

Spurenanalytik in Reinkupfer mittels Glimmentladungsmassenspektrometrie

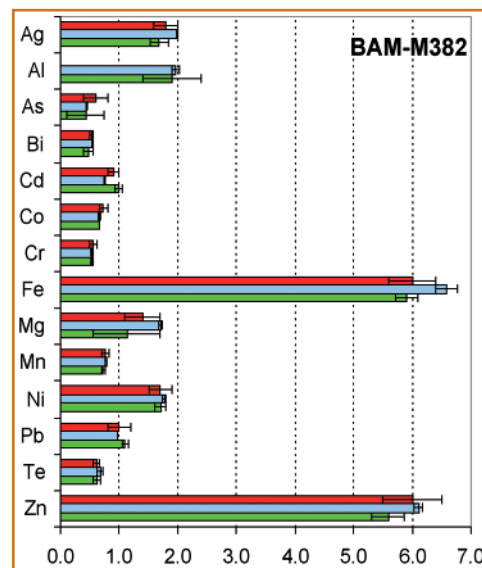
Lange, B.; Gusarova, T.; Matschat, R.; Kipphardt, H.; Panne, U. (1)

Die herausragenden Materialeigenschaften von Reinkupfer hängen sehr stark von den Verunreinigungen im Material ab. Schon die kleinsten Gehalte anderer Elemente können großen Einfluss auf die benötigten Eigenschaften haben und müssen daher zuverlässig bestimmt werden.

Als sehr leistungsfähige und jetzt auch schnelle Analysenmethode für die Untersuchung hochreiner Metalle hat sich die Glimmentladungsmassenspektrometrie (GD-MS) mit dem neuen „Element GD“ (Thermo Fisher Scientific) erwiesen. Die niedrigen Bestimmungsgrenzen und die Multi-elementfähigkeit entsprechen denen der Sektorfeld-ICP-MS, wobei bei der GD-MS als direkte Feststoffmethode die Nachteile, die aus der Auflösung der Probe resultieren können, entfallen. Allerdings stellt die zuverlässige und rückführbare Kalibration direkter Feststoffmethoden, besonders im unteren Spurenbereich, eine analytische Herausforderung dar. Eine Gehaltsberechnung mittels sogenannter Relativer Empfindlichkeitsfaktoren (RSF), wie sie in der GD-MS rou-

tinemäßig angewendet wird, ist zu ungenau und nicht rückführbar. Zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM), die gängigen Kalibrierproben in der GD-MS, stehen häufig nicht für die breite Analytpalette und den gewünschten Gehaltsbereich zur Verfügung.

Um dieses Problem zu lösen, wurden synthetische Kalibrierproben entwickelt. Dazu wurde hochreines Kupferpulver mit Elementstandardlösungen dotiert und anschließend in Stahlringe unter hohem Druck zu festen Proben gepresst. Nach Optimierung aller Messparameter wurden damit für etwa 50 Elemente Kalibrierkurven im Gehaltsbereich zwischen 0 und 10 mg kg⁻¹ aufgebaut. Anhand dieser Kalibrierkurven wurden die Kupfer-ZRM BAM-M381 – 384 analysiert und die so erhaltenen Ergebnisse der GD-MS mit Ergebnissen der SF-ICP-MS und mit den zertifizierten Werten verglichen. Die Übereinstimmung ist für die untersuchten Elemente sogar im Gehaltsbereich unter 1 mg kg⁻¹ fast durchgängig sehr gut (Bild) und bestätigt die Eignung dieser gepressten Kalibrierproben für die Analytik reiner Kupferproben.



Vergleich der Ergebnisse der GD-MS unter Verwendung gepresster, flüssig dotierter Kalibrierproben mit Ergebnissen von SF-ICP-MS und den zertifizierten Werten für das ZRM BAM-M382; die Unsicherheitsbalken entsprechen bei ICP-MS und GD-MS der Standardabweichung (n=6)

(1) Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

Homogenitätsprüfung und Analyse von reinem Kupfer mit Laserablation-ICP-Massenspektrometrie

Traub, H.; Czerwensky, M.; Matschat, R.; Kipphardt, H.; Panne, U. (1)

Vor dem Hintergrund einer steigenden Anzahl von chemischen Analysen während des Herstellungsprozesses und zur Endkontrolle sind direkte Feststofftechniken von besonderem Interesse. Laserablation in Kombination mit Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS) ist eine sehr leistungsfähige Multi-elementmethode, die mit minimaler Probenvorbereitung auskommt. Außerdem ist die LA-ICP-MS aufgrund der guten räumlichen Auflösung (Laser-spotgröße meist zwischen 10 und

200 µm) auch für Untersuchungen zur Homogenität von Materialien gut geeignet.

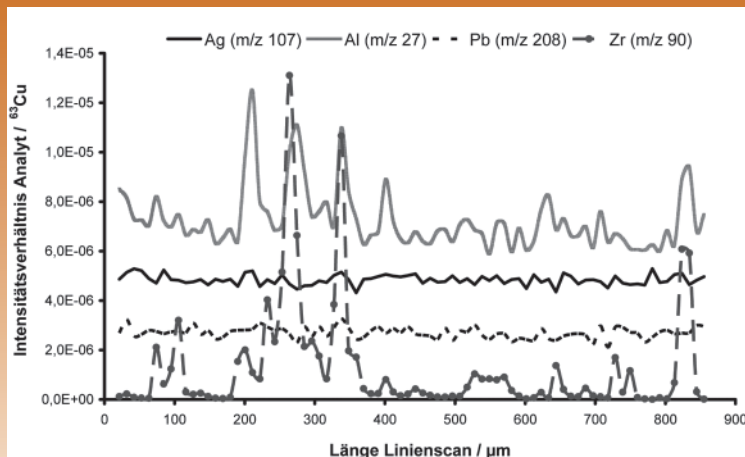
Für die Untersuchungen von Reinkupferproben kam das Laserablationssystem LSX-213 (CETAC, Omaha, USA) zusammen mit dem ICP-Sektorfeld-Massenspektrometer Element XR (Thermo, Bremen) zum Einsatz. Das Matrixelement Kupfer kann als interner Standard verwendet werden, da das ICP-MS Element XR durch die Kombination eines Sekundärelektronenvervielfachers mit einem Faraday-Detektor über einen linearen

dynamischen Bereich von 10¹² verfügt. Folgende Elementspuren wurden untersucht: Ag, Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Te, Ti und Zr.

Die LA-ICP-MS wurde für Homogenitätsuntersuchungen des BAM-Reinkupfersatzes bestehend aus den zertifizierten Referenzmaterialien (ZRM) BAM-M381 bis M384, ERM-EB385 und EB386 eingesetzt. Für die Elemente Al, Mg, Ti und Zr konnten Mikroinhomogenitäten nachgewiesen werden [1]. Die meisten der untersuchten Verunreinigungen und das Matrixelement Kupfer weisen jedoch

eine homogene Verteilung im Kupfermetall auf (Bild).

Außerdem wurde ein quantitatives Bestimmungsverfahren für die Bestimmung von Elementspuren in reinem Kupfermetall mit LA-ICP-MS entwickelt. Für die Kalibrierung der Laserablation werden feste matrixangepasste Standards mit möglichst abgestuften Analytgehalten benötigt. Es konnte gezeigt werden, dass der vorrangig für die Funkenemissionsspektrometrie und die Röntgenfluoreszenzanalyse vorgesehene BAM-Reinkupfersatz, innerhalb der beobachteten Inhomogenitäten, auch für die Kalibrierung der LA-ICP-MS geeignet ist. Messungen von Kupfer-ZRM verschiedener Hersteller ergaben eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den zertifizierten Werten. Die Bestimmungsgrenzen (9s) liegen im $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich.



Änderung der Intensitätsverhältnisse während eines Linienscans auf dem ZRM BAM-M383 (Kratergröße 200 μm , Scanrate 5 $\mu\text{m}/\text{sec}$)

[1] B. Lange, S. Recknagel, M. Czerwensky, R. Matschat, M. Michaelis, B. Peplinski, U. Panne: Analysis of pure copper – a comparison of analytical methods, *Microchim Acta*, 2007, im Druck

(1) Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Richard-Willstätter-Str. 11, 12489 Berlin, heike.traub@bam.de

Zertifizierung von Kupfer-Referenzmaterialien – Methodenvielfalt an der BAM

Lange, B.; Recknagel, S.; Richter, S. (1)

Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) produziert seit vielen Jahren zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM) für die Analyse von Kupfer und seinen Legierungen in Zusammenarbeit mit dem Arbeitsausschuss „Kupfer“ des Chemikerausschusses der Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik (GDMB). Solche Referenzmaterialien sind ein Schlüssel zur Gewährleistung von Zuverlässigkeit und Richtigkeit der Ergebnisse chemischer Analysen.

Zur Herstellung und Zertifizierung des Kalibrationsatzes für Reinkupfer BAM-M381 bis BAM-M386 dienten als Ausgangsmaterial 3 t Reinstkupferdraht, der im Vakuum aufgeschmolzen wurde. Davon wurden jeweils Abgüsse von 0,5 t vorgenommen, zu denen unterschiedliche Mengen an Verunreinigungselementen zulegiert wurden (angestrebte abgestufte Elementgehalte zwischen 0,5 mg/kg und

50 mg/kg). Jeder Abguss ergab einen Bolzen, der anschließend zu Stangen verpresst und in Zylinder mit einer Höhe von ca. 32 mm zugeschnitten wurde. Das Material wurde anschließend auf Homogenität geprüft, Inhomogenitäten konnten dabei nicht festgestellt werden.

Zur Bestimmung der Elemente Ag, Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, Zn und Zr wurden von den am Zertifizierungsringversuch beteiligten 16 Laboratorien eine Reihe unterschiedlicher Analysemethoden angewandt. Innerhalb der BAM wurden neben gängigen Methoden wie Atomemission (ICP OES), Atomabsorption (AAS), Massenspektrometrie (ICP-MS) und Photometrie auch Aktivierungsanalyse mit Photonen und Neutronen sowie Synchrotron-RFA eingesetzt. Diese Methoden wurden von keinem anderen Labor genutzt und leisteten einen bedeutenden Beitrag zur Zertifizierung, da mit ihrer Hilfe systematische Fehler anderer Analysen-



Foto: BAM

methoden aufgrund der unterschiedlichen Probenvorbereitung erkannt und eliminiert werden können.

(1) Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin