

Charakterisierung eines neuartigen Elementmassenspektrometers (ICP-QQQ-MS) für die Detektion von Spurenverunreinigungen in Spezialchemikalien

K. Böting^{1,2}, S. Treu², P. Leonhard², N.H. Bings¹

¹ Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Labor für Anorganische Spurenanalytik und Plasmaspektrometrie, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz, kboeting@students.uni-mainz.de

² Merck KGaA, Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt

Einleitung

Die Elementmassenspektrometrie (ICP-MS) erlaubt die Detektion vieler Elemente mit Nachweisgrenzen im ng/kg-Bereich. Limitierende Faktoren dieser Analysetechnik sind, neben der Reinheit der verwendeten Reagenzien, spektrale Interferenzen. Zu deren Reduzierung oder gar Beseitigung werden zum einen hochauflösende Massenspektrometer, besonders aber ICP-MS Systeme mit Kollisions-/Reaktionszellen (CC) eingesetzt.¹ Abhängig von Analyt und Matrix ist jedoch eine hinreichend genaue Quantifizierung auch mittels Kollisions-/Reaktionszelle problematisch, was vor allem auf persistente Interferenzen, die nicht ausreichend durch diesen Aufbau entfernt werden können, zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wurde das neuartige Triple-Quadrupol-Elementmassenspektrometer (ICP-QQQ-MS) entwickelt, um eine weitere Reduktion der spektralen Interferenzen als auch des Untergrundsignals zu erreichen.

Analyten

Zwei wichtige Materialien für die Displaytechnologie werden hinsichtlich ihrer Elementverunreinigungsprofile untersucht:

1.) Polyfluorierte Spezialchemikalien: 2.) Organische Leuchtdioden (OLEDs):

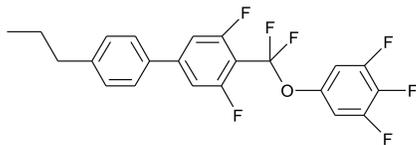


Abb. 1: Typische Struktur einer polyfluorierten Spezialchemikalie

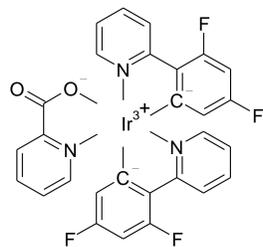


Abb. 2: Typische Struktur eines Fluoreszenzemitters (blau) für OLEDs

Folgende Effekte können bei Anwesenheit von Verunreinigungen in polyfluorierten Spezialchemikalien oder in organischen Leuchtdioden auftreten:

- Performance-Verlust
- Degradation der Materialien

Geräteaufbau

- Q1:
 - Vorselektion der Ionen nach ihrem m/z-Verhältnis
- Kollisions-/Reaktionszelle:
 - gleichbleibende Bedingungen auch bei veränderter Probenzusammensetzung
 - Nutzung von Kollisions- (He) oder Reaktionsgasen (H₂, O₂, NH₃)
- Q2:
 - Selektion des Analyten bzw. der Reaktionsprodukte

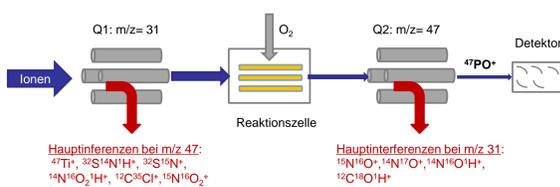


Abb. 3: Vereinfachte schematische Darstellung des ICP-QQQ-MS bei der Detektion von Phosphor im O₂-Modus

Erste Ergebnisse

- Vergleich zwischen einem Triple-Quadrupol-ICP-MS (ICP-QQQ-MS) und einem Single-Quadrupol-ICP-MS
- Messung der untersuchten Elemente (B, P, S, Cl, Cu, Br, Pd, I) erfolgt in N-Methyl-2-pyrrolidon

Tab. 1: Vergleich der Bestimmungsgrenzen bei Messung mit Single-Quadrupol-ICP-MS und Triple-Quadrupol-ICP-MS (* bezogen auf Einwaage 10 mg/mL, * Detektionsmodus He (3,8 mL/min))

Element	ICP-Single Quad-MS Agilent 7500*		ICP-TripleQuad-MS Agilent 8800		
	Detektierte Masse	Bestimmungsgrenze* [µg/g]	Detektierte Masse/Übergang	Bestimmungsgrenze* [µg/g]	
B	10	7,9	10 -> 10	5% NH ₃	1,9
P	31	1,2	31 -> 47	30% O ₂	0,1
S	34	55,9	32 -> 48	30% O ₂	0,4
Cl	35	17	35	No gas	4,2
Cu	63	0,1	35 -> 32	15% O ₂	24,3
Br	79	0,4	63 -> 63	30% O ₂	0,02
Pd	105	0,01	79	No gas	0,2
I	127	0,01	79 -> 95	25% O ₂	1,0
			105	He (3,8 mL/min)	0,002
			127	He (3,8 mL/min)	0,02

- ➔ Niedrigere Bestimmungsgrenzen für alle Elemente bei Verwendung des ICP-QQQ-MS
- ➔ Verbesserung um das 10- bzw. 100-fache für Phosphor und Schwefel

Kopplung mit der Kapillarflüssigkeitschromatographie (CapLC)

- Bestimmung von P in polyfluorierten Spezialchemikalien im O₂-Modus

CapLC-Methode	
Probenkonzentration	10 mg/mL
Zerstäuber	Enya Mist (Burgener)
Eluent	80% ACN, 20% H ₂ O (+ 0,1% HCOOH, 10 µg/L Ge)
Flussrate	10 µL/min
Injektionsvolumen	0,1 µL
Messdauer	20 min (isokratisch)

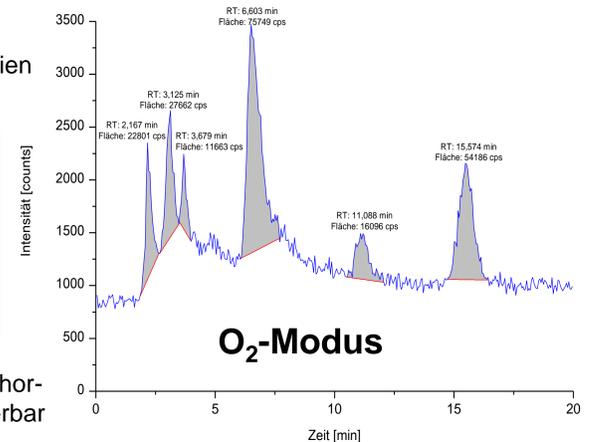


Abb. 4: Chromatogramm einer polyfluorierten Spezialchemikalie im O₂-Modus (Massenübergang: 31 → 47)

➔ 6 unbekanntenen Phosphorkomponenten detektierbar

- Bestimmung von P in polyfluorierten Spezialchemikalien im He-Modus

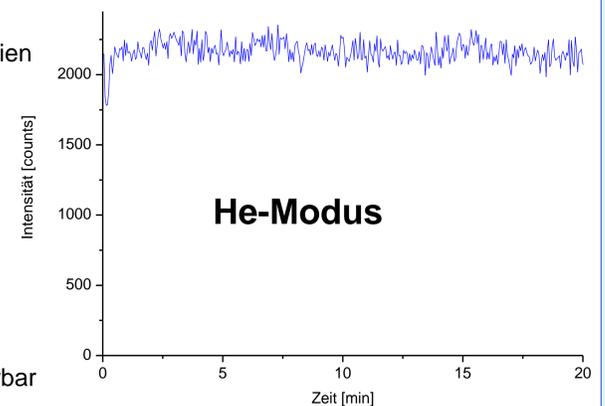


Abb. 5: Chromatogramm einer polyfluorierten Spezialchemikalie im He-Modus

➔ Keine Phosphorkomponente detektierbar

Zusammenfassung

- Mittels ICP-QQQ-MS können niedrigere Bestimmungsgrenzen für Elemente (B, P, S, Cl, Br, Pd, I) erzielt werden
 - Bspw. 100-fache Verbesserung für Schwefel (vorher: 56 µg/g, jetzt: 0,4 µg/g)
- Bei Kopplung des ICP-QQQ-MS mit CapLC können im O₂-Modus unbekannte Phosphorkomponenten detektiert werden
- ➔ ICP-QQQ-MS bietet, durch Einsatz von Zellgasen, Möglichkeit der Detektion von neuen Spurenverunreinigungen

Ausblick

- Aufklärung der sechs unbekanntenen Phosphorverbindungen in polyfluorierten Spezialchemikalien
- Optimierung der Bestimmungsgrenzen für untersuchte Elemente (B, P, S, Cl, Cu, Br, Pd, I) durch:
 - Andere Zellgaskombinationen (bspw. O₂/NH₃ oder O₂/H₂)
 - Variation der Betriebsbedingungen des Plasmas und des Massenspektrometers (bspw. Linsenspannungen)
- Anwendung der Kopplung des ICP-QQQ-MS mit der CapLC auf OLEDs

Danksagung

Die Autoren bedanken sich für die Förderung der Tagungsteilnahme bei der Fachgruppe Analytische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker.