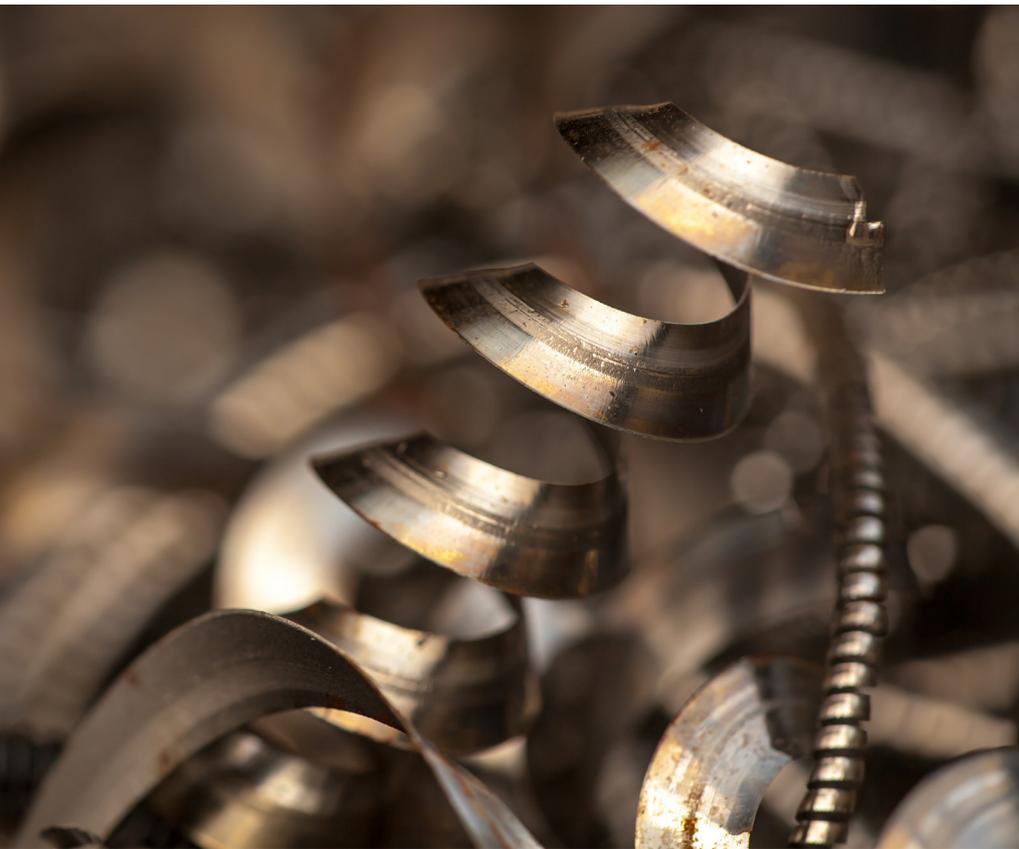


Applikationsschrift · contrAA 800 (solid AA)



Herausforderung

Die direkte Analyse von Metalllegierungen auf Spuren- und Nebenelemente ohne Probenvorbereitung zur Minimierung von Zeitaufwand und Fehlerquellen.

Lösung

Die direkte Feststoffanalytik (solid AA) umfasst das Graphitrohr-AAS contrAA 800 (D/G) mit seiner einzigartigen High-Resolution-Continuum-Source-Technologie (HR-CS-AAS) unter Verwendung des Feststoff-Autosamplers SSA 600 für eine vollautomatische Probenzufuhr und Wägung.

Bestimmung von Spuren- und Nebenelementen in Legierungen mit solid AA

Einleitung

Legierungen finden vielfältige Anwendungen. Sie werden beispielsweise in der Automobilindustrie, in Flugzeugtriebwerken, elektrischen Haushaltsgeräten, Kraftwerksgeneratoren und Müllverbrennungsanlagen eingesetzt. Während der Legierungsherstellung wird der Hauptbestandteil (z. B. Ni) mit anderen Zusatzstoffen kombiniert (z. B. Cu, Fe, Cr).

Dabei führt eine Kontamination mit unerwünschten Elementen zu einer Verschlechterung der Materialeigenschaften. Um die Reinheit und Qualität des Legierungsmaterials zu gewährleisten, ist eine regelmäßige und zuverlässige Überwachung unerlässlich. Analysetechniken für flüssige Proben erfordern in der Regel eine zeitaufwändige Probenvorbereitung der Feststoffe, bei der zusätzliche Reagenzien und Laborgeräte verwendet werden. Die daraus resultierende hohe Probenverdünnung, mögliche Kontaminationseffekte und ein generell erhöhtes Fehlerpotenzial erschweren hier insbesondere die Spurenelementanalyse. Daher sind direkte Analysetechniken für feste Proben von Vorteil. Bewährte und verbreitete direkte Analysetechniken in der Metallindustrie, wie RFA-Spektroskopie oder Funkenemissionsspektroskopie,

können hinsichtlich der Messempfindlichkeit für die Spurenelementanalyse an ihre Grenzen stoßen und sind ebenfalls störanfällig. Mit Hilfe der direkten Feststoffanalyse mittels Graphitrohr-AAS (solid AA) können Metallspäne auch ohne zeitaufwändige Vorbereitung gemessen werden. Solid AA bietet eine direkte und einfach zu handhabende Technik zur Bestimmung von Spuren- und Nebenelementen in Legierungsspänen ohne weitere Vorbereitungsschritte. Da eine Probenverdünnung entfällt, lassen sich Spurenelemente mit höchster Empfindlichkeit bestimmen. Außerdem kann die Analyse mit einem geringen Probenmaterialverbrauch im niedrigen Milligrammbereich durchgeführt werden. Die contr AA 800 Serie mit ihrer einzigartigen High-Resolution-Continuum-Source-Technologie (HR-CS-AAS) bietet zusätzliche Vorteile und erhöht die analytische Leistung bei komplexen Probenmatrices.

Diese Applikationsschrift befasst sich mit der Analyse von Legierungen auf Nickelbasis. Jedoch können auch andere metallische Werkstoffe, wie etwa Kupfer, unter vergleichbaren Bedingungen und unter Verwendung von geeignetem Kalibrierungsmaterial analysiert werden.

Materialien und Methoden

Proben und Reagenzien

Das Probenmaterial wurde in Form von Legierungsspänen bereitgestellt, die ohne weitere Vorbehandlung direkt für die Messung verwendet wurden. Diese Späne boten eine ausreichende Homogenität, sodass keine weitere Probenvorbereitung erforderlich war. Der Zerkleinerungsgrad des Probenmaterials beeinflusst die Reproduzierbarkeit der Messungen.

Es wurde eine geringe Probenmenge von ca. 0,5–3 mg in die Probenschiffchen eingewogen. Für die anschließende Analyse wurden keine zusätzliche Reagenzien wie Matrixmodifikatoren verwendet.

Geräteparameter

Die folgenden Messungen wurden mit dem contrAA 800 D/G Graphitrohr-AAS in Kombination mit dem Feststoff-Autosampler SSA 600 für eine vollautomatische Probenzuführung durchgeführt. Das Probenmaterial wurde hierfür auf pyrolytisch beschichtete Graphitplattformen dosiert. Der Transport in den Graphitofen erfolgte vollautomatisch. Die Zugabe von Flüssigkeiten, z. B. Modifizierlösungen, kann automatisch durch die mitgelieferte Flüssig-Dosiereinheit erfolgen.

Die Gerätekonfiguration, die Einstellungen für die Analyse und die Methodenparameter sind nachfolgend aufgeführt (Tabellen 1 und 2). Abbildung 1 zeigt ein Beispiel für ein Temperaturprogramm mit allen erforderlichen Heizschritten. In Tabelle 3 sind die verwendeten Temperaturprogrammschritte für alle bestimmten Analyten zusammengefasst.

Tabelle 1: Gerätekonfiguration und Material

Parameter	Spezifikation
Gerät	contrAA 800 D/G
Autosampler	SSA 600
Graphitrohr-Typ	Graphitrohr für Feststofftechnik (pyrolytisch beschichteter Graphit)
Probenträger	Plattform für Feststofftechnik (pyrolytisch beschichteter Graphit)

Tabelle 2: Methodeneinstellungen und Auswerteparameter

Element	Wellenlänge [nm]	Auswertepixel	Messzeit [s]	Modifizier	Untergrundkorrektur
Ag	206,1170	3	5	keiner	IBC
As	197,1970	3	8	keiner	IBC, CSI
Bi	223,0608	3	5	keiner	IBC
Cd	326,1055	3	5	keiner	IBC
Cu	221,4580	3	8	keiner	IBC
Mg	202,5850	3	6	keiner	IBC
Pb	283,3060	3	6	keiner	IBC
Sb	259,8050	3	9	keiner	IBC
Sn	326,2340	3	9	keiner	IBC
Te	225,9020	3	6	keiner	IBC
Tl	223,7800	3	4	keiner	IBC

IBC: Iterative Basislinienkorrektur, CSI: Korrektur spektraler Interferenzen

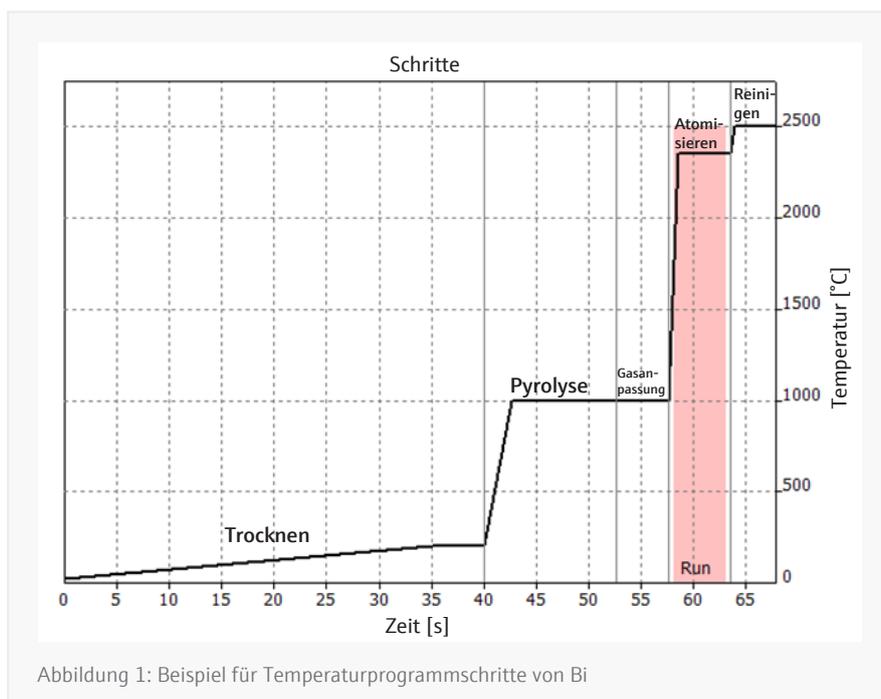


Abbildung 1: Beispiel für Temperaturprogrammschritte von Bi

Tabelle 3: Zusammenfassung der Ofenprogrammschritte für alle analysierten Elemente

Schritt Nummer	Schrittbezeichnung	Element	Temperatur [°C]	Rampe [°C/s]	Haltezeit [s]	Spülgas (Argon)
1	Trocknen	Alle Analyten	200	5	5	Max.
2	Pyrolyse	Ag	950	300	10	Max.
		As, Bi, Pb	1.000	300	10	Max.
		Cd, Te	950	300	10	Max.
		Cu, Sb	1.100	300	10	Max.
		Mg	900	300	10	Max.
		Sn	1.150	300	10	Max.
		Tl	750	300	10	Max.
3	Gasanpassung	Ag, Cd, Te	950	0	5	Stopp
		As	1.000	0	5	Min.
		As, Bi, Pb	1.000	0	5	Stopp
		Cu, Sb	1.100	0	5	Stopp
		Mg	900	0	5	Min.
		Sn	1.150	0	5	Stopp
		Tl	750	0	5	Stopp

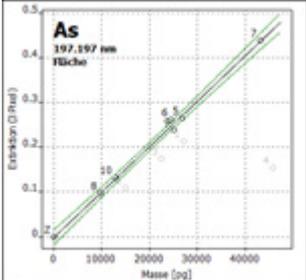
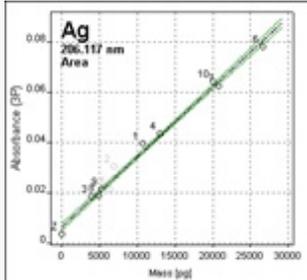
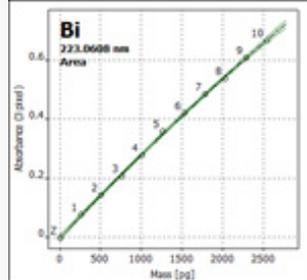
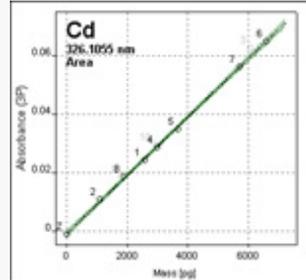
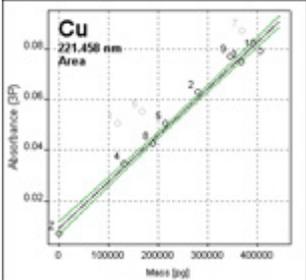
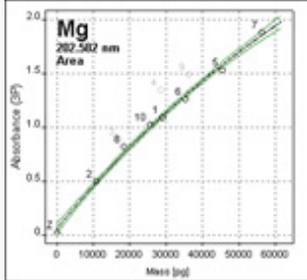
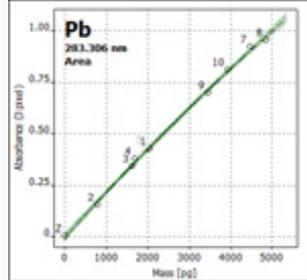
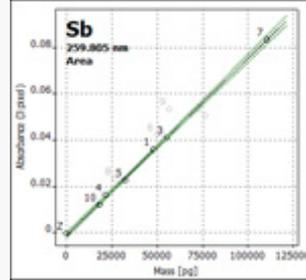
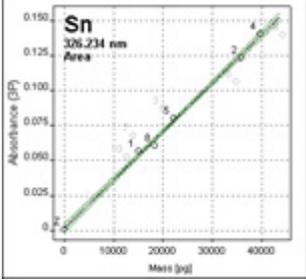
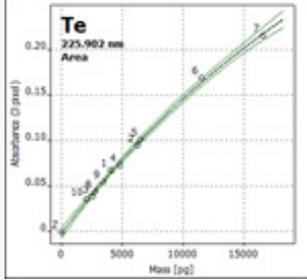
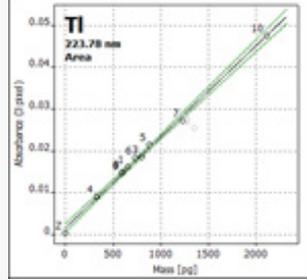
Fortsetzung von Tabelle 3: Zusammenfassung der Ofenprogrammschritte für alle analysierten Elemente

Schritt Nr.	Schrittbezeichnung	Element	Temperatur [°C]	Rampe [°C/s]	Haltezeit [s]	Spülgas (Argon)
4	Atomisieren	Ag	2.450	1.200	5	Stopp
		As	2.500	1.200	8	Min.
		Bi, Pb	2.350	1.500	5	Stopp
		Cd	2.100	1.200	5	Stopp
		Cu	2.600	1.200	8	Stopp
		Mg	2.500	1.200	6	Min.
		Sb	2.550	1.200	8	Stopp
		Sn	2.550	1.000	9	Stopp
		Te	2.300	1.200	5	Stopp
		Tl	2.000	1.200	5	Stopp
5	Reinigen	Ag, Bi, Pb	2.500	500	4	Max.
		Cd, Te, Tl	2.400	500	4	Max.
		Cu	2.650	500	4	Max.
		As, Mg	2.550	500	4	Max.
		Sb, Sn	2.600	500	4	Max.

Kalibrierung

Es wurde eine matrixangepasste Kalibrierung durchgeführt, indem verschiedene Einwaagen von verfügbaren festen Referenzmaterialien (Kalibriermaterial, zerkleinerte Nickellegierungsspäne) mit bekannten Analytkonzentrationen gemessen wurden. Informationen über das verwendete Kalibriermaterial und die daraus resultierenden Kalibrierfunktionen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Kalibriermaterial, für die Kalibrierung eingewogene Menge und daraus resultierende Kalibrierfunktionen

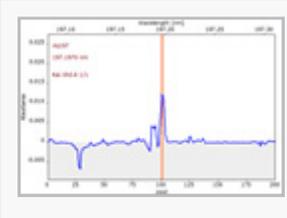
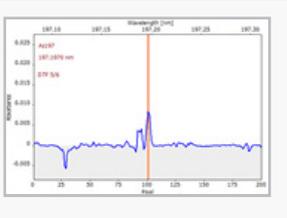
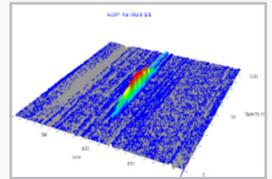
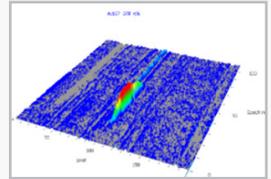
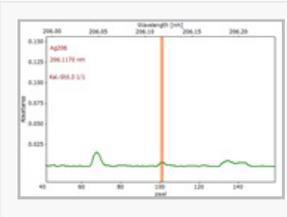
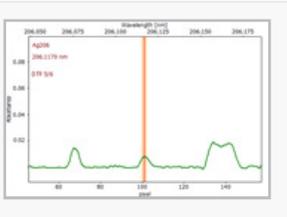
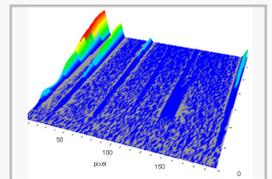
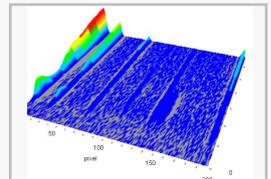
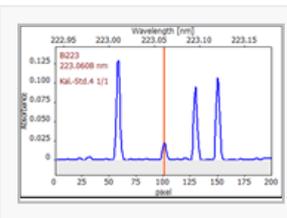
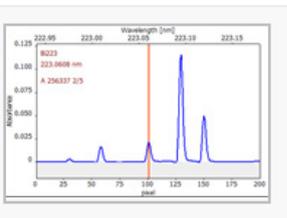
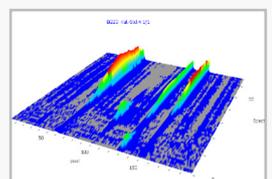
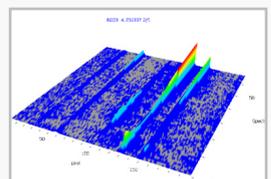
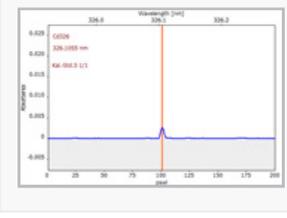
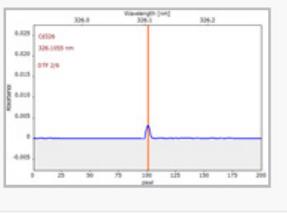
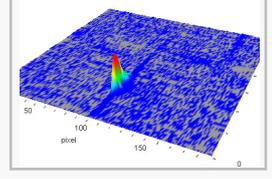
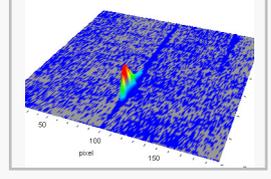
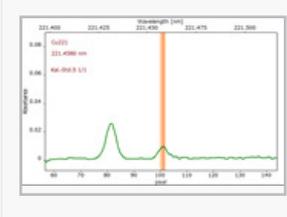
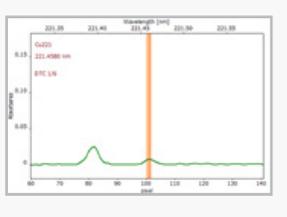
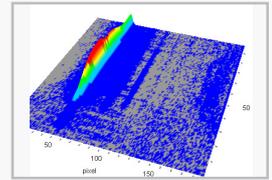
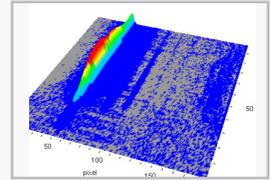
<p>As</p>	<p>Ag</p>	<p>Bi</p>	<p>Cd</p>
			
<p>Kalibriermaterial ALLOY 2 mit 42 mg/kg As eingewogene Menge 0,2–1 mg linear, $R^2(\text{adj.}) = 0,995$</p>	<p>Kalibriermaterial ALLOY STD 2 mit 2,5 mg/kg Ag eingewogene Menge 1,5–10 mg linear, $R^2(\text{adj.}) = 0,997$</p>	<p>Kalibriermaterial ALLOY STD 4 mit 0,25 mg/kg Bi eingewogene Menge 1–10 mg nicht linear, $R^2(\text{adj.}) = 0,999$</p>	<p>Kalibriermaterial ALLOY 2 mit 1,9 mg/kg Cd eingewogene Menge 0,5–3,5 mg linear, $R^2(\text{adj.}) = 0,999$</p>
<p>Cu</p>	<p>Mg</p>	<p>Pb</p>	<p>Sb</p>
			
<p>Kalibriermaterial ALLOY 1 mit 100 mg/kg Cu eingewogene Menge 1,1–4 mg linear, $R^2(\text{adj.}) = 0,996$</p>	<p>Kalibriermaterial ALLOY 2 mit 26 mg/kg Mg eingewogene Menge 0,4–1,7 mg nicht linear, $R^2(\text{adj.}) = 0,997$</p>	<p>Kalibriermaterial 898 Tracealloy B mit 2,5 mg/kg Pb eingewogene Menge 0,3–2 mg nicht linear, $R^2(\text{adj.}) = 0,997$</p>	<p>Kalibriermaterial ALLOY 3 mit 45 mg/kg Sb eingewogene Menge 0,4–2,4 mg linear, $R^2(\text{adj.}) = 0,999$</p>
<p>Sn</p>	<p>Te</p>	<p>Tl</p>	
			
<p>Kalibriermaterial ALLOY STD 3 mit 12 mg/kg Sn eingewogene Menge 1–3,7 mg linear, $R^2(\text{adj.}) = 0,997$</p>	<p>Kalibriermaterial ALLOY 1 mit 4,4 mg/kg Te eingewogene Menge 0,4–3,8 mg nicht linear, $R^2(\text{adj.}) = 0,997$</p>	<p>Kalibriermaterial ALLOY STD 2 mit 0,9 mg/kg Tl eingewogene Menge 0,6–2,3 mg linear, $R^2(\text{adj.}) = 0,997$</p>	

Ergebnisse und Diskussion

Typische Signalformen und spektrale Umgebung

Im Folgenden werden charakteristische Spektren in 2D und 3D für die verwendeten Analyselinien gezeigt (Tabelle 5).

Tabelle 5: Charakteristische Signalformen und spektrale Umgebung der Analyselinien

Element	2D-Spektrum		3D-Spektrum	
	Kalibriermaterial	Probe	Kalibriermaterial	Probe
As	24,6 ng As	„ALLOY 3“	24,6 ng As	„ALLOY 3“
				
Ag	3.893 pg Ag	„ALLOY 3“	3.893 pg Ag	„ALLOY 3“
				
Bi	1.012 pg Bi	„ALLOY 6“	1.012 pg Bi	„ALLOY 6“
				
Cd	3.648 pg Cd	„ALLOY 3“	3.648 pg Cd	„ALLOY 3“
				
Cu	214,9 ng Cu	„ALLOY 2“	214,9 ng Cu	„ALLOY 2“
				

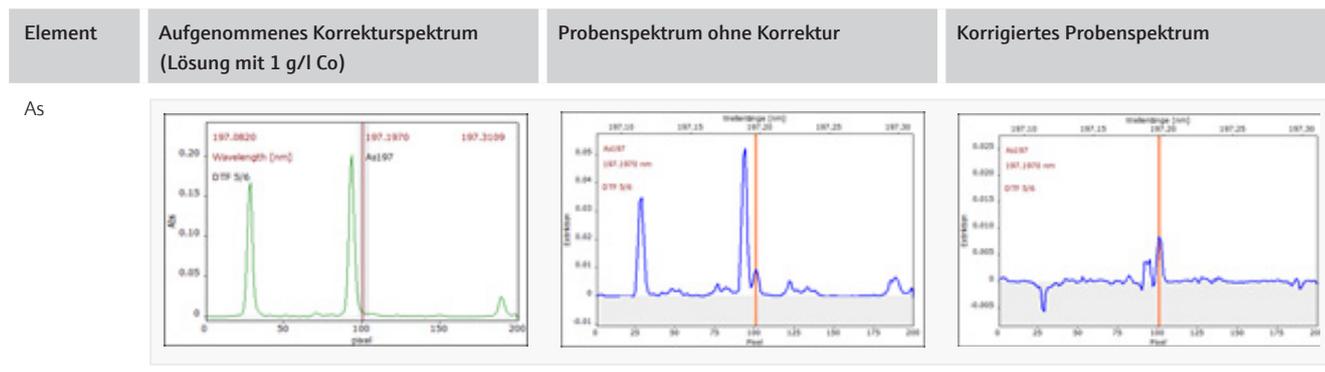
Fortsetzung von Tabelle 5: Charakteristische Signalformen und spektrale Umgebung der Analysenlinien

Element	2D-Spektrum		3D-Spektrum	
	Kalibriermaterial	Probe	Kalibriermaterial	Probe
Mg	45,2 ng Mg	„ALLOY 3“	45,2 ng Mg	„ALLOY 3“
Pb	1.620 pg Pb	„ALLOY 6“	1.620 pg Pb	„ALLOY 6“
Sb	21,5 ng Sb	„ALLOY 1“	21,5 ng Sb	„ALLOY 1“
Sn	39,8 ng Sn	„ALLOY 2“	39,8 ng Sn	„ALLOY 2“
Te	11,5 ng Te	„ALLOY 2“	11,5 ng Te	„ALLOY 2“
Tl	1.230 pg Tl	„ST 3“	1.230 pg Tl	„ST 3“

CSI – Korrektur der spektralen Interferenzen

Matrixbedingte Molekülbanden oder ausgeprägte atomare Absorptionspeaks können zu einer teilweisen oder direkten Überlagerung der Analytlinie und zu falsch erhöhten Ergebnissen führen. Diese spektralen Interferenzen können mit dem in die Software integrierten CSI-Tool (Correction of Spectral Interferences) minimiert bzw. kompensiert werden. Hierfür wird der mathematische Algorithmus LSBC („Least Squares Background Correction“) verwendet. Dazu werden ein oder mehrere Referenzspektren störender Matrixverbindungen aufgenommen. Anschließend werden die Referenzspektren vom Probenspektrum subtrahiert (Korrekturmodell). Auf diese Weise kann der strukturierte Untergrund reduziert werden. Das erstellte Korrekturmodell kann in die Methode implementiert werden und wird bei Bedarf automatisch angewendet. Tabelle 6 zeigt das Korrekturmodell und dessen Auswirkung auf den Analytpeak der Arsenlinie bei 197,1970 nm, die teilweise von einer benachbarten Cobalt-Atomlinie überlagert wird.

Tabelle 6: Spektrale Korrektur von As197 mit Cobalt (CSI-Korrekturmodell)



Grün: Korrekturspektrum des störenden Stoffes (Co 1 g/l), Blau: Analytspektrum

Messergebnisse

Die Messergebnisse der untersuchten Proben sind in Tabelle 7 aufgeführt. Zusätzlich wurde Referenzmaterial mit einer bekannten Analytkonzentration (Zielwert) als Qualitätskontrolle gemessen.

Tabelle 7: Messergebnisse

Probe	Element	Zielwert (Ref.material) [mg/kg]	Gemessene Konzentration [mg/kg]	RSD (n=6) [%]	Probe	Element	Zielwert (Ref.material) [mg/kg]	Gemessene Konzentration [mg/kg]	RSD (n=6) [%]	
ALLOY 1	As	23	26,7	18,9	ALLOY 3	Cu	-	129	11,2	
	Ag	-	2,0	7,3		Mg	-	39,2	13,1	
	Cd	-	0,94	3,7		Sn	-	35,2	21,5	
	ALLOY 2	Mg	-	16,8	10,5	ALLOY 4	Bi	-	< BG	-
		Sb	10	15,8	18,9		Pb	-	0,079	19,8
		Sn	-	13,9	20,5	ALLOY 5	Bi	-	1,07	9,0
		Te	8	8,97	6,1		Pb	-	1,33	8,8
ALLOY 3	Ag	-	3,44	11,4	ALLOY 6	Bi	-	0,344	4,8	
	Cu	-	121	12,0		Pb	-	0,443	3,4	
	Sb	20	26,3	15,5	ALLOY STD 1	Bi	1.0	1,02	16,3	
	Sn	-	22,2	13,7		Pb	1.0	1,15	4,5	
	Te	18	18,1	6,4		Sn	8.0	7,79	19,9	
ALLOY 4	As	70	66,7	15,5	ALLOY STD 2	Pb	2.5	2,74	2,7	
	Ag	-	8,78	8,1	ALLOY STD 3	Ag	1.0	1,13	12,4	
	Cd	-	1,91	2,6		Tl	2	2,72	4,0	

RSD: Relative Standardabweichung von sechs Messwiederholungen

In Tabelle 8 sind die Nachweis- (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG), die mithilfe des Blindwertverfahrens (3- oder 9-fache Standardabweichung von 11 Messwiederholungen eines leeren Probenschiffchens) ermittelt wurden, für die verwendeten Analyselinien und Messbedingungen aufgeführt. Die Werte sind in Gesamtmasse (ng) angegeben und für ein mittleres Probengewicht von 1,0 mg ($\mu\text{g}/\text{kg}$) berechnet. Für Ag, Cd, Cu, Mg, Sb, Sn, Te und Tl wurden aufgrund der hohen Analytkonzentration in den Proben unempfindliche Analyselinien gewählt. Durch die Verwendung empfindlicher Primärlinien können NWG/BG-Werte im niedrigen $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich erreicht werden.

Tabelle 8: Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen für die genutzten Wellenlängen

Element	Analytlinie [nm]	Gesamtmasse [ng]		Massenanteil für 1 mg Probeneinwaage [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	
		NWG	BG	NWG	BG
As	197,1970	0,056	0,17	56	170
Ag	206,1170	0,46	1,38	460	1.380
Bi	223,0608	0,37	1,11	370	1.110
Cd	326,1055	0,13	0,39	130	390
Cu	221,4580	4,9	14,7	4.900	14.700
Mg	202,5850	1,3	3,9	1.300	3.900
Pb	283,3060	0,03	0,09	30	90
Sb	259,8050	2,6	7,8	2.600	7.800
Sn	326,2340	0,64	1,9	640	1.900
Te	225,9020	0,43	1,3	430	1.300
Tl	223,7800	0,08	0,24	80	240

Zusammenfassung

Für die Analyse fester Proben werden direkte Analysetechniken bevorzugt, da sie erhebliche Vorteile in Bezug auf die Zeiteffizienz und den Einsatz zusätzlicher Chemikalien bieten. Mit dem hochauflösenden Atomabsorptionsspektrometer (HR-CS-AAS) contrAA 800 D/G sind dank einer Xenon-Kurzbogenlampe als kontinuierlicher Lichtquelle alle Absorptionslinien der Elemente im Spektralbereich von 185–900 nm zugänglich. Der spektrale Untergrund wird direkt und unabhängig von der verwendeten Wellenlänge auf der Analysenlinie korrigiert. Dies vereinfacht die Methodenentwicklung und die Auswahl geeigneter Linien. In Kombination mit der solid AA-Option können Elemente mit einem schnellen und kurzen Ofenprogramm bestimmt werden, bei dem eine matrixangepasste Kalibrierung mit einem Referenzmaterial ähnlich der Probenmatrix verwendet wird. Für die in dieser Applikationsschrift durchgeführten Messungen wurden zusätzlich Referenzmaterialien mit vorgegebenen Zielkonzentrationen der Analyten analysiert, um die Messgenauigkeit der Methodik zu überprüfen.

Die Messergebnisse der Referenzproben liegen im Bereich der Zielwerte. Somit konnten die Eignung und die analytischen Möglichkeiten der solid AA-Technik für die Analyse der zu untersuchenden Elemente in Legierungen auf Nickelbasis gezeigt werden. Die hohe Nachweisstärke der solid AA-Technik ermöglicht für einige Elemente die Verwendung unempfindlicher Absorptionslinien. Die spektrale Umgebung der Analysenlinien zeigt weitere atomare Absorptionsspeaks, welche durch andere Matrixkomponenten verursacht werden (siehe Tabelle 5). Aufgrund der hohen Auflösung des Spektrometers werden diese Peaks von der Analysenlinie separiert. Somit traten bei den durchgeführten Messungen keine signifikanten spektralen Interferenzen auf. Eine teilweise spektrale Überlappung der verwendeten Arsenlinie durch Cobalt konnte mithilfe des CSI-Softwaretools kompensiert werden.

Die geringe eingewogene Probenmenge (ca. 0,5–3 mg) stellt hohe Anforderungen an die Homogenität des Probenmaterials. Aus diesem Grund liegen die RSD-Werte unter Verwendung von solid AA in der Regel höher als bei Flüssigtechniken. Daher ist eine höhere Anzahl von Messwiederholungen (mindestens fünf) für jede Probe empfehlenswert. Die Reproduzierbarkeit kann durch eine feinere Zerkleinerung der Metallspäne verbessert werden.

Die solid AA-Technik wird für Analyseaufgaben mit mäßigem Probendurchsatz von maximal vier oder fünf Elementen mit bis zu 15 Proben pro Tag empfohlen. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit für Verunreinigungen im Spurenbereich stellt die solid AA eine geeignete Methode zur Ergänzung der bereits etablierten direkten Analysetechniken dar.



Abbildung 2: Automatischer Feststoffprobengeber SSA 600