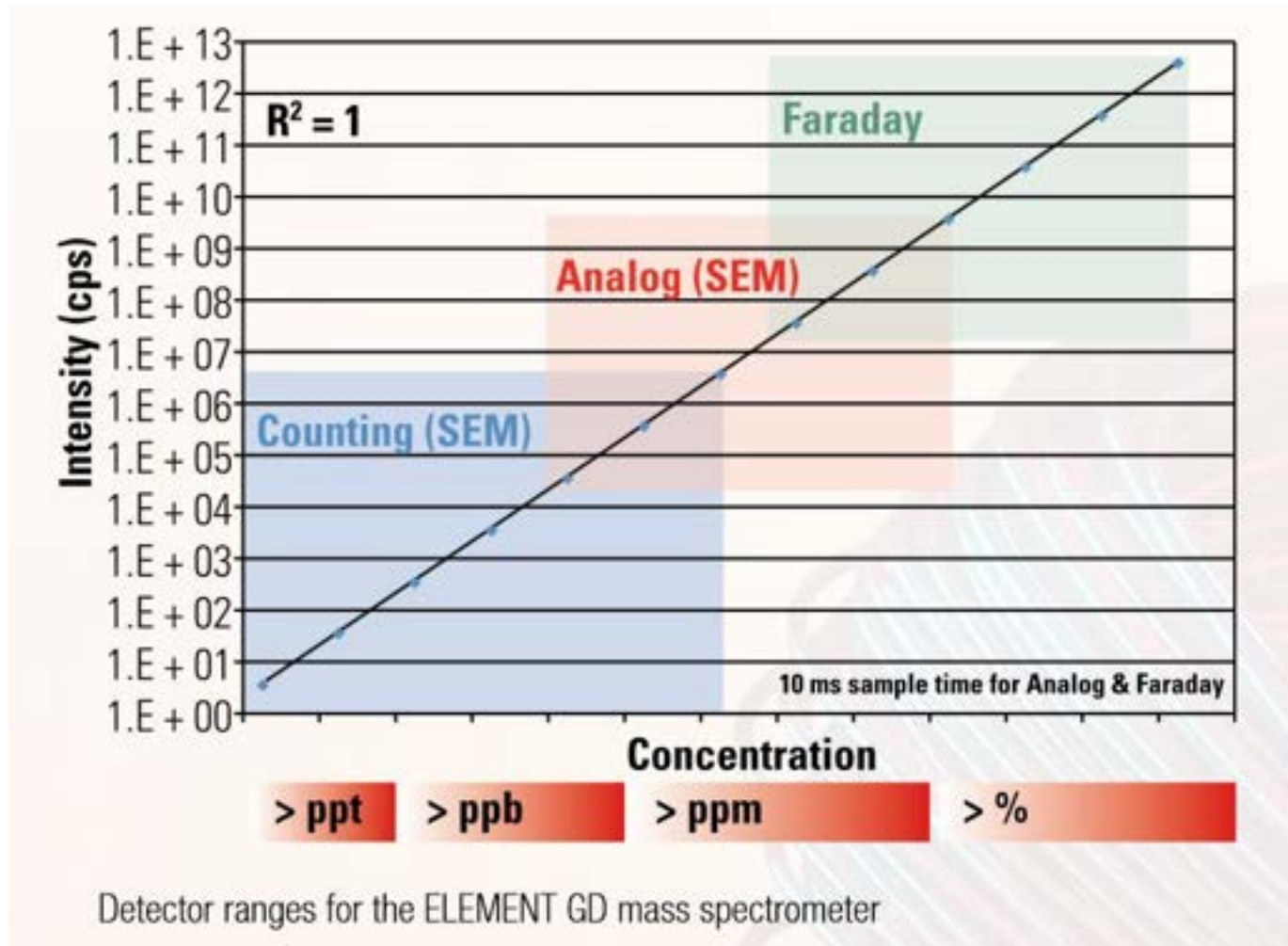
Kalibration von Se in Ag mittels Schleuderguss und cGD

Kalibrierung

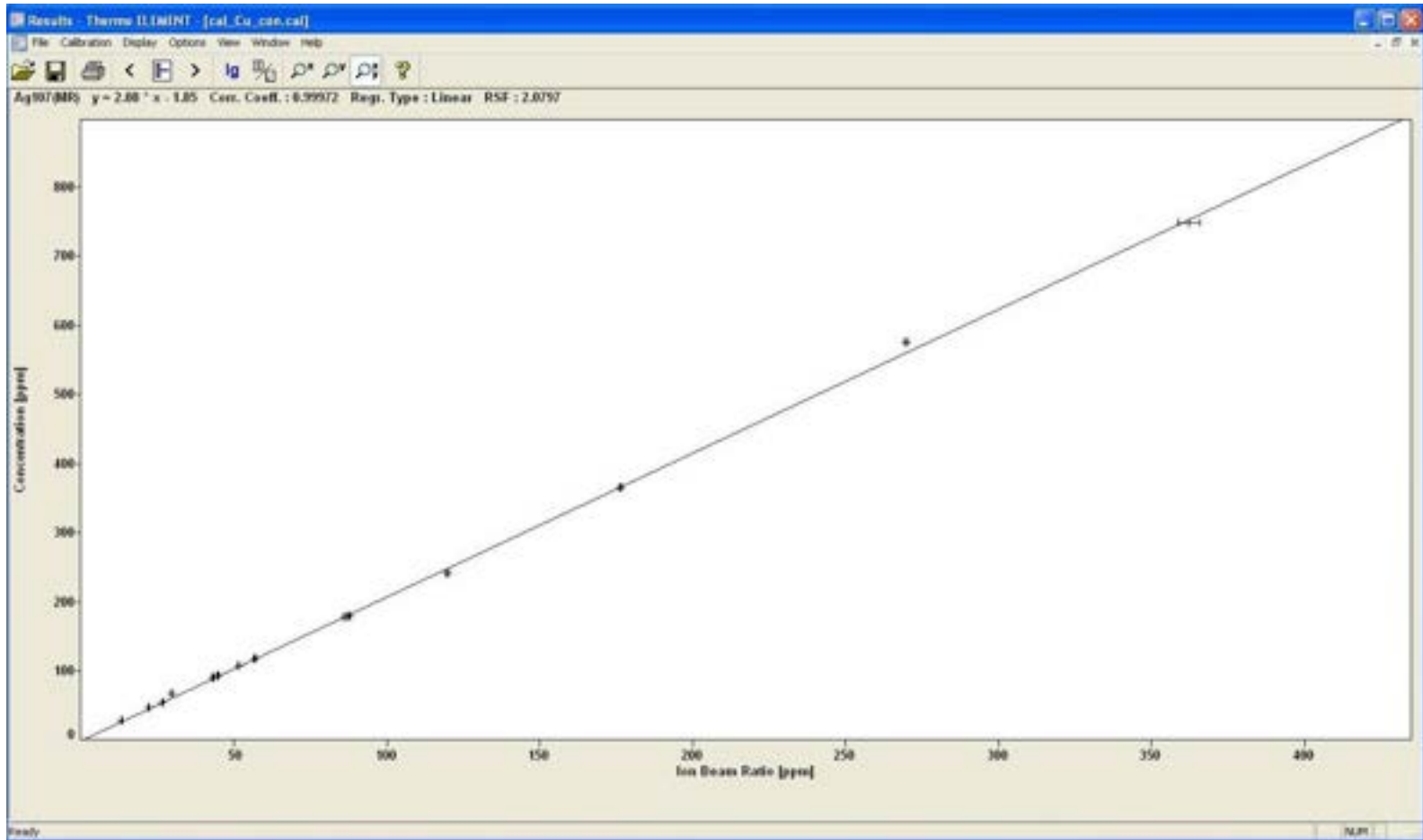


Kalibration von Pd in Ag mittels Schleuderguss und cGD

Kalibrierung



Kalibrierung



Kalibration von Ag in Cu mittels Fest/Flüssig Dotierung und Schleuderguss cGD

Kalibrierung

Nachweisgrenzen

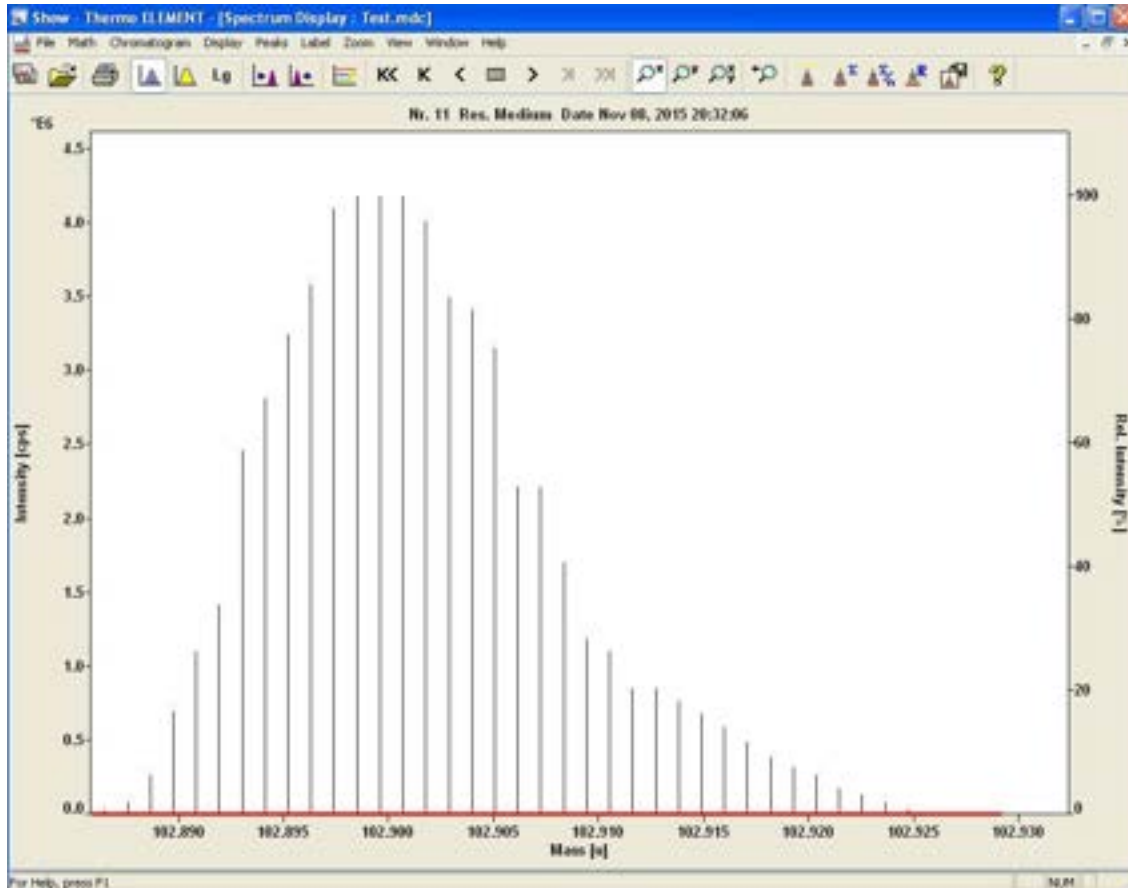
Standartverfahren zur Bestimmung der Nachweisgrenze über
Standartabweichung des Blanks

→ 3σ Nachweisgrenze 6 σ Bestimmungsgrenze

	BW 1		BW2		BW3		Mw	S	+ Mw	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2			3S	6S
Ru102(MR)	0,035	0,028	0,041	0,025	0,036	0,036	0,0337	0,0060	0,0517	0,0697
Rh103(HR)	1,099	1,061	0,919	0,837	1,024	1,117	1,0093	0,1097	1,3385	1,6677
Pd106(MR)	0,520	0,208	0,369	0,235	0,221	0,271	0,3040	0,1209	0,6666	1,0293
Pd106(HR)	0,322	0,160	0,261	0,273	0,289	0,208	0,2521	0,0587	0,4281	0,6041
Ag107(MR)	0,710	0,710	0,733	0,721	0,702	0,676	0,7086	0,0192	0,7663	0,8240
Ir193(MR)	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,055	0,0096	0,0223	0,0766	0,1436
Ir193(HR)	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,030	0,0054	0,0121	0,0416	0,0778
Pt195(MR)	0,015	0,003	0,003	0,024	0,003	0,003	0,0084	0,0091	0,0358	0,0632
Pt196(MR)	0,023	0,001	0,005	0,030	0,001	0,009	0,0114	0,0121	0,0477	0,0841
Au197(MR)	0,111	0,090	0,079	0,078	0,080	0,075	0,0855	0,0134	0,1256	0,1657
Au197(HR)	0,082	0,074	0,075	0,063	0,075	0,062	0,0719	0,0078	0,0952	0,1185

Tab.1: Blindwertmessung und Nachweisgrenzen in ppm

Kalibrierung



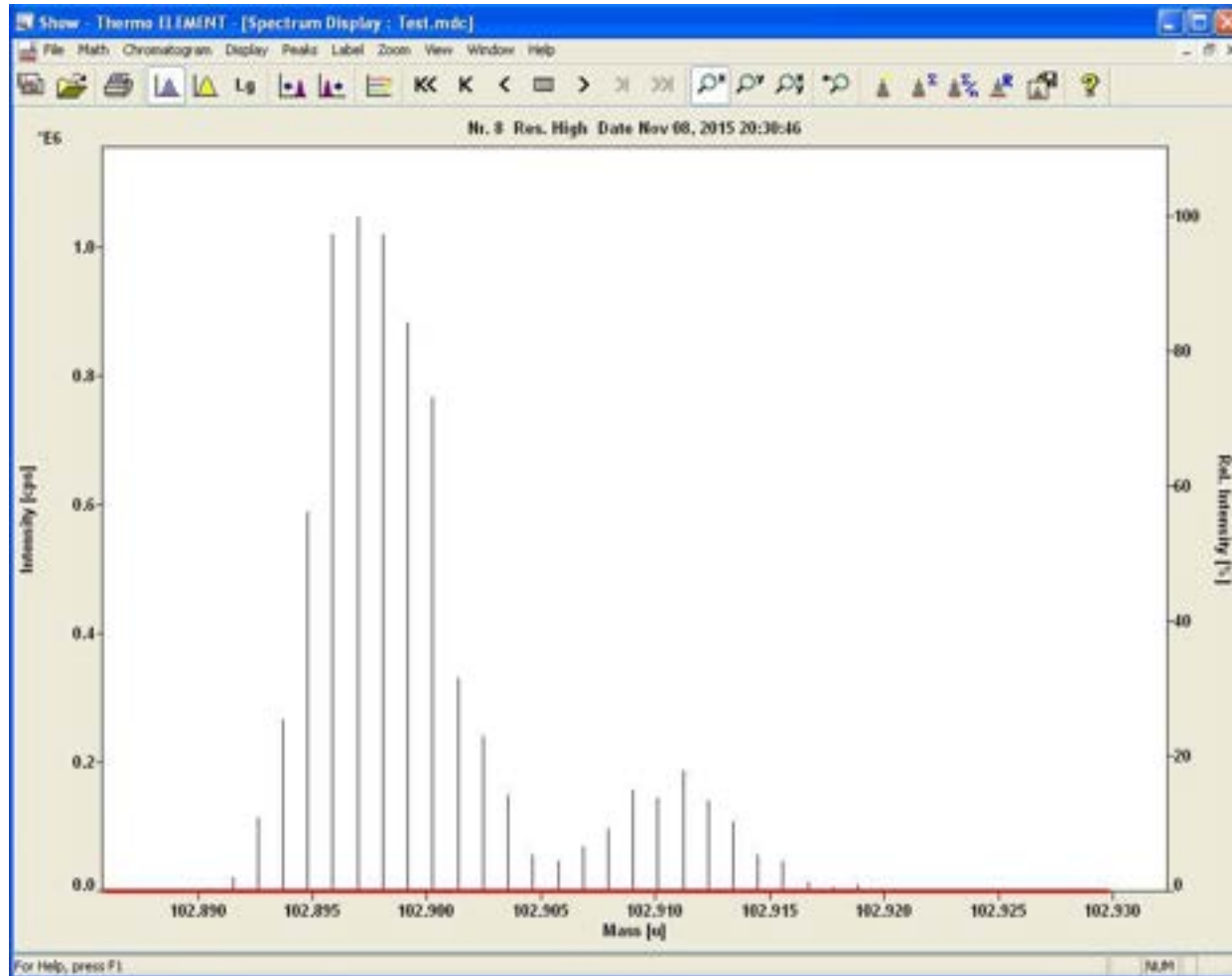
Schlechte NWG bei Rh in Cu

Cu63Ar40 $m = 102,8920$

Rh103 m $m = 102,9055$

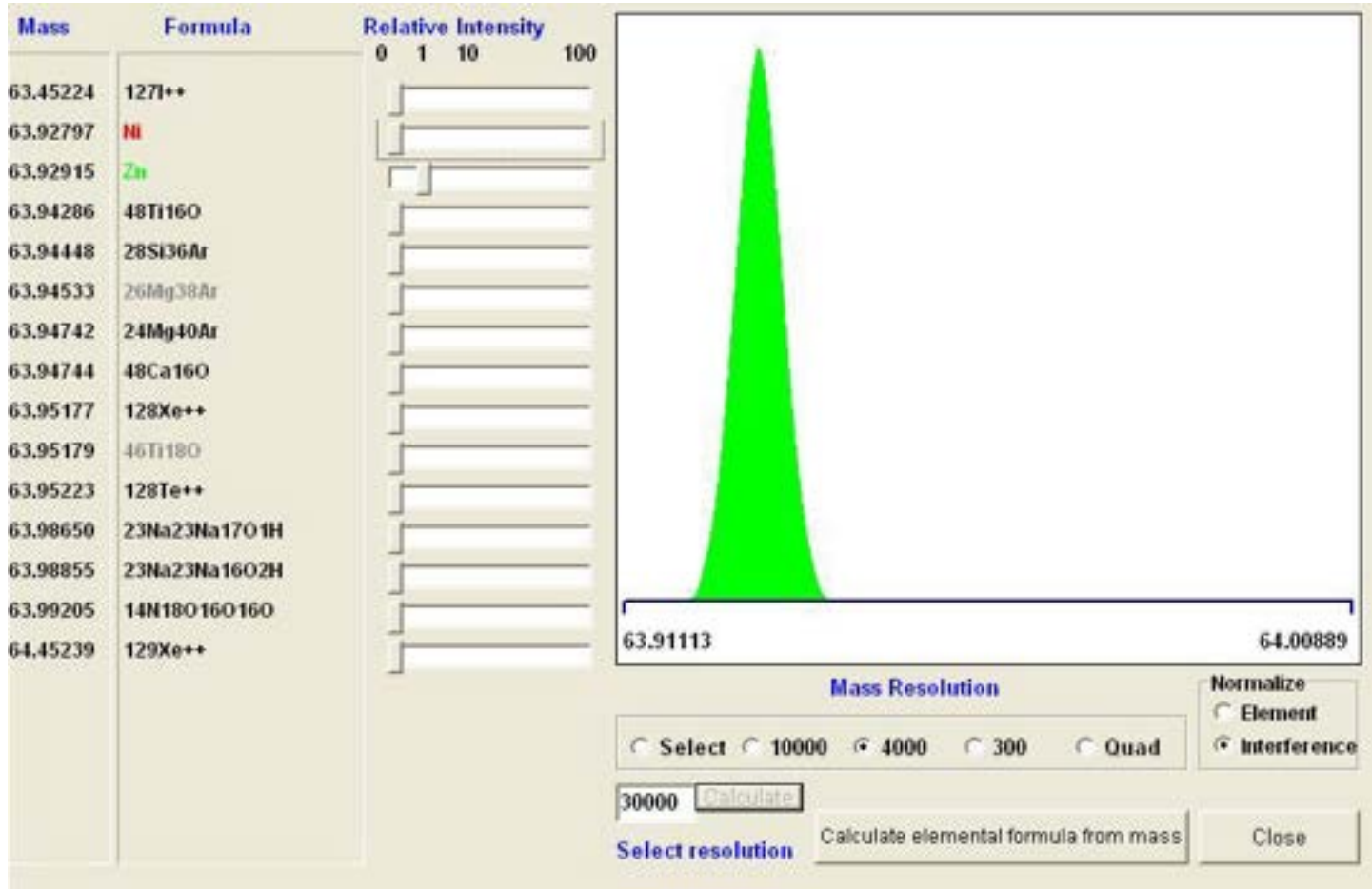
Rh in Cu MR cGD

Kalibrierung



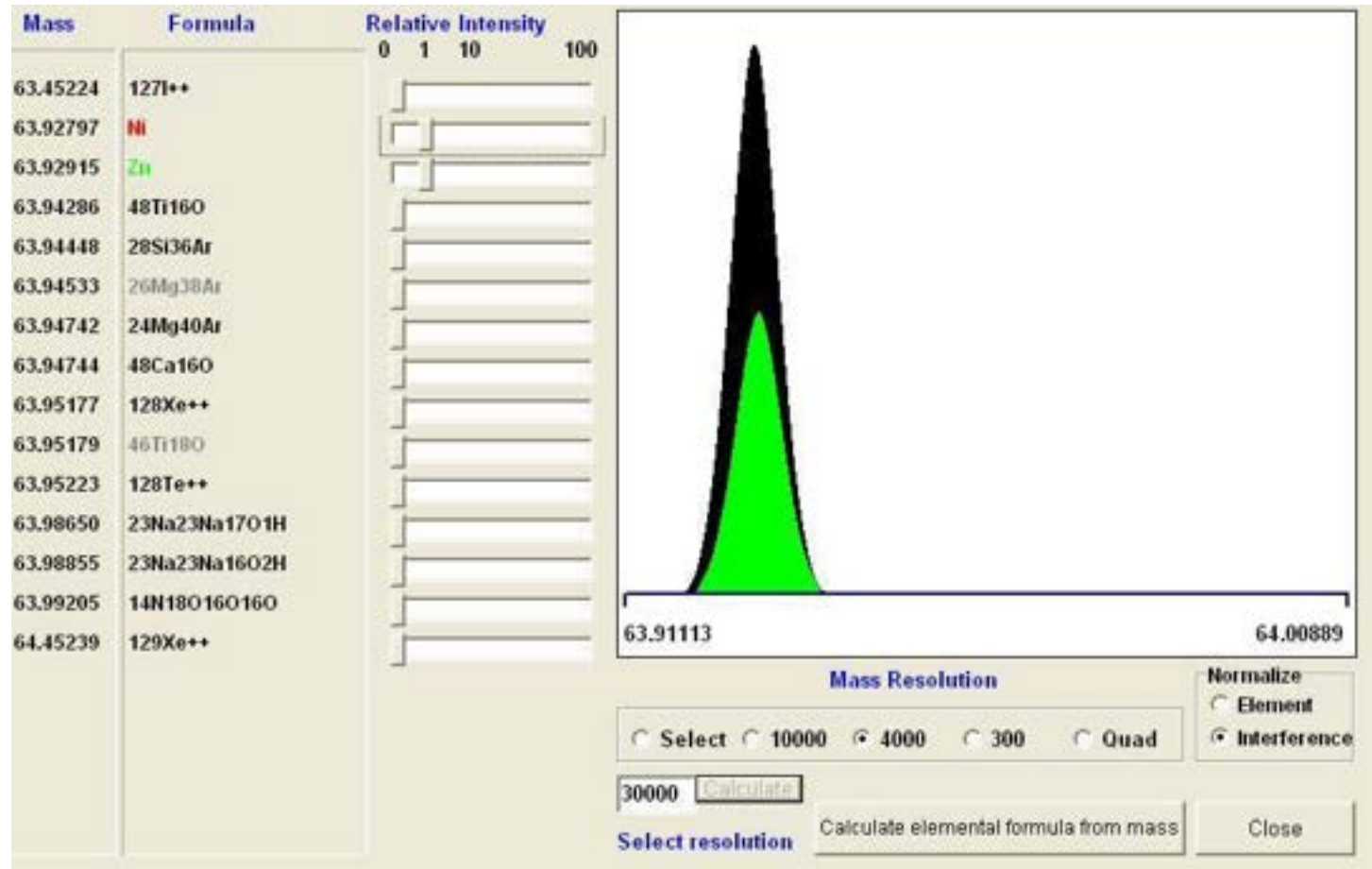
Rh in Cu HR cGD

Kalibrierung



Zn64 (m= 63,92915) Isotopenverteilung = 48,63 %

Kalibrierung



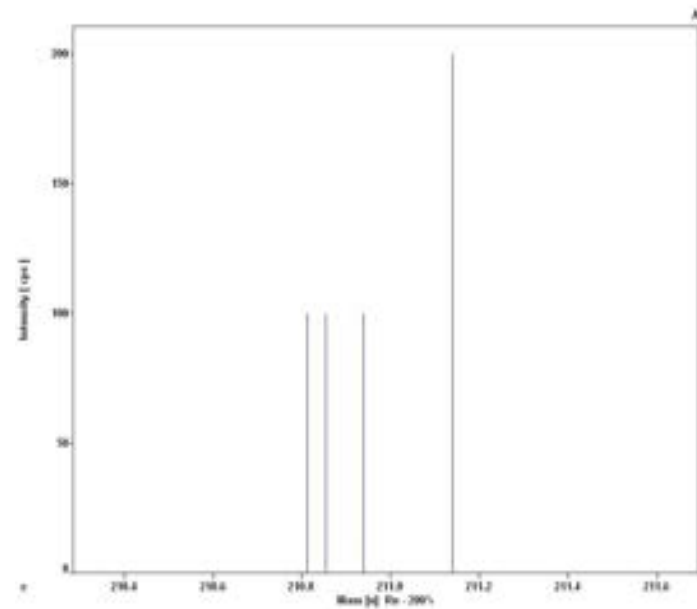
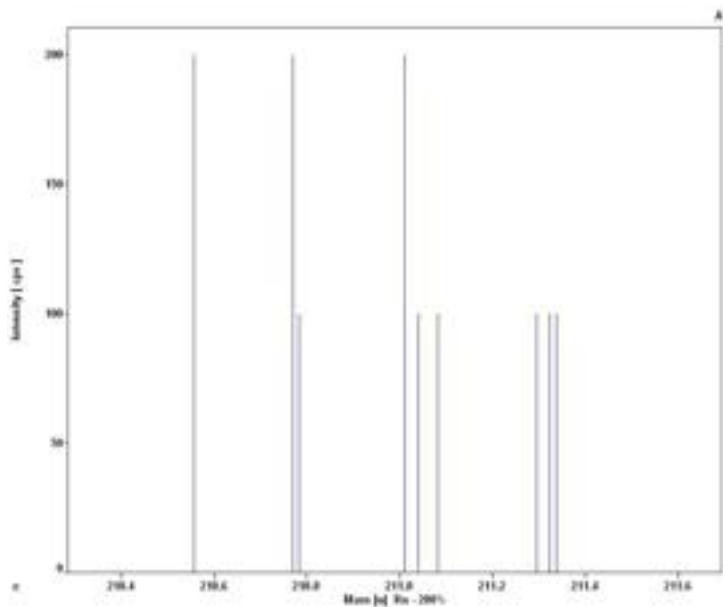
Ni64 (m= 63,9297)

Ausweichen auf Zn66 (m= 66,92713) Isotopenverteilung 27,90%

Kalibrierung

Alternative Überlegung zur Allgemeinen NWG

Entscheidend für die NWG ist das Verhältnis von Blindstrom (Detektorrauschen) und Analyt-Signal.



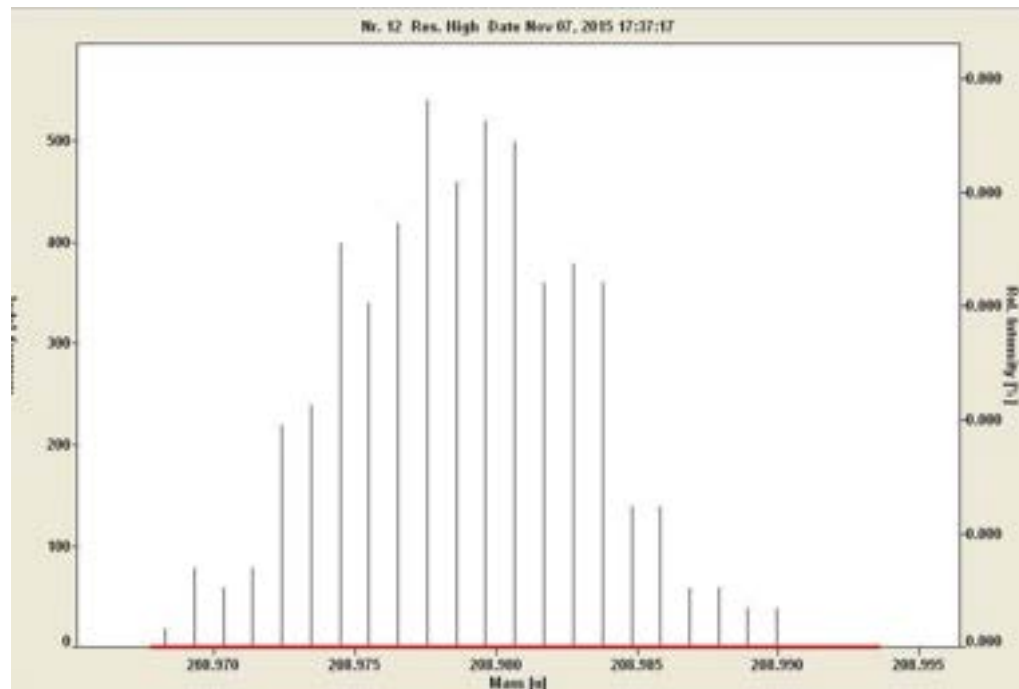
Betrachtung des Blindstrom beim Sputtern von Cu mittel cGD und pGD

Kalibrierung

Beobachtung des Blindstrom ohne Sputtervorgang.

Time [min]	cps
0,018	100
0,0354	100
0,0521	0
0,069	0
0,0859	0
[...]	
2,9219	0
2,9385	0
2,9719	0
2,9885	0
Average	19
S	45
3S	136
6S	273

Signal von 500 cps reicht zur Abhebung vom Untergrund und zur Identifizierung des Analyten



Kalibrierung

Theoretisch errechnete NWG für Peaks > 500 cps

Cu Matrix – Cu63 MR cGD

m= 62,9296

f= 0,69174

	cts	IBR [ppm]	RSF	quat [ppb]
Pd106	500	0,218	0,7451	163
Pd108	500	0,225	0,7451	168
Ag107	500	0,115	2,0369	234
Ag109	500	0,124	2,0369	252
Pt194	500	0,181	0,7329	133
Pt195	500	0,176	0,7329	129
Au197	500	0,060	0,8337	50

$$IBR_M^A = \frac{I_A}{f_M} \approx \frac{m_A}{m_M} = ppm$$

$$w_M^A = IBR_M^A \cdot RSF_M^A$$

Kalibrierung

Theoretisch errechnete NWG für Peaks > 500 cps

Cu Matrix – Cu63 HR cGD

m= 62,9296

f= 0,69174

	cts	IBR [ppm]	RSF	quat [ppb]
Pd106	500	1,055	0,7451	786
Pd108	500	1,089	0,7451	812
Ag107	500	0,556	2,0369	1133
Ag109	500	0,598	2,0369	1219
Pt194	500	0,874	0,7329	641
Pt195	500	0,852	0,7329	624
Au197	500	0,288	0,8337	240

Kalibrierung

Theoretisch errechnete NWG für Peaks > 500 cps

Au Matrix – A197 MR cGD

m= 196,96656

f= 1

	cts	IBR [ppm]	RSF	quat [ppb]
Cu63	500	0,258	3,16	816
Rh103	500	0,179	0,52	93
Pd106	500	0,653	0,95	621
Ag107	500	0,344	3,31	1140
Ag109	500	0,371	3,25	1205
Pt195	500	0,528	0,76	401
Pt196	500	0,707	0,76	538

Kalibrierung

Theoretisch errechnete NWG für Peaks > 500 cps

Au Matrix – A197 MR pGD

m= 196,96656 f= 1

	cts	IBR [ppm]	RSF	quat [ppb]
Cu63	500	1,205	2,65	3192
Rh103	500	0,833	0,79	658
Pd106	500	3,049	1,35	4116
Ag107	500	1,608	3,28	5273
Ag109	500	1,730	3,16	5468
Pt195	500	2,463	0,94	2315
Pt196	500	3,301	0,94	3103

Kalibrierung

Vergleich von IBR, StdRSF und Kalibration in Au Matrix mittels cGD

	Soll	cGD					
		IBR		StdRSF		Kalibration	
		Ist	Differenz	Ist	Differenz	Ist	Differenz
Fe56 MR	220	354	134	144	76	228	8
Fe56 HR	220	436	216	174	46	229	9
Cu63 MR	326	148	178	346	20	467	141
Cu63 HR	326	152	174	351	25	428	102
Pd106 MR	176	177	1	133	43	168	8
Pd106 HR	176	170	6	127	49	182	6
Ag107 MR	250	77	173	120	130	254	4
Ag107 HR	250	77	173	119	131	252	2
Sb121 MR	190	116	74	220	30	213	23
Sb121 HR	190	116	74	219	29	182	8
Pt196 MR	268	340	72	344	76	257	11
Pt196 HR	268	332	64	337	69	274	6
Pb206 MR	177	297	120	162	15	209	32
Pb206 HR	177	299	122	159	18	145	32
		Summe	1581		757		392

Kalibrierung

Vergleich von IBR, StdRSF und Kalibration in Au Matrix mittels cGD

	pGD						
	Soll	IBR		StdRSF		Kalibration	
		Ist	Differenz	Ist	Differenz	Ist	Differenz
Fe56 MR	220	371	151	158	62	222	2
Fe56 HR	220	499	279	210	10	235	15
Cu63 MR	326	144	182	360	34	389	63
Cu63 HR	326	154	172	390	64	408	82
Pd106 MR	176	153	23	102	74	182	6
Pd106 HR	176	143	33	105	71	194	18
Ag107 MR	250	77	173	127	123	254	4
Ag107 HR	250	83	167	139	111	263	13
Sb121 MR	190	61	129	124	66	161	29
Sb121 HR	190	66	124	137	53	176	14
Pt196 MR	268	288	20	294	26	270	2
Pt196 HR	268	307	39	310	42	283	15
Pb206 MR	177	159	18	95	82	140	37
Pb206 HR	177	180	3	103	74	148	29
		Summe	1513		892		329

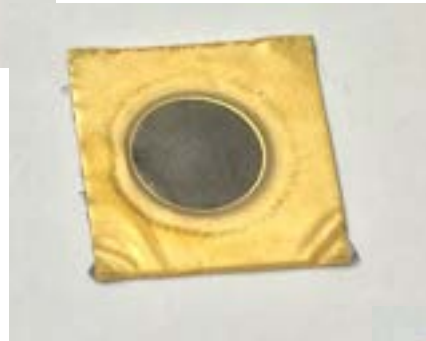
Anwendungsbeispiele

- Mittels Dokimasie und Kupfersammelschmelze Proben jeglicher Form und Zusammensetzung
- Fast alle Reinmetalle in fester Form bzw pulverförmig sowie Granulate
- Dünne Metallschichten wie Galvanikschichten mittels pGD
- Nicht leitende Pulver mittels Ta-Ring und pGD
- Legierungen
- Tiefenprofilanalyse mittels pGD

Anwendungsbeispiele

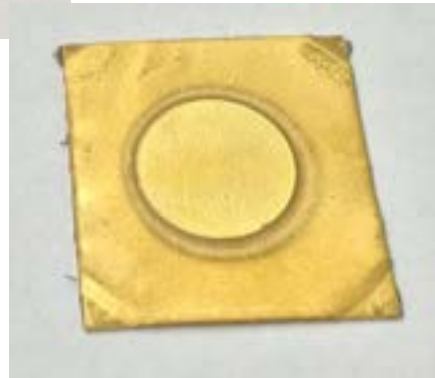


Teil einer Graphitfolie welche galvanisch im Au-Bad beschichtet wurde

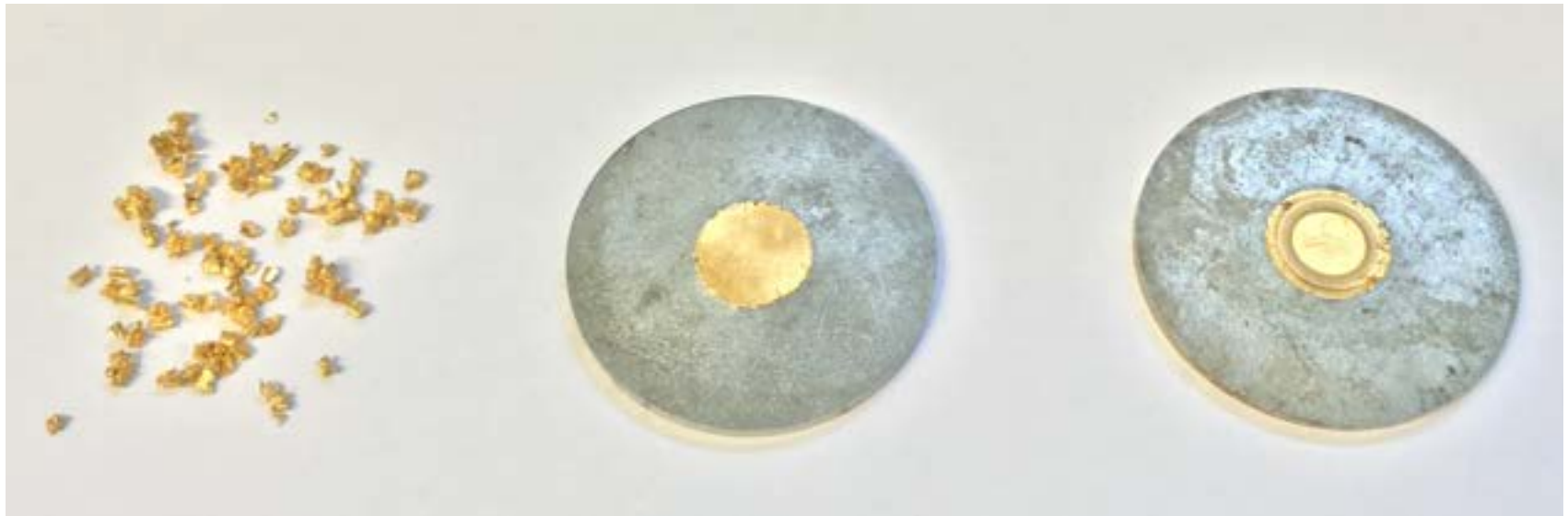


Mittels cGD ist eine Matrixanalyse nicht möglich

Erst das gepulste Messen bringt die nötige Zeit zur vollständigen Matrixanalyse



Anwendungsbeispiele



Anwendungsbeispiele





Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Impressum

Institut für Materialprüfung Glörfeld GmbH
Frankenseite 74-76
D-47877 Willich

Tel. 02154-48273-0
Fax 02154-48273-50
info@img-labor.de

Thilo Lindemann
LindemannT@img-labor.de