

Herausforderung

Bestimmung von Spurenelementverunreinigungen in hochreinem Kupfermetall

Lösung

Einfacher Salpetersäureaufschluss, gefolgt von einer Analyse mit dem hochempfindlichen PlasmaQuant MS Elite

Bestimmung von Verunreinigungen in hochreinem Kupfer mittels ICP-MS

Einleitung

Hochreines Kupfer ist ein hervorragender elektrischer Leiter und wird häufig für die Herstellung elektrischer Geräte verwendet, obwohl geringe Mengen an Verunreinigungen die Leitfähigkeit von Kupfer erheblich verringern können. Elektrokabel werden aus reinem Kupfer hergestellt, da sie Strom über viele Kilometer durch Hochspannungsleitungen transportieren müssen.

Die Eigenschaften von reinem Kupfermetall sind hohe Duktilität, hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit, hohe Schlagzähigkeit, gute Kriechbeständigkeit (Verformung) bei Hitze oder mechanischer Belastung, leichte Schweißbarkeit und geringe relative Flüchtigkeit im Hochvakuum aufgrund des geringen Sauerstoffgehalts.

Hochreines Kupfer wird durch Elektrolyse hergestellt, bei der weniger reines, anodisches Kupfer, das aus der Aufkonzentrierung und Verhüttung von Kupfererzmineralien gewonnen wird, an der Kathode zu mehr als 99,99 % Kupfer reduziert wird.

ICP-MS bietet die Möglichkeit, Nachweisgrenzen von unter einem Mikrogramm pro Kilogramm (ppb) zu erreichen, was es zu einem idealen Instrument für die quantitative Analyse von Verunreinigungen in reinen Metallen wie Kupfer macht. Das hochempfindliche Modell PlasmaQuant MS Elite, das mehr als 1,5 Millionen cps pro ein ppb Indium 115 erreicht, wird anhand der Analyse von hochreinen Kupfermetallproben und Standardreferenzmaterialien demonstriert.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

Für die Herstellung der Lösungen wurden die folgenden hochreinen Reagenzien verwendet:

- Deionisiertes Wasser (> 18,2 MΩ·cm, Millipore MilliQ)
- Salpetersäure Supra-Qualität 69 % (ROTIPURAN® Supra)
- Drei unbekannt Reinkupferproben mit den Bezeichnungen AM-1.1, AM-2.1 und AM-3.1
- Bundesanstalt für Materialforschung, Referenzmaterial BAM-M382 Reinkupfer

Kalibrierstandards

Kalibrierlösungen, die den Bereich von 0 bis 500 µg/l abdecken, wurden aus ICP-MS-Mehrelementstandards in 1 % HNO₃ hergestellt. Die interne Standardlösung wurde online über ein Y-Stück mit den Analyt isotopen ⁴⁵Sc, ⁸⁹Y und ¹⁹³Ir in einer Konzentration von 20 µg/l zugegeben.

Instrumentierung

Tabelle 1: PlasmaQuant MS Elite Betriebsbedingungen

Parameter	Spezifikation
Plasmagasstrom	7,50 l/min
Hilfsgasstrom	1,10 l/min
Vernebler-Gasstrom	1,03 l/min
RF-Leistung	1,25 kW
Pumprate	13 rpm
Stabilisierungsverzögerung	20 s
Verweilzeit	10.000 µs
Anzahl der Replikate	5
Scan pro Replikat	10
Ionen-Optik	Auto-optimiert
Zerstäuber-Typ	Micromist™ 0,4ml/min
Sprühkammer-Typ	Scott Sprühkammer
Temperatur der Sprühkammer	3 °C
Plasmabrenner	Einteilige Quarzfackel mit 2,4-mm-Injektor
iCRC-Gas-Modi	Wasserstoff (H ₂) - ⁵⁷ Fe, ⁷⁵ As, ⁷⁸ Se Helium (He) - ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶⁶ Zn Ohne Gas - ¹⁰⁷ Ag, ¹¹⁴ Cd, ¹¹⁸ Sn, ¹²¹ Sb, ¹²⁵ Te, ²⁰⁶⁻²⁰⁸ Pb, ²⁰⁹ Pb
Interne Standardelemente	⁴⁵ Sc, ⁸⁹ Y, ¹⁹³ Ir
Autosampler	ASPO 3300

Probenvorbereitung

Die Proben wurden in einem offenen Gefäß mit etwa 1 g Probenmaterial in 10 ml Suprapur 69 % Salpetersäure aufgeschlossen. Nach dem vollständigen Aufschluss wurden die Gefäße auf 50 ml aufgefüllt. Die Proben wurden in zweifacher Ausführung vorbereitet und vor der Analyse mit dem PlasmaQuant MS Elite ICP-MS 20-fach in hochreinem Wasser verdünnt.

Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund der zu erwartenden Argon- und Matrixinterferenzen bei bestimmten Masse/Ladung-Verhältnissen wurden einige Isotope mit Kollisions- und Reaktionsgasen unter Verwendung der iCRC-Technologie gemessen. Drei Messmodi (H_2 , He und ohne Gas), wie in Tabelle 1 definiert, wurden verwendet, um eine störungsfreie Messung in einer einzigen Analyse für jede Probe zu gewährleisten. Keines der zu messenden Analyt-Isotope ist durch Cu, Cu-Oxide oder -Doppeltgeladene interferiert.

Tabelle 2: Potenzielle Interferenzen und verwendete iCRC-Gase

Element	Potenzielle Störungen	iCRC Modus	Element	Potenzielle Störungen	iCRC Modus
^{52}Cr	$^{40}Ar^{12}C$, $^{36}Ar^{16}O$	He	^{107}Ag	-	no gas
^{55}Mn	$^{39}K^{16}O$, $^{41}K^{14}N$	He	^{114}Cd	-	no gas
^{57}Fe	$^{40}Ar^{17}O$, $^{41}K^{16}O$	H_2	^{118}Sn	-	no gas
^{59}Co	$^{43}Ca^{16}O$	He	^{121}Sb	-	no gas
^{60}Ni	$^{44}Ca^{16}O$	He	^{125}Te	-	no gas
^{66}Zn	$^{26}Mg^{40}Ar$, $^{34}S^{16}O_2$	He	$^{206-8}Pb$	-	no gas
^{75}As	$^{35}Cl^{40}Ar$	H_2	^{209}Bi	-	no gas
^{78}Se	$^{38}Ar^{40}Ar$	H_2			

Die durchschnittlichen Ergebnisse der drei unbekanntes Kupfermetallproben und einer Analyse des reinen Kupferreferenzmaterials sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Wiederfindungsraten im BAM M382-Referenzmaterial lagen innerhalb von $\pm 10\%$ der zertifizierten Werte für jeden Analyten, während die relative Standardabweichung der Messungen der Doppelbestimmungen unter 5% lag, was die Reproduzierbarkeit und Robustheit der Methode belegt. Die ausgezeichnete Häufigkeitsempfindlichkeit des PQMS Elite zeigt sich auch in der ausgezeichneten Wiederfindung von ^{66}Zn , einem Isotop, das direkt neben dem hochintensiven ^{65}Cu -Isotop liegt, das sich aus der kupferreichen Matrix ergibt.

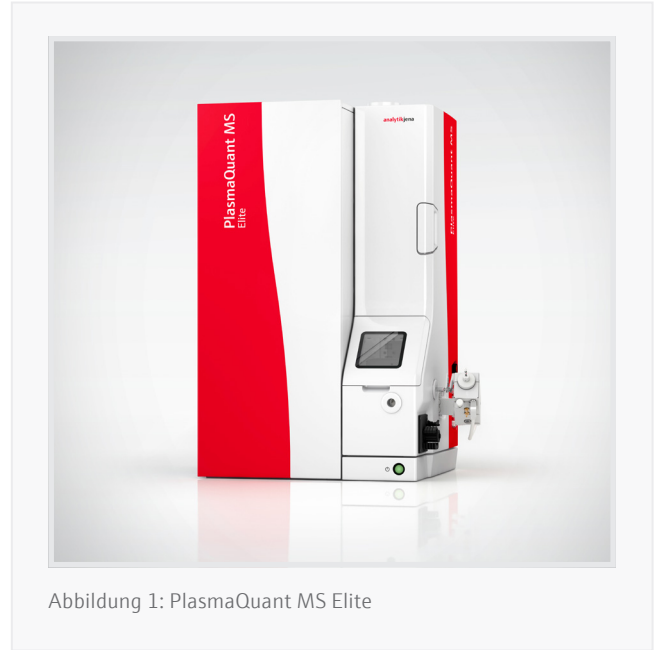
Tabelle 3: Durchschnittliche Ergebnisse von Doppelmessungen von aufgeschlossenen reinen Kupferproben

Element	AM-1.1 (mg/kg)	AM-2.1 (mg/kg)	AM-3.1 (mg/kg)	BAM M382 (mg/kg)	BAM M382 zertifizierte Werte (mg/kg)
^{52}Cr	0,13	1,07	6,57	0,61	$0,56 \pm 0,06$
^{55}Mn	0,22	1,18	6,65	0,76	$0,76 \pm 0,06$
^{57}Fe	Nicht detektiert	12,04	31,30	6,23	$6,0 \pm 0,4$
^{59}Co	0,033	1,22	3,55	0,72	$0,73 \pm 0,07$
^{60}Ni	0,62	3,23	5,47	1,66	$1,7 \pm 0,2$
^{66}Zn	5,01	7,44	11,97	6,25	$6,0 \pm 0,5$
^{75}As	0,061	1,65	5,21	0,66	$0,6 \pm 0,2$
^{78}Se	Nicht detektiert	0,75	3,20	0,64	$0,6 \pm 0,1$
^{107}Ag	0,10	4,52	10,10	1,84	$1,8 \pm 0,2$
^{114}Cd	0,12	1,40	4,22	0,90	$0,90 \pm 0,09$
^{118}Sn	3,71	4,84	9,76	4,40	$4,29 \pm 0,21$
^{121}Sb	0,21	1,18	9,50	0,80	$0,7 \pm 0,2$
^{125}Te	0,37	1,20	6,22	0,68	$0,61 \pm 0,06$
$^{206-8}Pb$	0,52	1,42	5,91	1,12	$1,0 \pm 0,2$
^{209}Bi	0,03	1,14	3,79	0,56	$0,53 \pm 0,03$

Zusammenfassung

Es wurde eine einfache und robuste Methode für die Vorbereitung und Bestimmung von Verunreinigungen in hochreinen Kupferproben entwickelt. Die Analyse eines zertifizierten Referenzmaterials wurde durchgeführt, um die Genauigkeit und Präzision der Methode zu validieren. Das PlasmaQuant MS Elite wurde aufgrund seiner überlegenen Empfindlichkeit, die sich aus der dreidimensionalen Kontrolle des Ionenstrahls ergibt, als Instrument der Wahl ausgewählt. Dies ermöglicht es, die niedrigstmöglichen Nachweisgrenzen zu erreichen, was besonders wichtig ist, da Verunreinigungen in hochreinen Metallen immer im Ultraspurenbereich (ppb- und sub-ppb-Bereich) vorliegen.

Besonders erwähnenswert ist, dass alle elementaren Verunreinigungen in einer stark Kupfer-haltigen Matrix interferenzfrei innerhalb weniger als 3 Minuten analysiert wurden. Mithilfe des innovativen Eco Plasma RF-Generator-Designs wurde mit < 10 l/min nur die Hälfte des im Wettbewerb üblichen Argon-Verbrauchs verwendet. Dies ermöglicht erhebliche Einsparungen in den Betriebskosten.



Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.0
de · 02/2023

© Analytik Jena | Bilder ©: AdobeStock/salita2010