

**Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt**

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6586

**Entwicklung einer Laser-induzierten Breakdown-Spektroskopie
zur Charakterisierung von Glasschmelzen und aquatischen
Kolloiden***

J.-I. Yun

Institut für Nukleare Entsorgung

***Von der Fakultät für Maschinenwesen der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
genehmigte Dissertation**

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2001

**Entwicklung einer Laser-induzierten Breakdown-Spektroskopie
zur Charakterisierung von Glasschmelzen und aquatischen
Kolloiden**

Von der Fakultät für Maschinenwesen
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Diplom-Ingenieur
Jong-Il Yun
aus Suncheon (Korea)

Berichter: Prof. Dr.nat.sc. Dr.rer.nat.habil. J. I. Kim
Univ.-Prof. Dr.rer.nat. H. Bonka
Univ.-Prof. Dr.-Ing. K. Kugeler

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 2000

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1997 bis Juni 2000 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. I. Kim am Institut für Nukleare Entsorgung des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. I. Kim für die Bereitstellung des interessanten Themas und die stets gewährte Unterstützung sowie die hervorragenden Arbeitsbedingungen und Herrn Prof. Dr. H. Bonka für sein Interesse an dieser Arbeit und den großzügigen Freiraum für die Gestaltung der Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. K. Kugeler für die bereitwillige Übernahme des Korreferats.

Dr. R. Klenze, der den Fortgang dieser Arbeit durch seine wissenschaftliche Betreuung und zahlreiche Ratschläge leitete, gilt mein besonderer Dank.

Dr. W. Hauser, Dr. F. Scherbaum, Dr. R. Knopp und Dr. D. Bublitz standen für die Diskussionsbereitschaft bei allen Problemen zur Verfügung und leisteten durch ihre kritischen, aber konstruktiven inhaltlichen Anmerkungen wertvolle Beiträge zur Arbeit. Dafür bedanke ich mich bei ihnen herzlich.

Mein Dank gilt auch Dr. V. Neck für wertvolle Diskussion und Hilfestellung im Rahmen der aquatischen Thermodynamik und Dr. C. Walther für die kritische Durchsicht der Arbeit. Für die gute technische und mechanische Arbeit danke ich Herrn R. Götz.

Nicht zuletzt danke ich den Kollegen des Doktoranden(Kinder)zimmers, Dr. Th. Rabung, Dr. T. Bundschuh und Dr. Th. Ngo Manh sowie Frau Dipl.-Min. P. Zimmer für ihre Kollegialität, Hilfsbereitschaft und das hervorragende Arbeitsklima.

Weiterhin sei allen Mitarbeitern des Instituts für Nukleare Entsorgung für ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit herzlich gedankt. Besonders möchte ich mich bei Frau S. Rabung für die Röntgenfluoreszenzanalytik bedanken.

Entwicklung einer Laser-induzierten Breakdown-Spektroskopie zur Charakterisierung von Glasschmelzen und aquatischen Kolloiden

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung der Laser-induzierten Breakdown-Spektroskopie (LIBS) als eine on-line und in-situ analytische Methode. Dieses Verfahren basiert auf der Atomemission aus einem Plasma, das durch die Fokussierung des Laserstrahls in/auf die Proben erzeugt wird. In der vorliegenden Arbeit wurden die LIBS-Anwendungen in folgende zwei Schwerpunkte eingeteilt: eine simultane Multielementanalyse von simulierten, hochaktiven Flüssigabfällen für die Qualitätssicherung und Prozesskontrolle während der Verglasung und die Charakterisierung und Quantifizierung von Schwermetallen in aquatischen Systemen.

Nach der Charakterisierung des LIBS-Systems für die Glasschmelze bei 1200 °C fokussierte sich die Anwendung auf die Multielementanalyse von inaktiven Glasprodukten, wie sie im technischen Massstab bei Verglasung von inaktiven HAW-Simulatrlösungen in der Prototypverglasungsanlage (PVA) am Institut für Nukleare Entsorgung des Forschungszentrums Karlsruhe hergestellt wurden. Diese Simulatrgläser enthalten mehr als 40 Elemente, deren Spectra durch Einsatz eines Echelle-Spektrometers mit hoher Spektralauflösung und breitem Messbereich simultan erfasst werden konnten. Durch Anwendung der multivariaten Kalibrierung (PLS) und der internen Standardisierung mit Silicium konnten die Komponenten des Glasbildners und ausgewählte Radionuklid-Simulate in einer komplexen Elementzusammensetzung bis in den ‰-Bereich nachgewiesen werden.

Bei der LIBS-Anwendung für aquatische Systeme wurden gelöste Erdalkali- und Schwermetallionen wie $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ und $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ spektroskopisch charakterisiert und deren Nachweisgrenzen im $\mu\text{mol/L}$ -Bereich bestimmt. Außerdem zeigte sich, dass kolloidal-gebundene Metalle mit höherer Messempfindlichkeit als gelöste Spezies detektiert werden können, da Breakdown-Ereignisse selektiv durch Kolloidpartikel ausgelöst werden können. Diese unterschiedliche Messempfindlichkeit wurde für die Verfolgung der Kolloidbildung von $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ in einer aquatischen $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ -Lösung mit zunehmendem pH genutzt. Daraus ergab sich das Löslichkeitsprodukt für das kolloidale $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ zu $\log K_{\text{sp}}^{\circ} = -25,5 \pm 0,4$, welches in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten steht.

Development of laser-induced breakdown spectroscopy for the characterisation of glass melts and aquatic colloids

Abstract

The present work deals with the development of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an on-line and in-situ analytical tool. This technique is based on atomic emission from a plasma plume produced by focussing the laser pulses onto samples. In the present work, the applications of LIBS are separated into the following two areas: simultaneous, multi-elemental analysis of simulated high-level radioactive liquid waste for quality assurance and process control during vitrification and the characterisation and quantification of heavy metals in aquatic systems.

After characterising the LIBS system for glass melts at 1200 °C, the application focuses on multi-elemental analysis of inactive glass products, produced during vitrification of simulated high-level liquid waste on a technical scale in a prototype vitrification facility (PVA) at the Institut für Nukleare Entsorgung of the Research Centre Karlsruhe. The simulated glasses contain more than 40 elements. Spectra of all elements can be simultaneously recorded by using an Echelle spectrometer with high spectral resolution and wide wavelength coverage. By applying the multivariate calibration model (PLS) and silicone as an internal standard, the constituents of glass formers and some selected, simulated radionuclides in a complex elemental composition can be quantified up to the concentration range of parts per thousand.

In the application of LIBS to aquatic systems, alkaline earth metal ions and heavy metal ions such as $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$, and $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ are characterised spectroscopically. Their limits of detection are determined to the concentration range of $\mu\text{mol/L}$. It is also shown that detection of colloid-borne metals is more sensitive than aqueous species, since breakdown events can selectively occur for colloidal particles. On the basis of this selective sensitivity, the colloid generation of $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ upon increasing pH in aqueous solution of $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ is monitored. In this titration study, the solubility product of colloidal $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ is determined to $\log K_{\text{sp}}^{\circ} = -25.5 \pm 0.4$. This is in accordance with literature data.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	IV
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Kenntnisstand in der Literatur	4
2.1 Emission von Strahlung	4
2.1.1 Lichtemission	4
2.1.2 Auswahlregeln für atomare Strahlungsübergänge	9
2.1.3 Linienprofil und -breite der Emission	10
2.1.4 Selbstabsorption der Emission	12
2.2 Plasma	15
2.2.1 Eigenschaften von Plasmen	15
2.2.2 Ionisationsgleichgewicht	16
2.2.3 Plasmadiagnostik	19
2.2.3.1 Kriterien für den LTG-Zustand	19
2.2.3.2 Bestimmung der Plasmaparameter	21
2.3 Laser-induzierte Breakdown-Spektroskopie (LIBS)	24
2.3.1 Laser-induzierte Plasmaerzeugung	24
2.3.2 Spektrochemische Anwendungen der LIBS	28
2.3.2.1 Atomemissionsspektroskopie (AES)	28
2.3.2.2 Feststoffe, Gase und Aerosole	29
2.3.2.3 Lösungen und Kolloide	30
3 Experimenteller Aufbau der LIBS	32
3.1 Aufbau mit Czerny-Turner-Spektrometer	32
3.1.1 Elementanalytik in Glasschmelzen	32
3.1.2 Untersuchungen in wäßrigen Lösungen	38
3.2 Aufbau mit Echelle-Spektrometer	38

4	Charakterisierung des Meßsystems zur Elementanalytik in der Glasschmelze	45
4.1	Charakterisierung und Optimierung des Meßsystems	45
4.1.1	Zuordnung und Identifikation der Emissionslinien	45
4.1.2	Zeitabhängigkeit der Plasmaemission	47
4.1.3	Energieabhängigkeit der Plasmaemission	52
4.1.4	Einfluß der Anregungswellenlänge auf die Plasmaemission	54
4.2	Bestimmung der Plasmaparameter	57
4.2.1	Optische Dichte des Plasmas für die Emissionslinien	57
4.2.2	Bestimmung der Elektronendichte und Plasmatemperatur	60
4.3	Weiterentwicklung der LIBS mit dem Echelle-Spektrometer	65
4.3.1	Grenze des Czerny-Turner-Spektrometers für die Multielementanalyse	65
4.3.2	Spektroskopische Charakteristik des Echelle-Spektrometers	67
4.4	Auswertung von LIBS-Spektren	70
4.5	Schlußfolgerung	73
5	Anwendungen der LIBS auf die Glasfritte und HAW-Simulatgläser	74
5.1	Messungen an Referenz-Borosilikatgläsern und der Glasfritte GG-WAK	75
5.1.1	Effekt der Glastemperatur auf die Plasmaemission	75
5.1.2	Kalibrierung zur Elementbestimmung der Glasfritte GG-WAK mit Hilfe von Referenz-Borosilikatgläsern	79
5.2	Messungen an Referenz-Simulatgläsern und PVA-Glasprodukten bei 1200°C	84
5.2.1	Elementbestimmung der Hauptbestandteile in Simulatgläsern	84
5.2.2	Kalibrierung für die Bestimmung der Nebenbestandteile	89
5.2.3	Bestimmung der Spalt- und Korrosionsprodukte	92
5.3	Schlußfolgerung	97

6	Anwendungen der LIBS auf ionisch und kolloidal gelöste Metalle in wäßriger Lösung	99
6.1	Charakterisierung des Meßsystems	99
6.1.1	Wasserspektrum im untersuchten Spektralbereich	99
6.1.2	Zeitabhängigkeit der Plasmaemission in wäßriger Lösung	100
6.1.3	Einflußparameter auf die Plasmaemission	103
6.1.4	Bestimmung der Elektronendichte und Plasmatemperatur	106
6.2	Untersuchung an aquatischen Metallionen und kolloidaler Suspension	107
6.2.1	LIBS-Anwendung auf aquatische Metallionen in Lösungen	107
6.2.2	Vergleich der LIBS-Intensität zwischen $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ -Aquoion und $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Suspension in Lösung	109
6.2	Bildung von $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$-Kolloiden und Bestimmung des Löslichkeitsprodukts	114
7	Anhang	121
7.1	Theorie zu den multivariaten Kalibrationsmethoden	121
7.1.1	Mathematische Formulierung von PCR und PLS	124
7.2	Herstellung von Referenzgläsern	129
7.3	Tabellierte Daten der abgebildeten Messungen	130
7.4	Liste der verwendeten Abkürzungen	138
7.5	Liste der verwendeten Symbole	139
7.6	Liste der verwendeten Indizes	139
8	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	140
9	Literatur	146

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Entwicklung der Laser-induzierten Breakdown-Spektroskopie (LIBS) zur *on-line* Elementanalyse von hochradioaktiven Gläsern und zur Charakterisierung und Quantifizierung von Schwermetallen in wäßrigen Lösungen. Ziel des ersten Schwerpunktes ist die Entwicklung einer *in-situ* analytischen Methode zur Prozeßkontrolle und Qualitätssicherung der Glasprodukte, wie sie bei der Verglasung von hochradioaktiven Abfällen (HAWC) aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen anfallen. Mit den bislang verfügbaren analytischen Methoden ist eine direkte Multielementanalytik in einer komplexen Glasmatrix mit mehr als 40 Elementen ohne aufwendige Probenvorbereitung nicht möglich.

Die LIBS ermöglicht durch die Erzeugung eines Plasmas mittels eines auf die Probe fokussierten gepulsten Laserstrahls eine orts- und zeitaufgelöste Atomemissionsspektroskopie (AES) der Probe über Distanzen von einigen Metern hinweg. Damit ist eine *on-line* Multielementanalytik auch unter den Fernhantierungsbedingungen in der heißen Zelle einer aktiven Verglasungsanlage zu realisieren.

Für die Durchführung der Untersuchungen wurden verschiedene LIBS-Instrumentierungen aufgebaut. Zur Plasmaerzeugung wurden gepulste Nd:YAG Laser mit Frequenzvervielfachung benutzt, für die Atomemissionsspektroskopie kamen zeitaufgelöste, intensivierete CCD-Kameras mit Czerny-Turner bzw. Echelle-Polychromator (Strichgitter bzw. Spiegel-flächengitter mit Littrow-Anordnung) zum Einsatz. Für die Messungen an Glasschmelzen wurde der Laserstrahl in einen auf 1200 °C beheizten Tiegel fokussiert, für die Untersuchungen in wäßriger Phase wurde eine Quarzküvette verwendet.

Zunächst wurden die Eigenschaften des LIBS-Systems für die AES in der Glasschmelze charakterisiert. Hierzu wurden die Emissionslinien einzelner Elemente nach Linienintensität, Linienbreite, Untergrundemission und Sättigung bzw. Selbstabsorption in Abhängigkeit verschiedener Einflußfaktoren, wie Anregungsenergie, Anregungswellenlänge und Relaxationszeit, betrachtet. Dadurch konnte einerseits das Laser-induzierte Plasma in seiner zeitlichen Entwicklung charakterisiert werden, andererseits die Meßparameter für die Spektrenaufnahme optimiert werden. Als wichtigstes Ergebnis wurde gefunden, daß her-

kömmliche Czerny-Turner-Spektrometer in Kombination mit einer ICCD Kamera mit etwa 700 Kanälen zur simultanen Elementanalytik von wenigen Elementen bei begrenztem Spektralbereich und spektraler Auflösung bedingt anwendbar sind, aber nicht in einer komplexen Matrix von mehr als 40 Haupt- und Nebenkomponten. Hierzu erwies sich ein erst seit kurzem kommerziell verfügbares Echelle-Spektrometer mit 40000 Kanälen, das über den Wellenlängenbereich von 200 bis 780 nm eine spektrale Auflösung von 5 - 19 pm ermöglicht, als deutlich überlegen. Um die Qualität der analytischen Ergebnisse zu verbessern, wurden die Emissionsintensitäten auf Si, der Hauptkomponente des Glases, als internen Standard bezogen.

Die Anwendungen der LIBS auf die Elementanalytik in der Glasschmelze fokussierten sich auf inaktive Glasprodukte, wie sie im technischen Maßstab bei Verglasung von inaktiven HAWC-Simulatrlösungen in der Prototypverglasungsanlage (PVA) am INE/FZK hergestellt wurden. Zur Kalibrierung der AES wurden zum einen reine Borosilikatgläser unterschiedlicher Zusammensetzung, zum anderen inaktive Simulatrläser mit wechselnden Konzentrationen an Leitelementen für die HAWC-Lösungen als Referenzmaterial eingesetzt. Die Untersuchungen ergaben, daß die Intensitäten der Emissionslinien zwischen Raumtemperatur und 1200 °C um etwa den Faktor 3 ansteigen. Durch Anwendung der multivariaten Kalibrierung in Verbindung mit einer halbautomatischen Spektrenanalyse und Zuordnung der 700 Emissionslinien eines HAWC-Simulatrglases, konnten die Komponenten des Glases (Mg, Ca, Al, Ti) und ausgewählte Radionuklid-Simulate (Sr, Fe, La, Nd, Ru, Pd, Zr und Mo) bis in den %-Bereich quantifiziert werden.

Der zweite Themenschwerpunkt der Arbeit lag in der Anwendung der LIBS zur Charakterisierung von ionisch und kolloidal gelösten Elementen in wäßrigen Lösungen. Dazu wurden gelöste Erdalkali- und Schwermetallionen ($\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ und $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$) AES-spektroskopisch charakterisiert und durch Verdünnungsreihen Nachweisgrenzen im $\mu\text{mol/L}$ -Bereich bestimmt. Es zeigte sich, daß kolloidal vorliegende Metalle mit einer um zwei Größenordnungen höheren Empfindlichkeit detektiert werden können, da Breakdown-Ereignisse selektiv durch Kolloidpartikel induziert werden können. Die Nachweisgrenzen für $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ bzw. $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ wurden mit 0,03 ppm bzw. 5 ppm ermittelt. Diese unterschiedliche Meßempfindlichkeit wurde für die Verfolgung der Kolloidbildung von $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ in einer aquatischen $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ -Lösung mit zunehmendem pH genutzt. Daraus ergab sich das

Löslichkeitsprodukt für das kolloidale $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ zu $\log K_{\text{sp}}^{\circ} = -25,5 \pm 0,4$, welches in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten steht. Damit wurde eine neue Methode erprobt, um kolloidal gebundene von ionisch gelösten Elementen zu diskriminieren. Diese Methode kann eine breite Anwendung für thermodynamische Untersuchungen finden.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Nach der Stilllegung der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) aus ihrem nahezu zwanzigjährigen Betrieb, bei dem zwischen 1971 und 1990 insgesamt 208 t abgebrannte Kernbrennstoffe wiederaufgearbeitet wurden, fielen insgesamt ca. 80 m³ hochaktive Abfalllösungen (HAWC: High Active Waste Concentrate) an. Diese Abfalllösungen enthalten mehr als 99 % der Spaltprodukte und mehr als 40 chemische Elemente, darunter 504 kg Uran und 16,5 kg Plutonium. Die im Lauf der Jahre abnehmende Gesamtaktivität des HAWC beträgt zur Zeit etwa 10¹⁸ Bq [Rot95]. Im September 1996 wurde beschlossen, den flüssigen, hochradioaktiven Abfall der WAK in einer neu zu bauenden Verglasungseinrichtung Karlsruhe (VEK) auf dem WAK-Gelände – also „vor Ort“ – endlagergerecht zu verfestigen. Es wird zur Zeit davon ausgegangen, daß im Jahr 2004 der Verglasungsbetrieb aufgenommen und nach 18 Monaten abgeschlossen werden kann [Rot96].

Der Verglasungsprozeß basiert auf einer flüssiggespeisten keramischen Glasschmelze mit elektrischer Direktbeheizung des Glasbades. Das Schmelzbad eines speziellen Borosilikatglases wird auf einer Temperatur von 1150 bis 1180 °C gehalten. Diesem Glasbad wird der flüssige Abfall (Feed) sowie die Glasfritte (Glasperlen von 1 bis 2 mm Durchmesser) von oben zugeführt; dabei verdampft die flüssige Komponente, und die radioaktiven Feststoffe werden in die Glasschmelze eingelagert. Die mit 16 Gew.-% an oxidischen HAWC angereicherte Schmelze wird anschließend in 150 L Stahlkokillen abgefüllt. Nach langsamer Abkühlung werden die für die Verfüllung notwendigen 130 Kokillen gasdicht verschweißt, dekontaminiert und bis zur endgültigen Verbringung in ein Endlager in speziellen Transport- und Lagerbehältern zwischengelagert.

Für eine repräsentative Prozeßdemonstration unter möglichst realitätsnahen Bedingungen der geplanten aktiven Anlage wurde eine inaktive Prototypverglasungsanlage (PVA) vom Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK) entwickelt und gebaut. Ziel des Testbetriebes ist unter anderem der Nachweis, daß die angewendete Prozeßführung und -kontrolle gewährleistet ist und ein spezifiziertes Glasprodukt innerhalb der zulässigen Bandbreiten erzeugt wird [Vek98]. Ein Hauptaugenmerk gilt dabei den sich nicht homogen in der Glasschmelze lösenden Abfallstoffen, wie den Platinmetallen. Für den Testbetrieb wird eine inaktive Simulatrlösung entsprechend der Zusammenset-

zung der radioaktiven HAWC-Abfallösungen eingesetzt. Dabei werden die nicht natürlich vorkommenden Actinoiden durch Lanthan ersetzt.

Für die Qualitätskontrolle der Glaszusammensetzung werden zur Zeit konventionelle Analysenmethoden eingesetzt. Feste Proben des erkalteten Glases werden in pulverisierter Form mit Röntgenfluoreszenz (RFA) auf die Hauptkomponenten bzw. nach chemischem Aufschluß mit ICP-AES auf ausgewählte Leitelemente für die simulierten Radionuklide analysiert. Nachteile der genannten Analysenmethoden sind, daß aufgrund der arbeitsintensiven Probevorbereitung die Analyseergebnisse erst mit großer zeitlicher Verzögerung eintreffen und daß Proben nicht kontinuierlich aus der Schmelze gezogen werden können. Wünschenswert für die Qualitätskontrolle des Produktglases wäre eine *in-situ* Methode, die *on-line* die Elementzusammensetzung im Auslaufstrahl während der Befüllung der Kokillen erlaubt. Für eine zusätzliche Prozeßkontrolle während des aktiven Betriebes der Verglasungsanlage wäre zusätzlich ein *remote-handling* der Instrumentierung in der heißen Ofenzelle erforderlich.

Die genannten Bedingungen werden offensichtlich von den bekannten konventionellen Analysenmethoden nicht erfüllt. In den letzten Jahren ist die Laser-induzierte Breakdown-Spektroskopie (LIBS) erfolgreich als Methode der Atomemissionsspektroskopie (AES) zur *on-line* Elementanalytik an räumlich schwer zugänglichen Orten eingesetzt worden. Zur Untersuchung von Festproben wird bei dieser Methode ein gepulster intensiver Laserstrahl auf die Materialoberfläche fokussiert und dabei das abladierte Material im erzeugten Plasma anhand der AES nachgewiesen. Eingesetzt wird diese Methode bei der automatischen Sortierung von Almetallen [Lor92, Pak96a] und bei der Prozeßkontrolle der Herstellung optischer Gläser [Ban98]. Vorgeschlagen wurde die Methode auch für die *on-line* Elementanalytik von Gesteinsproben auf einem mobilen Mars-Laboratorium über Entfernungen bis zu 20 m [Kni00]. Damit erscheint diese Methode geeignet zu sein, die oben genannten Anforderungen an eine analytische Methode für die Verglasung von hochradioaktiven Abfällen zu bieten. Allerdings ist die Zusammensetzung der Proben mit 40 Elementen wesentlich komplexer als bei den anderen genannten Anwendungsbeispielen.

Das Ziel der Arbeit ist Aufbau und Entwicklung einer LIBS-Anlage für die optische Elementanalyse von Glasprodukten aus der PVA-Anlage. Es soll im Rahmen der Arbeit eine

flexible *on-line* und *in-situ* Elementanalytik von komplizierten und schwer zugänglichen Proben zur Verfügung gestellt werden. Der Verglasungsprozeß des inaktiven HAWC wird mit den Glasprodukten aus der PVA-Anlage in einem Laborschmelzofen simuliert. Als Leitelemente für die Qualitätskontrolle der Glasprodukte, die sich in der Glasschmelze homogen verteilen und die Bestandteile der Glasfritte und des HAWC repräsentieren, werden einige Spaltprodukte und Korrosionsprodukte ausgewählt und analysiert. Die mit dem LIBS-Verfahren ermittelten Meßdaten werden mit den Ergebnissen durch ein etabliertes Meßverfahren wie Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA) verglichen. Schließlich wird unter realen Bedingungen die Einsatzmöglichkeit der LIBS zur Produktkontrolle und eventuell zur Prozeßkontrolle überprüft.

Neben diesem Hauptschwerpunkt der Arbeit soll ferner die Anwendung der LIBS auf die Charakterisierung und Quantifizierung von Schwermetallen in wäßrigen Lösungen bzw. als Kolloiden untersucht werden. Diese Arbeiten basieren auf orientierenden Untersuchungen von R. Knopp [Kno96], in denen das Potential dieser Methode zur Diskriminierung von Kolloid-gebundenen von ionisch gelösten Metallen gefunden wurde.

2 Kenntnisstand in der Literatur

2.1 Emission von Strahlung

2.1.1 Lichtemission

Im folgenden werden die für diese Arbeit grundlegenden Gesetze für die Emission von Licht zusammenfassend dargestellt. Im Anschluß daran werden die für das Verständnis der Atomemissionsspektroskopie wichtigen Aspekte diskutiert.

Körper endlicher Temperatur emittieren aufgrund der thermischen Anregung der Teilchen elektromagnetische Strahlung, die auch als Wärmestrahlung oder als thermische Strahlung bezeichnet wird. Ein perfekter Strahler mit $\varepsilon = 1$ (ein solcher Körper ist gleichzeitig auch ein perfekter Absorber) wird „*schwarzer Körper*“ genannt. Der Emissionsgrad ε ist eine materialspezifische Größe, die Werte im Bereich zwischen 0 und 1 annimmt. Die spektrale Strahlungsdichte bei einer Wellenlänge λ eines beliebigen Körpers mit der Temperatur T ergibt sich aus dem Absorptionsgrad $\alpha(\lambda, T)$ des Körpers und der spektralen Strahldichte $L_{\lambda, T}^{\text{schwarz}}$ des schwarzen Körpers bei derselben Temperatur und Wellenlänge:

$$L_{\lambda, T} = \alpha(\lambda, T) L_{\lambda, T}^{\text{schwarz}}, \quad (2.1)$$

wobei die spektrale Strahlungsdichte $L_{\lambda, T}$ und $L_{\lambda, T}^{\text{schwarz}}$ eine Dimension von $[\text{Wm}^{-3}\text{sr}^{-1}]$ besitzen und $\alpha(\lambda, T)$ die Werte zwischen 0 und 1 annimmt. Dies ist als das *Kirchhoffsche Gesetz* bekannt.

Es gibt kein Material, das diese Eigenschaft besitzt, dennoch ist das Konzept des schwarzen Körpers in der Theorie der Wärmestrahlung von zentraler Bedeutung. Eine sehr gute praktische Realisierung dieses Idealfalles bildet ein Hohlraum mit kleiner Öffnung. Jegliche in diese Öffnung auftreffende Strahlung wird vollständig absorbiert, und die aus ihm austretende Strahlung bildet *Schwarzkörper-* oder *Hohlraumstrahlung*. Glänzende Oberflächen sind schlechte Strahler bzw. Absorber, denn der größte Teil der auftreffenden Strahlung wird reflektiert.

Die der Kirchhoffschen Funktion grundlegende Physik hat Max Planck 1900 in seinem Strahlungsgesetz formuliert und damit die Quantentheorie begründet. Obwohl die Strahlungsgesetze in jedem Lehrbuch der Experimentalphysik zu finden sind [Ber92, Dem00, Ger99], soll hier eine kurze Abhandlung darüber gegeben werden, da sie bei der Betrachtung der Lichtemission von grundlegender Bedeutung sind.

Boltzmannsches Verteilungsgesetz

Die Energieverteilung der Photonen in einem Hohlraum stellt sich in einem thermischen Gleichgewicht mit den Wänden auf der Temperatur T ein. Ein atomares bzw. ein ionisiertes Gas, dessen Energieverteilung durch die Boltzmann-Statistik beschrieben wird, ist selbst bei hohen Gasdichten ein hinreichend verdünntes System:

$$\frac{N_n}{N} = \frac{g_n}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right), \quad (2.2)$$

wobei $Z(T)$ die Zustandsumme von Atomen und Ionen ist, allgemein

$$Z(T) = \sum_{m=0}^{m=j} g_m \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad (2.3)$$

die sich durch Summation über die jeweiligen diskreten Energieniveaus E_m mit den statistischen Gewichten (Entartungsgrad = Zahl der entarteten Zustände) g_m ergibt.

Die Besetzungszahlen N_m und N_n zweier Energieniveaus mit den Energien E_m und $E_n > E_m$ und den statistischen Gewichten g_m und g_n stehen aus Gl. (2.2) im Verhältnis

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \quad (2.4)$$

mit

$$h\nu = E_n - E_m > 0.$$

Im thermischen Gleichgewicht kompensieren sich all die Absorptions- und Emissionsvorgänge im Mittel gegenseitig in der Weise, daß die Verteilung der Strahlung über die verschiedenen Wellenlängen und Ausstrahlungsrichtungen im Mittel unverändert bleibt.

Plancksches Strahlungsgesetz

1917 zeigte A. Einstein, daß erst durch die Hinzunahme der damals noch unbekanntem induzierten Emission das bekannte *Plancksche Strahlungsgesetz* abgeleitet werden kann. Für die quantentheoretische Beschreibung der spontanen Emission ist die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes, z.B. im Rahmen der Quantenelektrodynamik, erforderlich. Dennoch kann man schon aus allgemeinen Überlegungen eine Beziehung zwischen der Übergangsrate für spontane Emission und derjenigen für induzierte Emission bzw. Absorption herleiten. Einem Gedankengang Einsteins entsprechend können die Übergänge aufgegliedert werden in

$$\text{Anzahl der spont. Emission:} \quad N_{SE}^{(n \rightarrow m)} = A_{nm} N_n \quad (2.5)$$

$$\text{Anzahl der induz. Emission:} \quad N_{IE}^{(n \rightarrow m)} = B_{nm} N_n E(\nu, T) d\nu \quad (2.6)$$

$$\text{Anzahl der induz. Absorption:} \quad N_{IA}^{(m \rightarrow n)} = B_{mn} N_m E(\nu, T) d\nu, \quad (2.7)$$

wobei $E(\nu, T)d\nu = h\nu\rho(\nu, T)d\nu$ mit der Einheit $[Jm^{-3}]$ die Energiedichte der Hohlraumstrahler (der schwarzen Körper) ist. $\rho(\nu, T)$ gibt die Energiedichte des Strahlungsfeldes pro Frequenzintervall (mit der Einheit $[Jsm^{-3}]$) an. Die Konstanten A_{nm} , B_{nm} und B_{mn} sind die *Einstein-Koeffizienten* (Übergangswahrscheinlichkeiten). Zu beachten ist, daß B_{nm} und B_{mn} die Einheit der $[m^3J^{-1}s^{-1}]$ tragen, hingegen A_{nm} die einer Frequenz $[s^{-1}]$.

Man bildet damit für jedes Energieniveau die Summe aller bevölkernden und die aller entvölkernden Raten, deren Bilanz dann die zeitliche Änderung der Anzahldichte von Teilchen in jeweiligem Energiezustand (Besetzungsdichte) ergibt [Fon82, Mac84, Ric68]:

$$\frac{dN_n}{dt} = -\frac{dN_m}{dt} = -A_{nm} N_n - B_{nm} N_n E(\nu, T) d\nu + B_{mn} N_m E(\nu, T) d\nu \quad (2.8)$$

In einem thermischen Gleichgewicht, d.h. $dN_n/dt = -dN_m/dt = 0$, erhält man für das Gleichgewicht der Übergangsraten die Beziehung

$$E(\nu, T) d\nu = \frac{A_{nm}}{B_{mn} \left(\frac{N_m}{N_n} \right) - B_{nm}}, \quad (2.9)$$

mit dem Boltzmann-Faktor für das Verhältnis der Besetzungszahlen im thermischen Gleichgewicht folgt

$$E(\nu, T) d\nu = \frac{A_{nm}}{\frac{g_m}{g_n} B_{mn} \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - B_{nm}}. \quad (2.10)$$

Aus der Planckschen Herleitung ist das Strahlungsgesetz in der Form

$$E(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1} \quad (2.11)$$

bekannt. Ein Vergleich von Gl. (2.10) mit Gl. (2.11) ergibt schließlich

$$g_m B_{mn} = g_n B_{nm} \quad (2.12)$$

und

$$\frac{A_{nm}}{B_{nm}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} d\nu. \quad (2.13)$$

Die Einstein-Koeffizienten B_{mn} , B_{nm} und A_{nm} sind gemäß Gln. (2.12) und (2.13) miteinander verknüpft. Einstein postulierte 1917 auch die Gleichheit von B_{mn} und B_{nm} . Heute weiß man, daß dies dem Prinzip der Zeitumkehrinvarianz gehorcht. Auf diese Weise wies Einstein schon damals den Prozeß der induzierten Emission nach.

Für sehr kleine Frequenzen ($h\nu \ll kT$) geht Gl. (2.11) wegen $\exp(h\nu/kT) \approx 1 + h\nu/kT$ über in das *Rayleigh-Jeans-Gesetz*:

$$E(\nu, T)d\nu \approx \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu. \quad (2.14)$$

Die Strahlungsdichte ist eine quadratische Funktion der Frequenz, die häufig als „Ultraviolett-Katastrophe“ bezeichnet wird. Für $h\nu \gg kT$ ist dagegen der exponentielle Term $\exp(h\nu/kT) \gg 1$, und das Plancksche Strahlungsgesetz geht in das *Wiensche Strahlungsgesetz* über:

$$E(\nu, T)d\nu \approx \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \exp(-h\nu/kT) d\nu. \quad (2.15)$$

Ausgehend von diesen beiden bekannten Grenzesetzen hat Planck das allgemein gültige Strahlungsgesetz abgeleitet.

Ferner läßt sich aus Gl. (2.11) für die Wellenlänge der maximalen Emission eines schwarzen Körpers eine Proportionalität mit der absoluten Temperatur gemäß der *Wienschen Verschiebung* ableiten:

$$\lambda_m T = 2,898 \text{ nmK} \quad (2.16)$$

Durch die Integration von Gl. (2.11) über den gesamten Wellenlängenbereich ergibt sich für die Ausstrahlung eines schwarzen Körpers pro Flächenelement das *Stefan-Boltzmann-Gesetz*:

$$M^s = \sigma T^4, \quad (2.17)$$

mit M^s : spezifische Ausstrahlung [Wm^{-2}]

σ : Stefan-Boltzmann-Konstante ($5,67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$)

Bei jedem spontanen Übergang $|n\rangle \rightarrow |m\rangle$ wird die Strahlungsenergie $h\nu_{nm}$ emittiert und zwar im Mittel isotrop in den gesamten Raumwinkel von 4π . Damit ist gemäß Gln. (2.2)

und (2.5) die volumen- und raumwinkelbezogene Strahlungsleistung der Einheit $\text{Wm}^{-3}\text{sr}^{-1}$, die in der gesamten Spektrallinie emittiert wird [Bou66, Gri97],

$$I_{nm} = \frac{1}{4\pi} h\nu_{nm} g_n \frac{N(T)}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) A_{nm}. \quad (2.18)$$

2.1.2 Auswahlregeln für atomare Strahlungsübergänge

Ein Linienspektrum eines Atoms wird maßgeblich durch das Gesamtsystem der Valenzelektronen bestimmt. Dies wird durch die Hauptquantenzahl n , die Bahnquantenzahl L , die Spinquantenzahl S und die Gesamtquantenzahl J beschrieben. Die Gesamtquantenzahl ergibt sich aus der intraatomaren Kopplung von Spin- und Orbitalmoment. Durch diese Russell-Saunders-Kopplung können bei vektorieller Addition ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) das Spin- und Bahnmoment entweder parallel oder antiparallel zueinander stehen. Dies führt zu einer weiteren Aufspaltung der Energieniveaus.

Bei allen Atomen mit einer ungeraden Elektronenzahl können sich die magnetischen Momente intraatomar nicht völlig kompensieren, sondern es bleibt mindestens ein Spinmoment übrig. Zum Beispiel kompensieren sich beim Natriumatom die Spin- und Orbital(Bahn)momente der inneren Elektronenschalen zu Null. Das eine äußere Elektron kann sein Spinmoment in zweifacher Weise, parallel oder antiparallel, zu einem Orbitalmoment orientieren. Es kommt zu einer Aufspaltung in zwei Energieniveaus, die als Dublett bezeichnet werden.

Im Grundzustand befindet sich das äußere Elektron auf einem s-Orbital, dessen Orbitalmoment Null und deshalb nicht aufgespalten ist. Im ersten Anregungszustand befindet sich das ungepaarte Elektron auf einem p-Orbital, bei dem die Orbitalquantenzahl l beträgt. Durch Kopplung mit der Spinquantenzahl $S = 1/2$ kann sich die innere Quantenzahl zu $J = 1/2$ oder zu $J = 3/2$ addieren. Übergänge vom Grundzustand in den angeregten Energiezustand führen daher zu zwei sehr eng beieinanderliegenden Linien, die im Fall der Natrium-Dublettlinien bei 588,995 und 589,592 nm liegen, wie in Abb. 2.1 dargestellt ist.

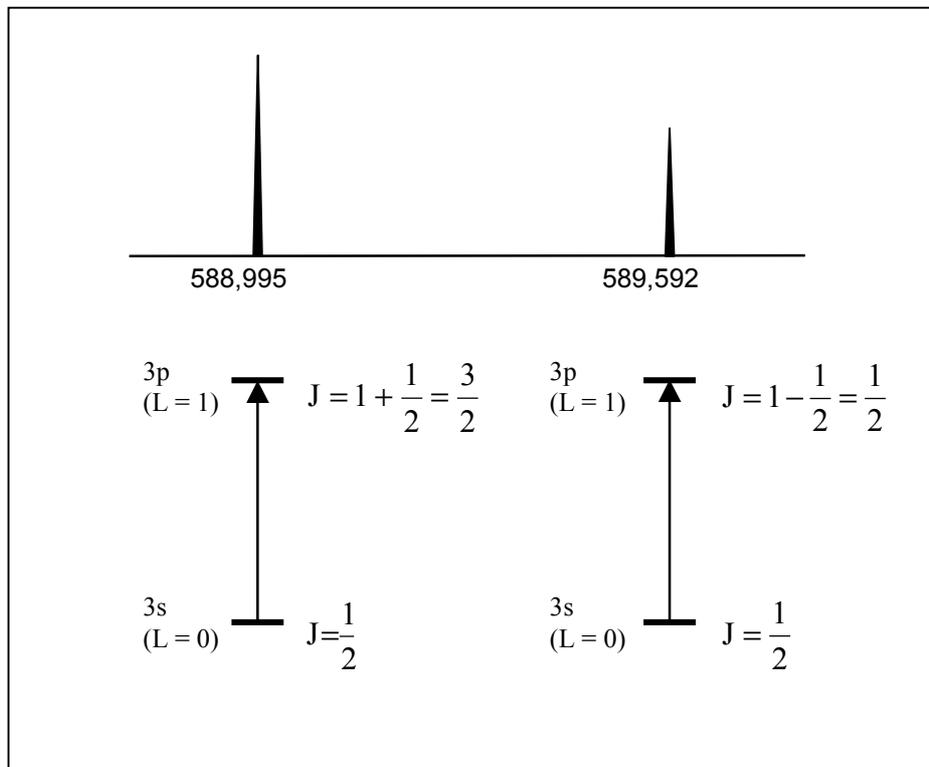


Abb. 2.1: Aufspaltung der Dublettlinien von Na

Für die erlaubten Übergänge der Elektronen gelten folgende Auswahlregeln:

$$\Delta S = \pm 1$$

$$\Delta L = \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ (ausgenommen } J = 0 \rightarrow J = 0\text{)}.$$

2.1.3 Linienprofil und -breite der Emission

Die Emission einer Spektrallinie ist unvermeidlich mit einer endlichen Linienbreite verbunden. Im folgenden sollen daher die oft gleichzeitig wirkenden Vorgänge zu einer Linienverbreiterung im Plasma diskutiert werden: Strahlungsdämpfung (*natürliche Linienbreite*), thermische Bewegung (*Doppler-Verbreiterung*) und Wechselwirkung mit anderen geladenen Plasmateilchen in einem elektrischen Feld (Stoßverbreiterung, speziell *Stark-*

Verbreiterung). Für das gemessene Linienprofil muß außerdem das Apparateprofil des eingesetzten Spektralanalysegeräts zusätzlich berücksichtigt werden.

Die natürliche Peakverbreiterung: Die natürliche Linienbreite ist durch die Heisenberg-sche Unschärferelation $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar = \frac{h}{2\pi}$ mit der Lebensdauer des angeregten Energiezustandes verknüpft:

$$\Delta\lambda_{1/2}^N = \frac{\lambda^2}{2\pi c} \frac{1}{\tau}. \quad (2.19)$$

Man interpretiert Δt als die mittlere Lebensdauer τ , die durch den Kehrwert der Übergangswahrscheinlichkeit A nach Gl. (2.5) bestimmt wird. Die mittlere Lebensdauer für den Übergang liegt in der Größenordnung von $10^{-8} \sim 10^{-9}$ s. Für die Balmer-Linie H_β des Wasserstoffes bei 486,133 nm ist für die Lebensdauer des angeregten Zustandes von 10^{-8} s die natürliche Linienbreite von $1,25 \times 10^{-5}$ nm nach Gl. (2.19).

Die Doppler-Verbreiterung, welche durch thermische Bewegung der emittierenden Atome im Plasma entsteht, ist gegeben [Bek76, Cor77] durch

$$\Delta\lambda_{1/2}^D = 2 \frac{\lambda_0}{c} \left(\frac{2kT}{m} \ln 2 \right)^{1/2} = 7,16 \times 10^{-7} \lambda_0 \left(\frac{T}{m} \right)^{1/2}, \quad (2.20)$$

wobei λ_0 die Wellenlänge in der Mitte einer Spektrallinie ist, T die absolute Temperatur in K und m das Atomgewicht des emittierenden Teilchens in g. Die Doppler-Verbreiterung folgt einer Gauß-Verteilung und kann auf Basis der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung erklärt werden. Die Doppler-Verbreiterung wird reduziert, wenn die Geschwindigkeiten der emittierenden Teilchen häufig durch Stöße verändert werden, weil sie sich dann im Mittel langsamer von einem Anfangsort entfernen. Allerdings ist die Temperaturabhängigkeit der Doppler-Linienbreite mit $\Delta\lambda_{1/2}^D \sim T^{1/2}$ nur schwach. Vor allem für leichte Atome kann die Doppler-Breite groß sein. Für die Balmer-Linie H_β des Wasserstoffes bei

486,133 nm ist beispielsweise für $T = 10000$ K die Doppler-Breite $\Delta\lambda_{1/2}^D = 0,035$ nm, also rund um 3 Größenordnungen größer als die natürliche Linienbreite.

Die Stark-Verbreiterung: Das Auftreten des Stark-Effekts und damit der großen Halbwertsbreiten ist eine Folge der Entartung der verschiedenen Drehimpulszustände einer Hauptquantenzahl („zufällige“ Entartung im elektrischen Mikrofeld, Coulomb-Feld) bis auf kleine relativistische Korrekturen (Feinstrukturaufspaltung). Kleine Störungen führen zu Übergängen zwischen den verschiedenen Drehimpulszuständen, die nur mit einer quantenmechanischen Verbreiterungstheorie richtig erfaßt werden können [Bar62, Gri74]. Bei der Stark-Verbreiterung entsteht wie bei der natürlichen Linienbreite ein Lorentz-Profil. Bei den Temperaturen im Bereich von 10000 K bis 20000 K hat beispielsweise die H_{β} -Linie in guter Näherung die Halbwertsbreite $\Delta\lambda_{1/2}^S \approx 1$ nm [Bek76]. Der Stark-Effekt dominiert bei der Verbreiterung der Spektrallinien gegenüber anderen genannten Effekten.

Die Kombination der Verbreiterungsmechanismen führt zu einem Linienprofil, das durch eine gemischte Gauß-Lorentz-Funktion beschrieben wird (Voigt-Profil).

2.1.4 Selbstabsorption der Emission

Die Absorption eines Photons, das von einem angeregten Atom oder Ion emittiert wird, durch ein gleichartiges Atom oder Ion in einem nicht angeregten Energiezustand bezeichnet man als Selbstabsorption. D.h. das Licht einer emittierten Spektrallinie kann auf dem Weg durch kalte Bereiche des Plasmas wieder absorbiert werden. Dies kann zur Verzerrung des Linienprofils, insbesondere Verbreiterung der Spektrallinien führen. Das Ausmaß der Selbstabsorption bei einem gemessenen Linienprofil quantitativ zu erfassen ist immer schwierig. Allerdings führt eine hohe Teilchendichte, wie sie sich normalerweise im Plasmaminneren findet, zu starker Absorption. Es existieren wohldefinierte Techniken, um die Anwesenheit von Selbstabsorption zu bestimmen. Die einfachste Methode ist die Überprüfung von theoretischen Linienverhältnissen innerhalb eines Multiplett-Übergangs im Vergleich zum gemessenen Linienverhältnis. Eine Reduktion der intensiveren Linie in Multiplett-Übergängen gegenüber der schwächeren weist auf Selbstabsorption hin. Wenn das Verhältnis der Linienintensität zwischen den Multiplettlinien konstant bleibt, kann das

Plasma als optisch „dünn“ bezeichnet werden und zum Zweck der Plasmadiagnostik ohne jegliche Korrektur für die Selbstabsorption angewendet werden [Kon99].

Bei den spektrochemischen und analytischen Anwendungen wird generell durch Selbstabsorption die Linearität zwischen Linienintensität und Elementkonzentration verletzt. Damit kann die Selbstabsorption zu falschen Schlußfolgerungen führen.

Die spektrale Intensitätsverteilung $I(\nu, r)$ einer Spektrallinie kann durch eine Funktion $I_0 \cdot P_E(\nu, r_0)$ beschrieben werden, wobei I_0 die gesamte Linienintensität ohne Selbstabsorption und $P_E(\nu, r_0)$ eine normalisierte Funktion wie z.B. das Voigt-Profil ist [Cow48]:

$$I(\nu, r) = I_0 P_E(\nu, r_0) \exp \left[- (h\nu_0 B / c) \int_{r_0}^r P_A(\nu, x) N_A(x) dx \right], \quad (2.21)$$

wobei ν_0 die Frequenz in der Linienmitte ist, $P_A(\nu, x)$ das Absorptionsprofil bei einer Frequenz ν und einem Abstand x von der Plasmaquelle, h die Plancksche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit, B der Einsteinsche Absorptionskoeffizient und N_A die Anzahl der absorbierenden Atome pro Volumenelement.

Gemäß des Kirchhoffschen Gesetzes $P_E(\nu, x) = P_A(\nu, x) = P(\nu, x)$ und unter Annahme räumlicher Unabhängigkeit von $P(\nu, x) = P(\nu)$ kann Gl. (2.21) in folgender Weise umgeformt werden

$$I(\nu) = I_0 P(\nu) \exp \left[- p \frac{P(\nu)}{P(\nu_0)} \right] \quad (2.22)$$

$$\text{mit } p = (h\nu_0 B / c) P(\nu_0) \int N_A(x) dx, \quad (2.23)$$

wobei p ein Absorptionsparameter ist.

Aus den Gln. (2.22) und (2.23) erhält man folgende Informationen über die Selbstabsorption:

- ◆ Der Absorptionsparameter p einer Spektrallinie ist dem Linienprofil $P(\nu)$ proportional, das von der Linienmitte zu den Linienflügeln hin stark abnimmt, d.h. die Selbstabsorption findet in der Linienmitte am stärksten statt.
- ◆ Ist das Plasma durch eine kältere Randschicht begrenzt, in der das Linienprofil schmaler als im Plasmainneren ist und hohe Teilchendichten zu starker Absorption führen, kann es in der Linienmitte zu einem Einbruch der Emissionsintensität kommen. Diese Selbstumkehr ist ein extremer Fall der Selbstabsorption (s. Abb. 2.2).
- ◆ Je größer die Übergangswahrscheinlichkeit einer Emissionslinie ist, desto stärker wird sie absorbiert. Mit anderen Worten kann das Ausmaß der Selbstabsorption bei der intensiveren Linie beim Multiplett-Übergang noch stärker sein als das bei der schwächeren. Das hängt natürlich auch von Besetzungsverhältnissen ab.
- ◆ In einer Mischung unterschiedlicher Elemente und unter gegebenen Charakteristika der Anregung wird die Selbstabsorption hauptsächlich durch den Absorptionsparameter p bestimmt.

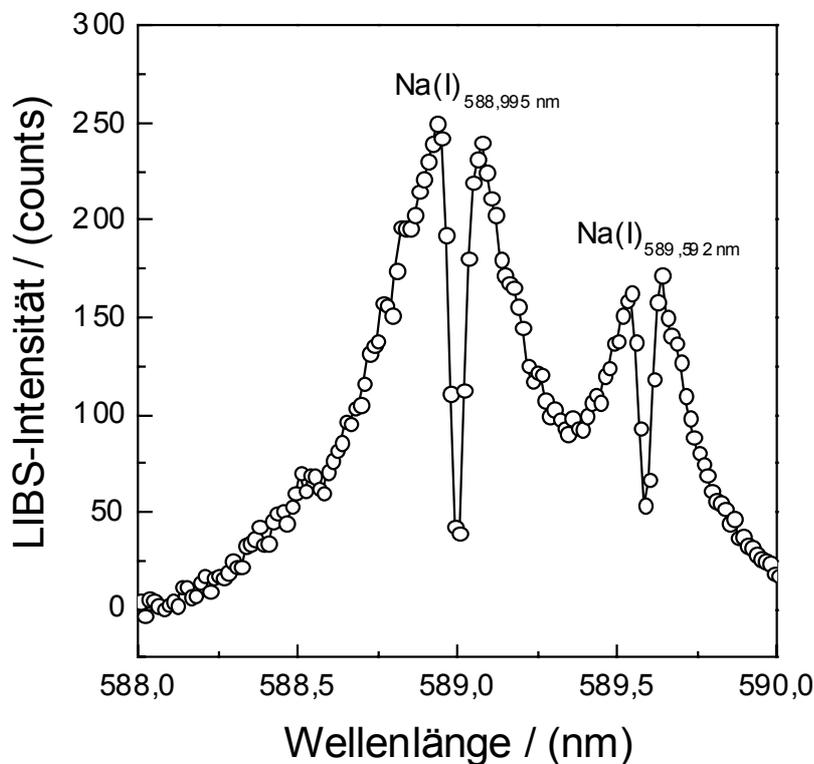


Abb. 2.2: Selbstumkehr im Linienzentrum der Dublettlinien von Na mit 9,7 Gew.-% in einer Glasschmelze bei einer Temperatur von 1200 °C (gemittelt über 100 Laserpulse)

2.2 Plasma

2.2.1 Eigenschaften von Plasmen

Unter einem Plasma versteht man ein Gasgemisch aus Neutralteilchen (Atome bzw. Moleküle), positiven Ionen und freien Elektronen, die sich durch ständige Wechselwirkung untereinander und mit Photonen in verschiedenen Energie- bzw. Anregungszuständen befinden. Die zur Plasmaerzeugung erforderliche Energie kann auf ganz unterschiedliche Weise zugeführt werden [Sei92]: durch chemische Reaktionen (z.B. explosionsartige Verbrennung), durch Kernspaltungs- bzw. Kernfusionsreaktionen, durch Ohmsche Heizung beim Stromdurchgang, insbesondere Bogenentladung, durch Stoßwellen oder sonstige schnelle Kompression, durch elektromagnetische Strahlung (Mikrowellen, Laserstrahlung) oder durch schnelle Teilchenstrahlung. Zur Rekombination der geladenen Teilchen und somit zum Erlöschen dieses „Kurzzeitplasmas“ führen Energieverluste, wenn sie nicht durch ständige Energiezufuhr ausgeglichen werden. Um ein stationäres oder Langzeitplasma aufrechtzuerhalten, kann die Energie mit denselben Methoden wie bei der Erzeugung zugeführt werden. Ein Plasma läßt sich anhand folgender Merkmale charakterisieren:

- ◆ Es weist einen hohen Gehalt an Ladungsträgern ($10^{12} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) auf und leitet den elektrischen Strom.
- ◆ (Quasi)elektroneutralität: Obwohl ein Plasma makroskopisch betrachtet elektrisch neutral ist, liegt im mikroskopischen Maßstab keine homogene Verteilung der positiven und negativen Ladungsträger vor.
- ◆ Durch Oszillation der Ladungsträger erfolgt der Aufbau eines elektromagnetischen Mikrofeldes.
- ◆ In einem Plasma erfolgt eine rasche Ausbildung eines stationären Zustandes aus Bildung und Rekombination von Ladungsträgern (Ionisationsgleichgewicht).
- ◆ Es emittiert eine intensive elektromagnetische Strahlung vom infraroten über den sichtbaren bis zum ultravioletten Spektralbereich.

Die meisten Plasmaeigenschaften hängen stark von der Dichte der Plasmateilchen (vor allem der Elektronen) und ihren Energien bzw. der Temperatur, sofern diese definierbar sind, ab. Um die entsprechenden Zusammenhänge zu untersuchen, werden Plasmapara-

meter mit den Methoden der Plasmadiagnostik gemessen. Die meisten Plasmaparameter können nur indirekt bestimmt werden. Vielfach eingesetzt wird die spektroskopische Untersuchung der vom Plasma emittierten elektromagnetischen Strahlung, weil dies oft die einzige Meßmethode ohne nachhaltige Störung des zu untersuchenden Plasmas darstellt.

Zur eindeutigen Beschreibung eines Plasmas werden gewöhnlich folgende Plasmaparameter gebraucht:

- ◆ innere Plasmaparameter: Dichte, Temperatur und Druck der Neutralteilchen, der Ionen und der Elektronen, Ionisationsgrad sowie Emissionsspektrum der Neutralteilchen und Ionen.
- ◆ äußere Plasmaparameter: Spannung und Pulsenergie des Lasers oder vorhandene äußere Magnetfelder

Die physikalischen Eigenschaften eines Plasmas werden vollständig durch die inneren Parameter bestimmt.

2.2.2 Ionisationsgleichgewicht

Durch das Wechselspiel von Ionisation und Rekombination bildet sich ein Ionisationsgleichgewicht aus, das in ziemlich komplizierter Weise von den im Plasma ablaufenden Elementarprozessen und nur in einfachen Fällen allein von der Temperatur abhängt. Die Angabe einer Temperatur setzt ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen allen energieaustauschenden Teilchen im Plasma voraus. Ein solches Plasma kann insbesondere durch eine einheitliche Temperatur T als innere Zustandsgröße beschrieben werden, bei vorgegebenen Konzentrationen der chemischen Elemente durch den Druck als äußere Zustandsgröße, weil Laborplasmen gewöhnlich unter konstantem Druck generiert werden. In einem geschlossenen System heißt ein solches Plasma isotherm, da in ihm insbesondere von einer einheitlichen Temperatur für Neutralteilchen, Ionen und freie Elektronen gesprochen werden kann. Diese Plasmateilchen befinden sich in einem vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht (VTG: engl. thermodynamic equilibrium). Ein durch gepulste Laserstrahlung erzeugtes Plasma ist meist aber nicht isotherm. In ihm kann ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht (LTG: engl. local thermodynamic equilibrium) in der

Art bestehen, daß für einzelne Teilchenarten eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung existiert.

Bei allen Fragestellungen der Plasmaphysik ist die Kenntnis des Ionisationszustandes des Plasmas wichtig, d.h. der Temperatur- und Druckabhängigkeit von Elektronendichte $N_e(T,p)$, Ionendichte $N_i(T,p)$ und Atomdichte $N_a(T,p)$. Diese Dichten sind durch die Saha-Eggert-Gleichung, das Dalton-Gesetz und die Quasineutralitätsbedingung gegeben [Ric68, Wie66].

Die Saha-Eggert-Gleichung beschreibt das Ionisationsgleichgewicht zwischen Elektronen, Ionen und Atomen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei den diagnostischen Untersuchungen von Laserplasmen im Rahmen der Arbeit kein Anzeichen für das Auftreten höherer Ionisationen als Stufe II, also einfache Ionisation $A \leftrightarrow A^+ + e$ gefunden wird (Neutralatome werden mit der Ionisationsstufe I bezeichnet). Der Einfachheit halber wird in den Gleichungen die Ionisationsstufe I und II mit 0 bzw. 1 bezeichnet:

$$\frac{N_e N_1}{N_0} = 2 \frac{Z_1(T)}{Z_0(T)} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{IP} - \Delta E}{kT}\right). \quad (2.24)$$

Die Herabsetzung der Ionisationsenergie E_{IP} um ΔE im Plasma muß berücksichtigt werden, weil die freien Ladungsträger am Ort des zu ionisierenden Atoms ein elektrisches Mikrofild erzeugen. Dadurch ist die Energie zum Abtrennen des Elektrons vom Atom im Plasma kleiner als im feldfreien Raum. Die dadurch hervorgerufene, geringfügige Erniedrigung der Ionisationsenergie läßt sich mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie abschätzen:

$$\Delta E = z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{L_D}, \quad (2.25)$$

wobei L_D als die Debye-Hückel-Länge bezeichnet ist ($z = 1$ für Neutralatome, $z = 2$ für einfach geladene Ionen usw.) [Bek76].

Um die drei unbekannt Dichten N_e , N_0 und N_1 zu bestimmen, müssen noch zwei weitere Gleichungen herangezogen werden, nämlich die Zustandsgleichung für die Gemische idealer Gase, das Dalton-Gesetz

$$p = (N_e + N_0 + N_1)kT, \quad (2.26)$$

und die (Quasi)neutralitätsbedingung

$$N_e = N_1 \quad (2.27)$$

Ionisationsgrad

Man unterscheidet je nach Ionendichte N_1 und Dichte der Neutralatome N_0 bzw. nach dem Ionisationsgrad (Bruchteil der ionisierten Atome) $x = N_1/(N_0 + N_1)$, der mit der Temperatur zunimmt, vollionisierte oder kurz heiße Plasmen ($x \approx 1$, praktisch alle Atome sind ionisiert) und schwach ionisierte oder kalte Plasmen ($x \ll 1$). In sehr heißen Plasmen sind die Mehrelektronenatome überwiegend mehrfach ionisiert, und Neutralatome kommen praktisch nicht vor. Der Ionisationsgrad läßt sich durch das Einsetzen von x in die Saha-Eggert-Gleichung (2.24) berechnen:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{x}{1-x} = \frac{2}{N_e} \frac{Z_1(T)}{Z_0(T)} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{IP} - \Delta E}{kT}\right) \quad (2.28)$$

Ein Element (M) in einem Plasma tritt in Form verschiedener Spezies auf, wie Moleküloxide MO, neutrale Atome M(I), einfach ionisierte M(II), zweifach ionisierte Atome M(III) und so weiter. Unter Umständen sind eine oder zwei Arten von Spezies (z.B. MO und M(I), M(I) und M(II) oder M(II) und M(III)) dominierend. Das Vorhandensein einer oder zweier Arten von Spezies hängt sehr stark von der Temperatur ab. In den meisten Fällen sind in einem Laser-induzierten Plasma unter normalen atmosphärischen Bedingungen überwiegend M(I) und M(II) zu beobachten. In Abb. 2.3 ist am Beispiel des Stickstoffplasmas die Temperaturabhängigkeit der Anzahldichten von Molekülen, Atomen und Ionen in einem Plasma aufgetragen, die sich im VTG nach der Saha-Eggert-Gleichung (s.

Gl. (2.26)) einstellen. Am Beispiel des Stickstoffplasmas wird auf die Temperaturabhängigkeiten unter etwa Atmosphärendruck näher eingegangen. Bei niedrigen Temperaturen bis etwa 5000 K liegt praktisch aller Stickstoff in Form von N_2 -Molekülen (N_m) vor. Oberhalb von 5000 K nimmt die Moleküldichte N_m durch die Dissoziation mit wachsender Temperatur steil ab, gleichzeitig steigt die Atomdichte N_a an. N_a erreicht bei etwa 8000 K ein Maximum und nimmt oberhalb von 10000 K durch die Ionisation stark ab, während die Dichte N_i der einfach ionisierten Ionen und damit auch die Elektronendichte N_e ansteigen. Ähnliche Maxima wie N_a durchlaufen bei weiterer steigender Temperatur auch die Iondichten N_{1i} , N_{2i} und N_{3i} . Für $T < 20000$ K ist $N_{2i} \ll N_i$ und deshalb $N_e \approx N_i$, das Plasma ist also einfach geladen oder ionisiert.

Die Elektronendichte nimmt zunächst mit wachsender Temperatur zu. Nach dem Dalton-Gesetz kann sie aber nicht über p/kT wachsen und muß deshalb bei konstantem Druck schließlich mit ansteigender Temperatur abnehmen, auch wenn durch das Erreichen immer höherer Ionisationsstufen immer mehr Elektronen freigesetzt werden. Die Elektronendichte läßt sich im Temperaturbereich der Vollionisation nur durch Druckerhöhung steigern, nicht durch weitere Erwärmung. Solange N_e noch stark mit der Temperatur zunimmt, also in schwach ionisierten Plasmen, ist bei konstanter Temperatur $N_e \sim \sqrt{p}$, in vollionisierten Plasmen dagegen $N_e \sim p$ [Sei92].

2.2.3 Plasmadiagnostik

2.2.3.1 Kriterien für den LTG-Zustand

Das Einsetzen der Boltzmann- und Saha-Eggert-Gleichung zur Bestimmung der Plasmamparameter wie Elektronendichte und Plasmatemperatur erfordert das Gültigkeitskriterium für den LTG-Zustand. Es gibt mehrere, annähernd übereinstimmende Abschätzungen der Mindestanzahldichte der Elektronen, die für ein thermodynamisch durch die Elektronentemperatur bestimmtes Anregungs- und Ionisationsgleichgewicht vorliegen muß. Danach wird die unabhängig abgeleitete Anforderung für den LTG-Zustand in einem optisch dünnen Plasma beschrieben in [Dra71, Gri64, Mcw65, Ric68] durch

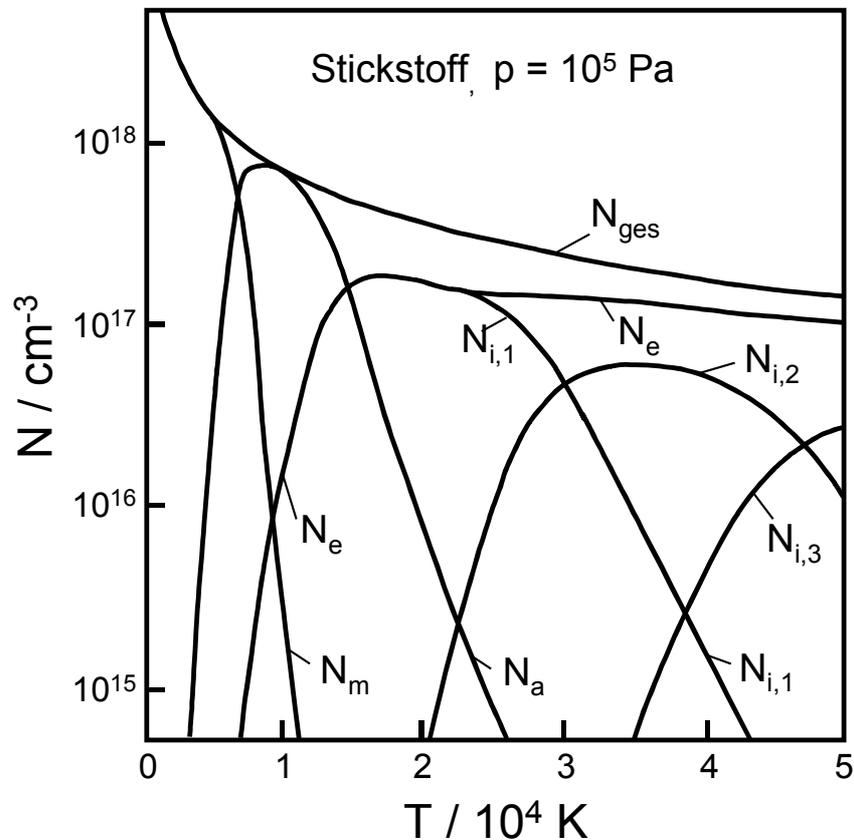


Abb. 2.3: Temperaturabhängigkeit der Anzahldichten n der verschiedenen Teilchensorten in einem Stickstoffplasma beim Druck $p = 10^5$ Pa (N_m : Moleküle, N_a : Atome, N_e : Elektronen, $N_{i,z}$: z -fach geladene Ionen, N_{ges} : Summe aller Anzahldichten) [Sei92]

$$N_e \geq 10^{12} T_e^{1/2} (E_n - E_m)^3, \quad (2.29)$$

wobei N_e die Elektronendichte in cm^{-3} ist, T die Plasmatemperatur in K und $E_n - E_m$ die Energiedifferenz in eV zwischen den Energiezuständen $|n\rangle$ und $|m\rangle$. Diese Abschätzung für optisch dünne Plasmen resultiert aus der Forderung, daß die Stoßraten die Raten der Strahlungsemission um wenigstens einen Faktor 10 übertreffen.

Ein anderes Kriterium gibt die Zeit an, um ein kinetisches Gleichgewicht zwischen Elektronen und Ionen einzustellen und gleichzeitig eine Boltzmann-Verteilung in angeregten Energiezuständen aufrechtzuerhalten [Loc68]. Dies besagt generell, daß das kinetische

Gleichgewicht auf einer Zeitskala von einigen hundert Nanosekunden oder schneller nach dem Laserpuls erreicht wird.

2.2.3.2 Bestimmung der Plasmaparameter

Die Bestimmung der Plasmatemperatur basiert auf der graphischen Auftragung von Boltzmann- und Saha-Eggert-Gleichung. Beide Gleichungen stellen einen Zusammenhang zwischen der Emissionsintensität und der Plasmatemperatur her. Die Boltzmann-Gleichung gibt eine Beziehung zweier Übergangsintensitäten mit der gleichen Ionisationsstufe eines Elements, d.h. entweder zwei Emissionslinien aus dem Neutralatom oder aus dem Ion eines Elements. Die Saha-Eggert-Gleichung stellt aber eine Beziehung zwischen den Emissionsintensitäten aus verschiedenen Ionisationsstufen (hier nur I, II) eines Elements her.

Aus der Gl. (2.18) ergibt sich das von der Temperatur abhängige Intensitätsverhältnis wie folgt:

$$\frac{I_{z,qp}}{I_{z,nm}} = \frac{g_{z,q} A_{qp} \lambda_{nm}}{g_{z,n} A_{nm} \lambda_{qp}} \exp\left\{-\frac{E_{z,q} - E_{z,n}}{kT}\right\} \quad (2.30)$$

Logarithmiert man Gl. (2.30), erhält man eine lineare Beziehung zwischen der Differenz einer gewichteten Intensität $\ln(I\lambda/gA)$ und der Anregungsenergie E :

$$\ln\left(\frac{I_{z,qp} \lambda_{qp}}{g_{z,q} A_{qp}}\right) - \ln\left(\frac{I_{z,nm} \lambda_{nm}}{g_{z,n} A_{nm}}\right) = -\frac{E_{z,q} - E_{z,n}}{kT} \quad (2.31)$$

Die Steigung der linearen Beziehung entspricht nun $-1/kT$. Damit kann graphisch die Plasmatemperatur bestimmt und die Elektronendichte durch das Einsetzen der bestimmten Temperatur T in Gl. (2.24) ermittelt werden.

Die relative Emissionsintensität mit gleicher Ionisationsstufe eines Elements gemäß der Boltzmann-Gleichung (2.30) liefert in der Regel keine präzise Temperaturbestimmung.

Der Hauptgrund für diese Einschränkung liegt in der relativ geringen Trennung zwischen den Anregungsenergien zweier Emissionslinien. Eine erheblich verbesserte Temperaturbestimmung kann durch die Linienauswahl der aufeinanderfolgenden Ionisationsstufen eines Elements (d.h. I und II) erzielt werden, da die effektive Energiedifferenz durch die Ionisationsenergie, die viel größer als die thermische Energie ist, vergrößert wird. Aus den Gln. (2.18) und (2.24) erhält man die Beziehung zwischen dem Intensitätsverhältnis von aufeinanderfolgenden Ionisationsstufen und der Temperatur:

$$\frac{I_{1,qp}}{I_{0,nm}} = 2 \frac{g_{1,q} A_{1,qp} \lambda_{0,nm}}{g_{0,n} A_{0,nm} \lambda_{1,qp}} \left(\frac{2\pi m_e k}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{N_e} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{1,q} - E_{0,n} + E_{IP} - \Delta E}{kT}\right). \quad (2.32)$$

Im Vergleich zur Boltzmann-Gleichung (2.30) enthält die oben angegebene Saha-Gleichung zusätzlich die Elektronendichte N_e und einen Temperaturfaktor $T^{3/2}$, der mit dem statistischen Gewicht freier Elektronen verknüpft wird. Dabei läßt sich die Elektronendichte mittels der durch den Stark-Effekt verursachten Linienverbreiterung bestimmen. Der Term $T^{3/2}$ auf der rechten Seite in Gl. (2.32) erschwert eine direkte Multilinenanalyse für die Temperaturbestimmung, die mit der Boltzmann-Gleichung in einfacher Weise durchgeführt werden kann. Durch mathematische Modifikationen von Gl. (2.32) kann aber die Temperaturbestimmung in ähnlicher Weise wie bei der Boltzmann-Auftragung ermöglicht werden. Der erste Schritt ist das Logarithmieren von Gl. (2.32). Dies führt dann auf

$$\ln\left(\frac{I_{1,qp} \lambda_{1,qp}}{g_{1,q} A_{1,qp}}\right) - \ln\left(\frac{I_{0,nm} \lambda_{0,nm}}{g_{0,n} A_{0,nm}}\right) = -\frac{E_{1,q} - E_{0,n} + E_{IP} - \Delta E}{kT} + \ln\left\{2\left(\frac{2\pi m_e k}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{N_e} T^{3/2}\right\}. \quad (2.33)$$

Gl. (2.33) besitzt die gleichen Terme der gewichteten Intensität auf der linken Seite wie die Boltzmann-Gleichung, unterscheidet sich aber in der Energiedifferenz und dem $T^{3/2}$ -Term auf der rechten Seite. Die Einbeziehung von Ionisationspotential E_{IP} und Energiekorrektur ΔE , die Anregungsenergie des Ions, ergibt einen neuen Energieterm $E^*_{1,q}$:

$$E^*_{1,q} = E_{1,q} + E_{IP} - \Delta E. \quad (2.34)$$

Eine neue gewichtete Intensität für das Ion wird durch Subtraktion des $T^{3/2}$ -Terms definiert:

$$\ln\left(\frac{I_{1,qp}\lambda_{1,qp}}{g_{1,q}A_{1,qp}}\right)^* = \ln\left(\frac{I_{1,qp}\lambda_{1,qp}}{g_{1,q}A_{1,qp}}\right) - \ln\left\{2\left(\frac{2\pi m_e k}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{N_e} T^{3/2}\right\} \quad (2.35)$$

Diese neue Formulierung der Saha-Eggert-Gleichung liefert eine direkte Multilinenanalyse für die Bestimmung der Plasmatemperatur, wie nach der Boltzmann-Auftragung:

$$\ln\left(\frac{I_{1,qp}\lambda_{1,qp}}{g_{1,q}A_{1,qp}}\right)^* - \ln\left(\frac{I_{0,nm}\lambda_{0,nm}}{g_{0,n}A_{0,nm}}\right) = -\frac{E_{1,q}^* - E_{0,n}}{kT}. \quad (2.36)$$

Die Plasmatemperatur kann nur durch iterative Näherung bestimmt werden. Zunächst wird ein Schätzwert einer Temperatur in Gl. (2.35) eingesetzt, und daraus ergibt sich eine vorläufige neue gewichtete Intensität für das Ion. Durch das Einsetzen dieser Intensität in Gl. (2.36) wird eine neue Temperatur errechnet, die wiederum zur Neuberechnung der Intensität gemäß Gl. (2.36) eingesetzt wird. Diese iterative Vorgehensweise wird so lange wiederholt, bis die Temperatur konvergiert. Schließlich kann damit die Plasmatemperatur durch die Steigung $-1/kT$ nach dem Boltzmann-Plot berechnet werden. Überprüft wird auch die Übereinstimmung zwischen den Temperaturen durch die Atomanregung (Boltzmann für Neutralatom), die Ionenanregung (Boltzmann für Ion) und die Ionisation (Saha-Ionisationsgleichgewicht).

Der weitere Plasmaparameter, Ionendichte N_e , läßt sich durch das Einsetzen der gemäß der Boltzmann-Auftragung graphisch bestimmten Temperatur in Gl. (2.32) berechnen. Eine andere Variation der Bestimmung der Elektronendichte ist die Messung des durch den Stark-Effekt verursachten Linienprofils von einem isolierten Atom oder einem einfach geladenen Ion. Dies ist eine der meist eingesetzten spektroskopischen Methoden für die Bestimmung der Elektronendichte. Die Halbwertsbreite (FWHM) (nm) durch die Stark-Verbreiterung ist mit der Elektronendichte (cm^{-3}) verknüpft [Bek76, Gri64, Gri74, Kon99]:

$$\Delta\lambda_{1/2}^S = 2W\left(\frac{N_e}{10^{17}}\right) + 3,5A\left(\frac{N_e}{10^{17}}\right)^{1/4}\left[1 - \frac{3}{4}N_D^{-1/3}\right]W\left(\frac{N_e}{10^{17}}\right), \quad (2.37)$$

wobei W die Elektronenstoßbreite (engl. electron impact width) ist und N_D die Anzahl der Partikel in der Debye-Sphäre. Die Elektronenstoßbreite W ist für viele Spektrallinien ta-

belliert [Gri74]. Die spektroskopischen Parameter W und A sind unabhängig von der Elektronendichte und variieren sehr wenig mit der Plasmatemperatur. Der erste Term auf der rechten Seite in Gl. (2.37) repräsentiert einen Verbreiterungsbeitrag durch Elektronen, und der zweite eine Korrektur durch Ionen. Die Stark-Verbreiterung der Linien gut isolierter, einfach geladener Ionen ist aber hauptsächlich durch Elektronen hervorgerufen. Infolgedessen kann Gl. (2.37) folgendermaßen vereinfacht werden [Gri74, Kon99]:

$$\Delta\lambda_{1/2}^S = 2W\left(\frac{N_e}{10^{17}}\right). \quad (2.38)$$

2.3 Laser-induzierte Breakdown-Spektroskopie (LIBS)

2.3.1 Laser-induzierte Plasmaerzeugung

Die Laser-induzierte Breakdown-Spektroskopie (LIBS) beruht auf der Atomemission aus einem Plasma, welches durch die Fokussierung des gepulsten Laserstrahls auf ein Target erzeugt wird. Zunehmend werden derzeit zur Plasmaerzeugung leistungsstarke Laser wie z.B. Nd:YAG-Laser und Excimerlaser verwendet. Bei ausreichend hohen Laserenergien und Pulsdauern im Nanosekunden-Bereich kann daher eine Leistungsdichte von einigen GW/cm^2 erreicht werden. Dabei bildet sich an der Targetoberfläche ein Plasma mit einem intensiv leuchtenden Licht in Begleitung einer Druckwelle, die zu einem hörbaren Knall führt. Diese Laser-induzierte Funkenbildung ist das Resultat des Zusammenbruchs der dielektrischen Materialeigenschaft (Breakdown). Das im Fokusbereich befindliche Material wird aufgrund hoher Temperatur im Plasma (10000 – 20000 K) [Cre87] geschmolzen, verdampft, atomisiert und ionisiert.

Zur Veranschaulichung der Anregung von Atomen und Ionen im Plasma verwendet man ein vereinfachtes Modell eines Atoms, das außer dem Grundzustand nur ein angeregtes Energieniveau und das Energiekontinuum der freien Elektronen oberhalb der Ionisationsenergie besitzt. Stößt ein energiereiches Elektron auf ein Atom im Grundzustand oder bereits in einem angeregten Energiezustand, so können durch Stoßanregung ein angeregtes Atom und ein energiearmes Elektron entstehen. Umgekehrt kann ein langsames Elektron auf ein angeregtes Atom treffen und dessen Anregungsenergie übernehmen. Auf diese

Weise wird zwischen Elektronen und Atomen jeweils die Anregungsenergie ausgetauscht. Neben den Stoßprozessen sind für die Anregung auch Strahlungsübergänge in Form von Multiphotonenabsorption verantwortlich.

Ähnlich der Anregung findet auch die Ionisation durch Zusammenstöße zwischen Plasmateilchen und Absorption von Photonen statt. Stößt ein energiereiches Elektron auf ein Atom, so können durch die Stoßionisation ein Ion und zwei energiearme Elektronen entstehen. Neben der Ionisation durch Stöße erfolgt Photoionisation durch Absorption von Strahlung genügend hoher Energie (größer als die Ionisationsenergie). Im Plasma werden außerdem die freien Elektronen bei der Streuung an Ionen durch deren elektrisches Feld beschleunigt und zusätzlich Energie durch Absorption von Strahlung aufnehmen. Dies wird inverse Bremsstrahlung genannt. Werden mehr Elektronen durch Ionisation gebildet als durch Teilchendiffusion und Strahlungsverluste verloren gehen, erfolgt eine lawinenartige Vermehrung der freien Elektronen mit einer Erhöhung des Ionisationsgrades [Cre87, Wey89]. Dies führt zu hohen Feldstärken von $10^8 \sim 10^{11}$ V/m [Bet92].

Für die weitere zeitliche Entwicklung des Plasmas ist die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und dem Plasma von entscheidender Bedeutung. Trifft elektromagnetische Strahlung einer Frequenz unterhalb der sogenannten Plasma(kreis)frequenz ω_p von außen auf ein Plasma, so wird sie räumlich exponentiell gedämpft und weitgehend reflektiert [Jac81]. In diesem Fall sind Elektronen im Plasma in der Lage, das niederfrequente elektrische Feld der Welle abzuschirmen, während sie immer höherfrequenten Feldern immer schlechter folgen können. Im Plasma kann sich eine elektromagnetische Strahlung nur ausbreiten, wenn $\omega > \omega_p$ ist. Diese Plasmafrequenz im Vakuum ist durch

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m_e}} = \sqrt{\frac{N_e}{\text{m}^{-3}}} \cdot 56,4 \text{ s}^{-1} \quad (2.40)$$

gegeben, wobei e Elementarladung, N_e Elektronendichte, ϵ_0 Dielektrizitätskonstante und m_e Elektronenmasse sind. Für den im Rahmen der Arbeit eingesetzten Nd:YAG-Laser wird gemäß Gl. (2.40) die Plasmafrequenz für eine Wellenlänge von 1064 nm bei einer freien Elektronendichte von $9,85 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ erreicht, für 532 nm bei $3,94 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, für 355 nm bei $8,87 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und schließlich für 266 nm bei $1,58 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Laser-

induzierte Plasmen sind aufgrund ihrer vergleichsweise niedrigeren Plasmafrequenzen für das ultraviolette Laserlicht transparent, so daß das UV-Licht weitgehend die Plasmawolke durchdringen und stetig Material abtragen kann. Im Gegensatz dazu wird die infrarote Laserstrahlung durch die im Plasma befindlichen Elektronen absorbiert und führt zu weiterer Erwärmung des Plasmas. Dadurch kommen Plasmen mit höheren Temperaturen und geringeren Teilchendichten zustande.

Wenn keine weitere Energie durch den Laserstrahl zugeführt wird, dann kühlt sich das Plasma ab, wobei freie Elektronen unter Aussendung von Photonen in einen energetisch tiefer liegenden Energiezustand oder in einen gebundenen Energiezustand übergehen. Es handelt sich hier um Strahlungsübergänge im kontinuierlichen Energiebereich oberhalb der Ionisationsenergie (frei-frei-Übergänge). Man spricht von Bremsstrahlung. Außerdem rekombinieren freie Elektronen mit Ionen (frei-gebunden-Übergänge) und erzeugen dabei kontinuierliche Rekombinationsstrahlung. Beide Emissionskontinua entsprechen der Schwarzkörperstrahlung und sind für das Element nicht charakteristisch, da ein freies Elektron keine diskrete Energiewerte besitzt, sondern kontinuierlich alle Werte durchlaufen kann. Schließlich entsteht eine Lichtemission mit für das Element charakteristischen Spektrallinien durch die Relaxation (Deaktivierung) der angeregten Atome bzw. Ionen. Man beobachtet also Atom- und Ionenlinien, die für die Elementanalytik genutzt werden können. In Abb. 2.4 ist die prinzipielle Darstellung der Plasmaerzeugung und der Atomemission aus einem Plasma gezeigt.

LIBS kann für die Elementanalyse beliebiger Proben eingesetzt werden. Dabei hängt die erforderliche Leistungsdichte zur Plasmaerzeugung von dem Aggregatzustand (fest, flüssig und gasförmig) ab und ist im allgemeinen für den Feststoff am niedrigsten, für die Flüssigkeit höher und schließlich für das Gas am höchsten [Bet92, Kit89]. Die vom Aggregatzustand abhängige kritische Leistungsdichte wird auch zur Quantifizierung von kolloidalen Partikeln in aquatischen Systemen genutzt [Bun01, Kit89, Kno96, Sch96]. Dazu wird die Leistungsdichte des Laserstrahls so eingestellt, daß in reinen wäßrigen Lösungen kein Breakdown stattfindet und nur in Anwesenheit von Partikeln die kritische Breakdown-

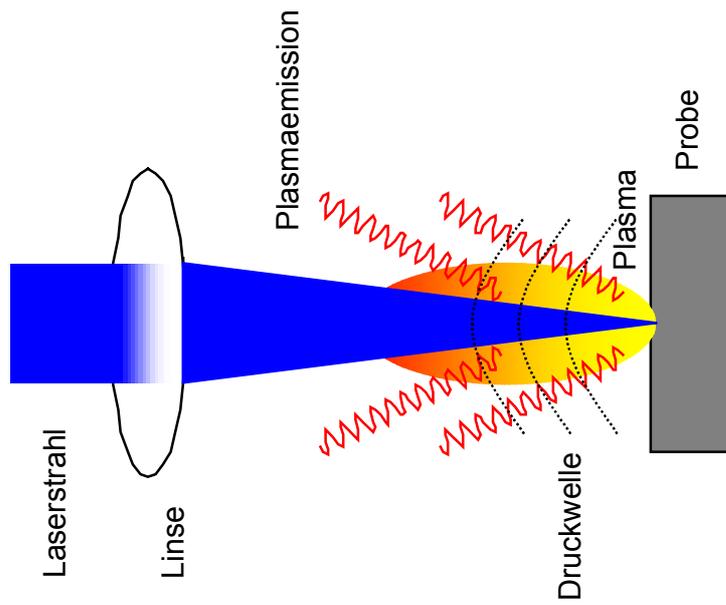
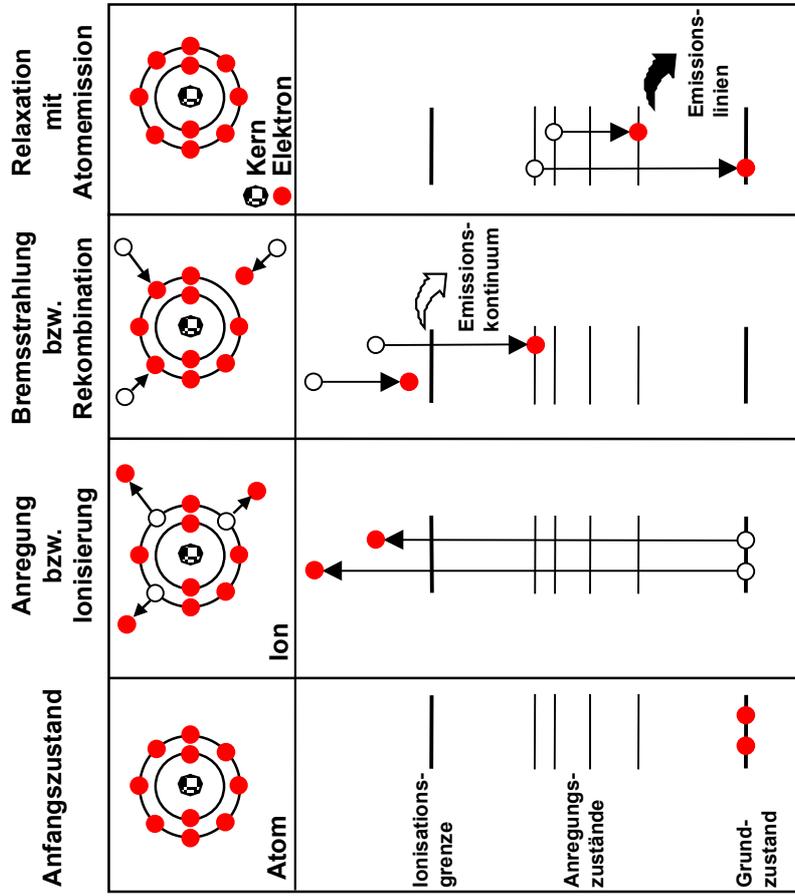


Abb. 2.4: Prinzipielle Darstellung zur Plasmaerzeugung und Plasmaemission für die optische Spektralanalyse

schwelle überschritten wird. Zur Registrierung der Kolloid-induzierten Breakdown-Ereignisse, die mit statistischer Häufigkeit ausgelöst werden, wird die resultierende Schall-druckwelle über ein Mikrofon bzw. einen piezoelektrischen Detektor genutzt [Kit89, Kno96, Sch96]. Zusätzlich kann der Ort des Breakdown-Ereignisses mit Hilfe eines Mikroskopobjektives und einer CCD-Kamera ermittelt werden [Bun01]. LIBS soll in der vorliegenden Arbeit spektroskopisch auch zur Differenzierung der kolloidal-gebundenen Partikel in wäßrigen Lösungen genutzt werden (s. Kap. 6).

2.3.2 Spektrochemische Anwendungen der LIBS

2.3.2.1 Atomemissionsspektroskopie (AES)

Die Dispersion des Lichtes bildet die Grundlage der von G. Kirchhoff und R.W. Bunsen [Kir60] begründeten Spektralanalyse. Von grundlegender Bedeutung ist die Tatsache, daß jedes Element unter geeigneten Bedingungen ein ganz bestimmtes und für dieses Element charakteristisches Spektrum aussendet. Man kann daher aus dem Spektrum einer Lichtquelle auf die chemischen Elemente der in ihr vorhandenen, elementaren Zusammensetzung schließen.

Die AES basiert auf der Detektion der bei der Relaxation emittierten Linienstrahlung im Wellenlängenbereich von ca. 200 bis 800 nm. Für Atome mit mehreren Elektronen, wie im Kap. 2.1.2 erwähnt, entsteht durch die Elektronenabstoßung und die Spin-Bahn-Kopplung eine Aufspaltung angeregter Energiezustände. Im Gegensatz zu der überschaubaren Anzahl der Spektrallinien bei Alkali- bzw. Erdalkalielelementen können die Emissionslinien von z.B. Schwermetallen, Lanthanoiden- und Actinoidenelementen im Bereich von einigen Hunderten bis Tausenden liegen [Rea80]. Die Vielzahl der Emissionslinien und die Peakverbreiterung der Linien kann bei der Multielementanalyse zur Folge haben, daß die Elementanalyse durch Überlagerung analytisch wichtiger Emissionslinien verschiedener Elemente erschwert wird. Zusätzlich weisen bei den Elementen mit einer Vielzahl von möglichen optischen Übergängen die einzelnen Spektrallinien sehr geringe Emissionsintensitäten auf. Dies verursacht oft vor allem für die f-Elemente eine schlechte Detektierbarkeit der Spektrallinien.

Im Gegensatz zu Flammen- oder ICP-AES bietet LIBS eine Zeitauflösung. Die Linienstrahlung wird bis zum Zeitpunkt von einigen hundert Nanosekunden nach dem Laserpuls durch das intensive Emissionskontinuum verdeckt und kann erst nach dem Abklingen des Emissionskontinuums detektiert werden. Eine geschickte Wahl des Zeitpunkts der Spektrenaufnahme gestattet daher eine Optimierung des Signal/Untergrund (S/U)- bzw. Signal/Rausch (S/R)-Verhältnisses. Die Emissionsintensität sollte im ungestörten Fall monoexponentiell abklingen.

Motivation für die Entwicklung und Anwendung der LIBS war es, Elementzusammensetzungen in verschiedenartigen Proben direkt und schnell ohne aufwendige Probenvorbereitung zu analysieren. Die Anwendungen der LIBS auf die qualitative und quantitative Elementanalyse erstreckten sich über verschiedene Gebiete, wie z.B. Metallurgie, Umweltanalytik, organische Moleküle, Lebensmittel, wäßrige und kolloidale Phase, Verbrennungsprozeß und Geologie sowie Atomindustrie. Neben spektrochemischen Spektralanalysen findet man auch breite Laseranwendungen von Materialbearbeitung bis zur Mikrochirurgie, die auf dem Laser-induzierten Breakdown-Effekt beruhen.

2.3.2.2 Feststoffe, Gase und Aerosole

Feststoffe sind das häufigste untersuchte Medium. Die Anwendungen der LIBS auf die Analyse von Feststoffen wie Metallegierungen [Agu92, Cre87, Kim97, Pak96, Sdo89, Sdo92, Thi94], Schwermetallen im Boden [Ces94, Epp96, Mul96, The95, Wis94, Yam96] und Glas [Cla96, Lee94, Pan98] findet man in zahlreichen Publikationen. Die Messungen werden auch unter unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen und in deren Abhängigkeit durchgeführt, wie in der Luft [Nem95] oder unter Schutzgasatmosphäre, in Argon [Jos94] und Helium [Kuz93, Lee97]. Einige Autoren berichteten über die Einflüsse der Meßparameter auf die Emissionscharakteristik, wie die der Pulsenergie [Kuz93, St97], der Schutzgasumgebung und deren Druck [Jos94, Kuz93, Lee97] sowie der Anregungswellenlängen [Lee97, Sdo92]. Eine starke Abhängigkeit der Emission von der Materialeigenschaft in unterschiedlichen Matrizen findet man auch bei der Wechselwirkung zwischen Laserlicht und Metallen, Quarz und Teflon [All72] und bei der Detektion von Pb und Ba im Boden oder im Sand [Epp96].

Für die analytische Möglichkeit, Feststoffe aus einer Entfernung zu analysieren, wird in einigen Arbeiten ein optisches Linsensystem sowie die Lichtfasertechnik genutzt. Somit wird die Anwendbarkeit der LIBS auf die Metallanalyse aus bis zu 2,4 m Entfernung demonstriert [Cre87]. Auch im Rahmen der Entwicklung zur Erkundung planetarer Oberfläche wird eine LIBS-Instrumentation erprobt, um elementare und mineralogische Zusammensetzungen aus der Entfernung von einigen 100 m analysieren zu können [Bla92]. Dabei werden lunare Proben aus der Mission von Apollo 11 und Apollo 16 und an terrestrischen Basalt-Proben aus einer Entfernung von 25 m mit absoluter Genauigkeit von 10 bis 15 % analysiert. Weiterhin wird eine mobile LIBS direkt vor Ort zur Bestimmung von Schwermetallen in Böden eingesetzt [Yam96]. Außerdem wird über eine Applikation auf die Analyse von Actinoidenelementen (Pu und Am) [Bar93] und über die selektive Anreicherung des spaltbaren Uran-235 durch die Photoionisation [Caz00] berichtet. Für die industrielle Prozeß- und Qualitätskontrolle in der Metallindustrie wird auch LIBS erprobt [Pak96a] und verifiziert [Lor92].

Die direkte in-situ Anwendung der LIBS auf gasförmige Schadstoffe, die bei industriellen Verbrennungsprozessen entstehen, ist aufgrund der Transportschwierigkeit ins Meßlabor von besonderer Bedeutung. Zur elementaren Überwachung der Verbrennungsprodukte wird der relative Gehalt an C-, H-, N- und O-Atomen aus unterschiedlichen Mischungen gemessen [Sch83]. Weitere Untersuchungen in der Gasphase widmen sich der Bestimmung von Na und K-Gehalt in einer experimentellen Kohlevergasungsanlage [Lor81, Zha95], der Detektion von Be in Aerosolpartikeln und von P, S und Cl in organischen Molekülen [Lor81], der Analyse von den bei der Verbrennung entstehenden kohlenstoffhaltigen Partikeln in Luft [Ott89] und der Detektion von Cl in Chlorkohlenwasserstoffen (CHC-Molekülen wie CCl_4) [Hai96] sowie der Anwendbarkeit auf die Ermittlung stöchiometrischer Koeffizienten für C, F und Cl in CFC-Molekülen [Dud98].

2.3.2.3 Lösungen und Kolloide

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der LIBS ist die Analyse von aquatischen Metallionen [Cre84, Kit89, Kno96] und von Partikeln als Suspension [Hah97, Hah98, Ito95, Kit89, Kno96, Nak96] in wäßrigen Lösungen. Cremers et. al haben über die Nachweisgrenzen für die Elemente in Hauptgruppe I bis III in aquatischem Millieu berichtet [Cre84]. LIBS wird

auch für die spektrochemische Analyse von Lösungen mit Nickel und Chlorkohlenwasserstoffen [Ber98] und von Mg, Ca und Cr in wäßrigen Lösungen angewendet [Arc97], wobei die Detektierbarkeit der LIBS durch die Messung einzelner Tröpfchen verbessert wird. Knopp et al. haben die Nachweisgrenzen für Alkali- (Li und Na), Erdalkali- Ca und Ba) und Schwermetalle (Cd und Pb) in Lösungen sowie Suspension von $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bestimmt [Kno96]. Man findet außerdem eine selektive Detektion und Analyse partikulärer Suspension von reinen wäßrigen Lösungen [Kit89, Kno96]. In [Bun01, Kno96] werden umfangreiche Untersuchungen über die Kolloidquantifizierung wie die Kolloidkonzentration und deren Größen aufgrund unterschiedlicher Breakdown-Schwelle durchgeführt.

Zur Verbesserung der Meßempfindlichkeit für Lösungen führt die Anregung an der Wasseroberfläche statt in der Lösung aufgrund der höheren Plasmatemperatur und des geringeren Energieverlustes durch die Verdampfung des Lösungsmittels. Dies wird für die Bestimmung von Uran in 4 mol/L Salpetersäure aus einer Wiederaufarbeitungsanlage (WAA) genutzt [Wac87].

Neben der analytischen Detektion nutzt man den Laser-induzierten Breakdown-Effekt in der Mikrochirurgie für das Auge [Gle97]. Aufgrund der ähnlichen Schockwellendynamik im Gewebe wird Wasser als experimentelle Modellschubstanz ausgewählt. Die Schockwelle wird durch den Breakdown hervorgerufen und propagiert durch das Gewebe. Somit richtet sie einen kollateralen Schaden im Gewebe an und beschränkt damit die chirurgische Präzision. Dabei konnte der Breakdown-Effekt mit niedrigerer Pulsenergie durch Einsatz kürzerer Pulsdauer von ps und fs kompensiert und dadurch der entstehende kollaterale Schaden im Gewebe minimiert werden.

3 Experimenteller Aufbau der LIBS

Zur spektrochemischen Probenanalytik wird ein LIBS-System in verschiedenen Ausführungen aufgebaut und eingesetzt. Der Aufbau der LIBS richtet sich insbesondere nach den Anwendungen, einerseits für die Elementanalytik in der Glasschmelze, andererseits in wäßrigen Lösungen. Für die Entwicklung der LIBS zur Elementanalytik in geschmolzenem HAW-Simulatglas wurde zunächst ein Czerny-Turner- (Strichgitter) und später ein Echelle-Spektrometer (Spiegelflächengitter mit Littrow-Anordnung) genutzt. Die Einsatzmöglichkeit und Grenzen dieser Spektrometer für die simultane Multielementanalyse werden später diskutiert (s. Kap. 4). Für die LIBS-Anwendungen auf wäßrige Lösungen wird ein unabhängiges LIBS-System mit dem Czerny-Turner-Spektrometer aufgebaut und eingesetzt. Dabei unterscheidet es sich vom LIBS-System für die Glasschmelze hauptsächlich durch ein anderes Strahlführungs-, Optiksistem und eine Meßzelle. Bei allen Messungen wird als Laser zur Anregung ein gepulster gütegeschalteter (Q-switched) Nd:YAG-Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat) verwendet. Die detaillierten Eigenschaften und Kenngrößen der Spektrometerkomponenten sind in Tab. 3.1 zu finden.

3.1 Aufbau mit Czerny-Turner-Spektrometer

3.1.1 Elementanalytik in Glasschmelzen

Die Anregungsquelle: In Abb. 3.1) ist der experimentelle LIBS-Aufbau mit Czerny-Turner-Spektrometer zur Elementanalytik in Glasschmelze schematisch dargestellt. Der gütegeschaltete (Q-switched) Nd:YAG-Laser (Continuum, Surelite, SLT-20) mit Frequenzvervielfachung stellt vier verschiedene Wellenlängen zur Verfügung (fundamentale Wellenlänge 1064 nm und nach deren Verdopplung 532 nm, Verdreifachung 355 nm und Vervierfachung 266 nm). Die maximale Pulsenergie beträgt für die Fundamentale 420 und für die zweite, dritte und vierte harmonische 160, 100 bzw. 40 mJ. Die maximale Wiederholrate beträgt 20 Hz. Die Pulsenergie mit einer Pulsschwankung von 3 bis 4 % und einer Pulsdauer (FWHM) von 8,5 ns kann über einen variablen Abschwächer (Newport, M-935-5-OPT) eingestellt werden. Die für die Fokussierbarkeit des Laserstrahls wichtige Strahldivergenz wird durch das Vermessen zweier Strahlprofile bestimmt. Strahlqualität und Pulsdauer werden davon nicht beeinflusst.

Tab. 3.1: Kenngrößen und verwendete Meßparameter der Spektrometersysteme

Medium	Glas	Lösung
Laser	Nd:YAG; Continuum; SLI-20	Nd:YAG; Continuum; SLI-20
Pulsenergie	4,0 ± 0,2 mJ/Puls	5,0 ± 0,2 mJ/Puls
Wellenlänge	355 nm	532 nm
Pulsdauer	8 ns	12 ns
Wiederholrate	10 bzw. 20 Hz	20 Hz
Strahldurchmesser	3,4 mm	5 mm
Strahldivergenz	0,5 mrad	0,5 mrad
Detectorsystem		
Medium	Glas	Lösung und Glas
Spectrograph	LLA; ESA 3000; Echelle	ARC; SpectraPro-275; Czerny-Turner
Gitter	Echelle-Gitter mit Prisma	300 bzw. 1200 Striche/mm; 500 nm Blaze bzw. ho- lographisch
Meßbereich	200 bis 780 nm	ca. 150 bzw. 30 nm (185 bis 1,4µm)
Spaltbreite		10 µm (bis 3 mm einstell- bar)
Spalthöhe		4 mm
Beugungsordnung	30 bis 120	1
Lineardispersion pro Pixel	0,005 nm bei 200 nm 0,019 nm bei 780 nm	0,3 bzw. 0,07 nm
ICCD-Kamera	Kodak; KAF-1000; 1024 × 1024 Pixel (24 µm)	Princeton Instruments (PI) 1024 × 256 Pixel (26 µm)
Betriebtemperatur	Raumtemperatur	Peltier-Kühlung; -36 °C Stickstoffzirkulation
Detektor-Kontroller	MCP-Treiberkarte (LLA, 3000IS)	PI; ST-138
A/D-Rate	16 Bit	16 Bit
Ausleserate	500 kHz	150 kHz
Delay/Puls-Generator	Fast-Puls-Generatorkarte (LLA, 3000FP)	PI; PG 200
Verzögerungszeit/ Integrationszeit	1000 ns/ 10 µs (in 5 ns Zeitschritt)	100 bzw. 1000 ns/ 10µs (in 1 ns Zeitschritt)
Triggersignal	intern vom Laser	extern durch Photodiode
Glasfaserkabel	LLA; 2 m lang	SI; 9 m lang
Rechner	Industrie PC	IBM kompatibler PC
Softwareprogramm	MS-DOS in C-Sprache	WinSpec 1.6.4

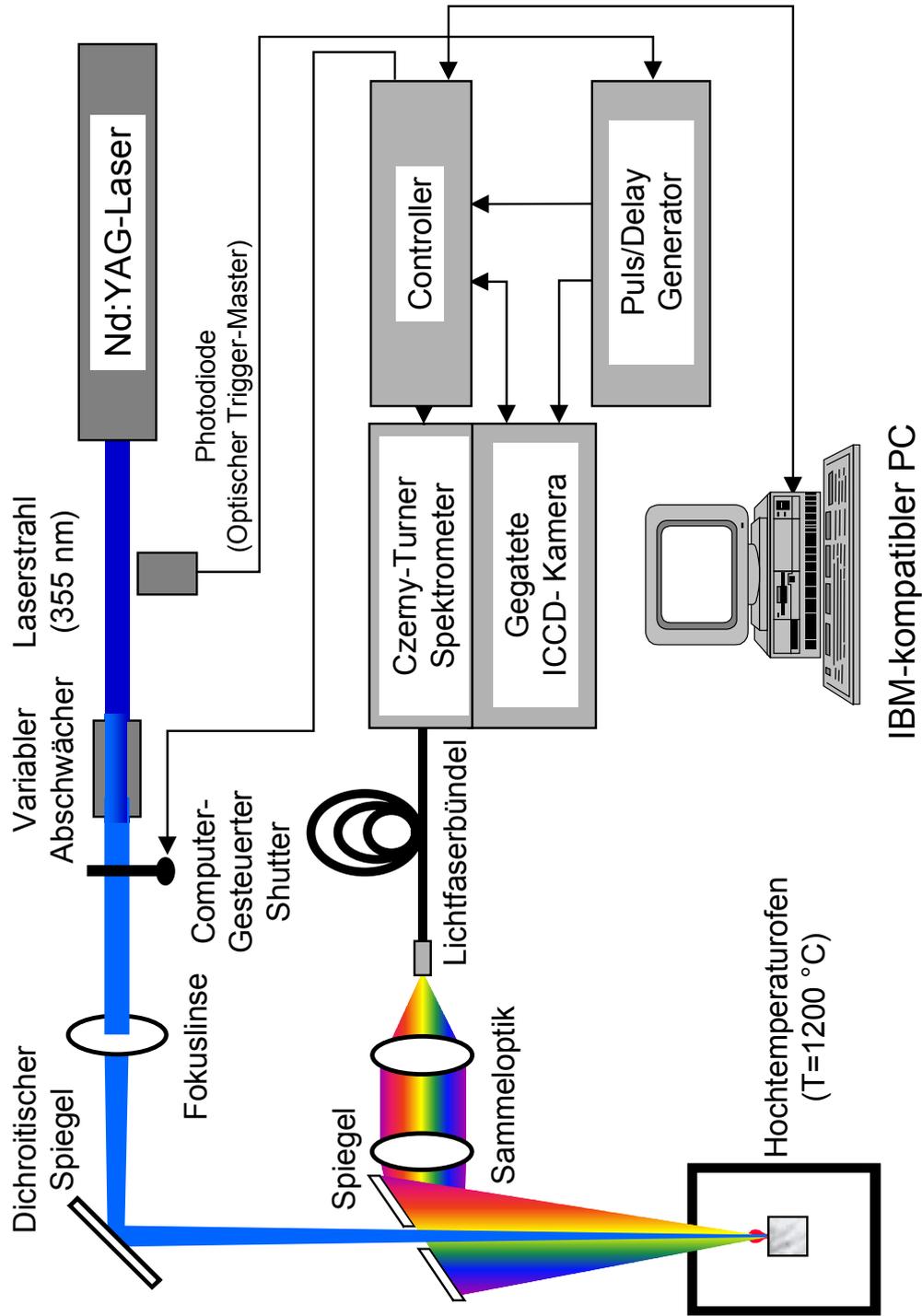


Abb 3.1.: Aufbau der LIBS mit Czerny-Tuner-Spektrometer zur Untersuchung an Glasschmelzen

Der Laserstrahl hat eine Strahldivergenz von 0,5 mrad, die durch Aufnahme des Strahlprofils hinter dem Strahlausgang des Lasers (im Nahfeld) bzw. in einem Abstand von 1000 mm mit einem Strahlanalysator (Spiricon) bestimmt wird.

Das Strahlführungs- und Optiksystem: Bei der Konzeption des Strahlführungssystems und der geometrischen Anordnung der Optik wird besonderer Wert auf den robusten Aufbau gelegt, der keine nachträgliche Justage erfordert. Weiterhin sollte die Detektion der Plasmaemission unempfindlich gegenüber Schwankungen der Entfernung zwischen dem Plasma und der fokussierenden Linse sein. Daher wird der Laserstrahl über eine Quarzlinse mit einer relativ langen Brennweite von 500 mm auf die Oberfläche der Glasschmelze fokussiert. Dadurch toleriert das System Entfernungsschwankungen zwischen der Probenoberfläche und der fokussierenden Linse von bis zu ± 3 mm ohne Einbußen an Empfindlichkeit. Außerdem wird die Veränderung des Schmelzenpegels in einem Keramikschmelztiegel (Friatec GmbH, Al-Keramiktiegel) durch eine konstante Probefüllung von 5 g minimiert.

Der Strahl passiert eine Zugangsöffnung von ca. 30 mm am Deckel des Schmelzofens (Haereus), damit ohne Öffnen des Deckels die Messung durchgeführt und der Wärmeverlust aus der Schmelze minimiert wird. Die durch einen UV-beschichteten 45° -Spiegel abgelenkte Plasmaemission wird über ein Linsensystem ($f = 300$ mm und 100 mm) in ein Lichtfaserbündel (Spectroscopy & Imaging GmbH) eingekoppelt. Das 9 m lange Lichtfaserbündel mit einem kreisförmigen Querschnitt setzt sich aus 32 einzelnen Lichtfasern mit einem Durchmesser von 200 μm zusammen. Zur Anpassung an den rechteckigen Eingangsspalt des Spektrometers sind die einzelnen Lichtfasern am Ausgang linear angeordnet und wirken als Querschnittswandler.

Das Spektrometer: Als Spektrometer wird ein 0,275 m-Czerny-Turner-Polychromator (Acton Research Corporation, SpectraPro-275) in Verbindung mit einer intensivierten CCD-Kamera eingesetzt (s. Abb. 3.2). Die Plasmaemission wird über das Lichtfaserbündel auf den Eingangsspalt des Polychromators abgebildet. Von den drei verfügbaren Dispersionsgittern des Spektrometers (300, 600 und 1200 Striche/mm) wird ausschließlich das Gitter mit 1200 Strichen/mm eingesetzt. Mit diesem Gitter läßt sich simultan ein Spektralbereich von ca. 50 nm mit einer spektralen Auflösung von 0,3 nm erfassen. Um einen grö-

berem Spektralbereich zu erfassen, muß die Gitterposition gewechselt werden. Im Gegensatz dazu erlauben andere Dispersionsgitter zwar eine gleichzeitige Detektion über einen breiteren Spektralbereich, aber bieten keine ausreichende Spektralauflösung. Daher sind solche für die simultane Multielementanalyse ungeeignet. Hierbei hängt die Spektralauflösung des Spektrometers insbesondere von der Fokusslänge des Spektrometers, der Gittereigenschaften und der Breite des Eingangsspalt ab. Mit einem minimal einstellbaren Eingangsspalt von 10 μm wird eine Linienauflösung mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 3 ~ 4 Pixeln (theoretisches Limit ist eine FWHM von 3 Pixeln) erzielt. Im Anschluß daran registriert eine intensivierete CCD-Kamera (Princeton Instruments, ICCD, EEV 1024 \times 256 Pixel) mit einem vorgeschalteten gatebaren Bildverstärker (engl.: microchannel plate (MCP)) die in Wellenlänge zerlegten Emissionslinien. Damit wird eine zeitaufgelöste Aufnahme der Emissionsspektren ermöglicht.

Um das Untergrundrauschen (Dunkelstrom) möglichst gering zu halten, wird die ICCD-Kamera durch die Peltierkühlung auf $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Zusätzlich wird sie mit einem Stickstoffstrom (ca. 1 L/min) gespült, um die Kondensation von Wasser in der Kamera zu vermeiden.

Das Steuerungssystem: Zur zeitlichen Steuerung und insbesondere zur Synchronisierung des gesamten LIBS-Systems wird ein Triggersignal gegenüber dem Laserpuls benötigt. Durch einen Strahlteiler wird ein kleiner Bruchteil des Laserstrahls auf eine Photodiode (Hamamatsu, Pin Silicon Photodiode S1722-02) reflektiert, deren optoelektrisches Signal als ein externes Triggersignal für das MCP dient. Der Puls/Delay-Generator (Princeton Instruments, PG-200) regelt den MCP-Bildverstärker mit nachgeschalteter ICCD-Kamera zu definierten Zeitpunkten gegenüber dem Laserpuls, d.h. die Verzögerungszeit (t_d) bzw. Integrationszeit (t_g) für die Plasmaemission mit einer Zeitauflösung von 1 ns. Die Synchronisierung für das gesamte System, die Datenausgabe und deren Digitalisierung aus der ICCD-Kamera erfolgen durch den Kamera-Kontroller (Princeton Instruments, ST-138). Die komplette Steuerung über die Datenaufnahme bis auf die Datenanalyse erfolgt über einen PC mit einem Software-Programm „WinSpec 1.6.4“ (Spectroscopy Instruments).

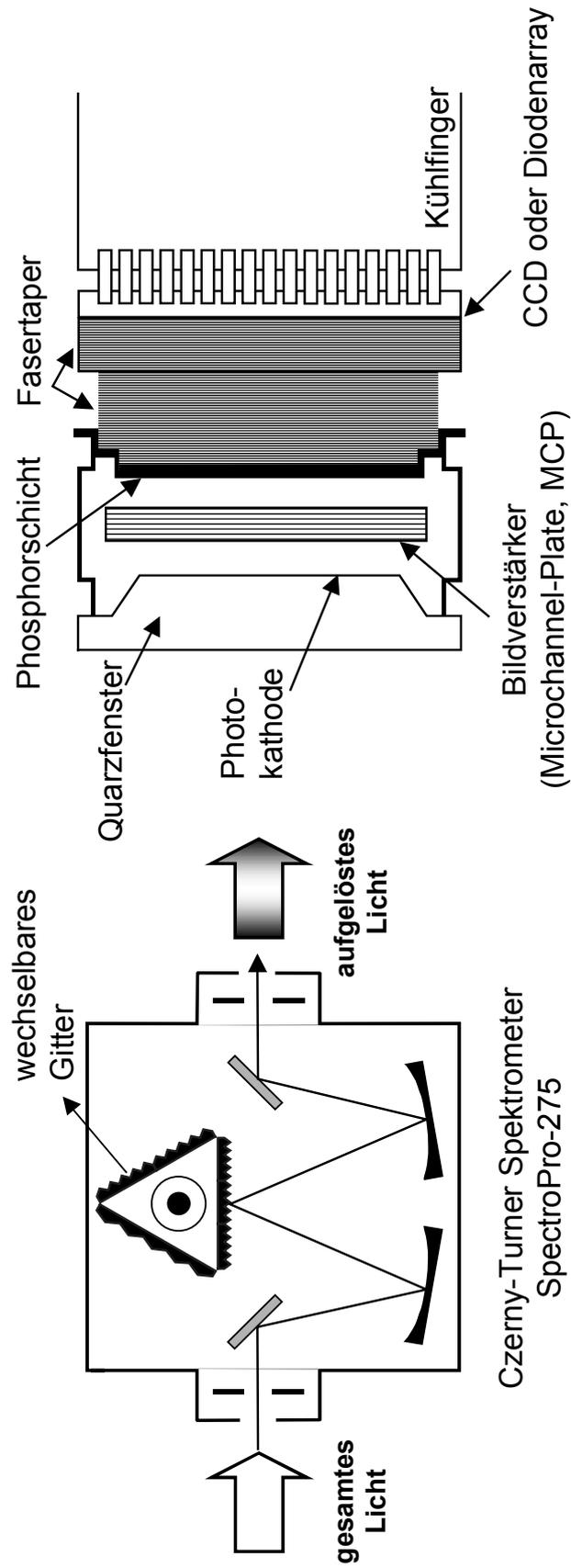


Abb 3.2: Schematische Darstellung des Czerny-Turner-Spektrometers mit einer intensivierten CCD-Kamera

Die Wellenlängenkalibrierung: Die Wellenlängenkalibrierung des Spektrometers, d.h. die Zuordnung einzelner ICCD-Dioden von horizontal angeordneten 1024 Pixeln zu den jeweiligen Wellenlängen, erfolgt mit einer Hg- bzw. Ne-Kalibrierlampe (Oriel, PenRay).

3.1.2 Untersuchungen in wäßrigen Lösungen

Für die Anwendung der LIBS auf wäßrige bzw. kolloidale Lösungen wird der in Abb. 3.3 gezeigte LIBS-Aufbau realisiert. Dazu wird ein anderer Nd:YAG-Laser verwendet (s. Tab. 3.1). Zur Anregung in der Lösung wird die zweite Harmonische des Nd:YAG-Lasers (532nm) benutzt und über eine Quarzlinse mit einer Brennweite von 20 mm in eine Quarzküvette (Hellma, Quarzglas Suprasil 110) fokussiert. Die Pulsenergie des Nd:YAG-Lasers wird durch einen Graukeil stufenlos eingestellt. Im übrigen ist der Aufbau mit dem aus Abb. 3.1a) vergleichbar.

Für die Anwendung der LIBS in Lösungen wird das Dispersionsgitter mit 300 Strichen/mm eingesetzt. Gegenüber dem 1200 Strichen/mm-Gitter kann damit ein vierfach größerer Spektralbereich von 200 nm simultan erfaßt werden. Da bei diesen Untersuchungen nur wenige Elemente in Lösung vorliegen, kommt es trotz der schlechteren Auflösung von 1,2 nm nicht zu Interferenzen der Emissionslinien.

3.2 Aufbau mit Echelle-Spektrometer

Der in Abb. 3.4 skizzierte Aufbau unterscheidet sich von Abb. 3.1 lediglich in Bezug auf das Detektorsystem. Hier kommt ein Echelle-Polychromator (LLA, 3000E, Berlin) mit einer ICCD-Kamera (Kodak, 3000C, KAF-1000) zum Einsatz.

Das Auflösungsvermögen des Gitterspektrometers ist dem Produkt aus der Beugungsordnung k und der Anzahl der Gitterstriche p proportional:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = k p . \quad (3.1)$$

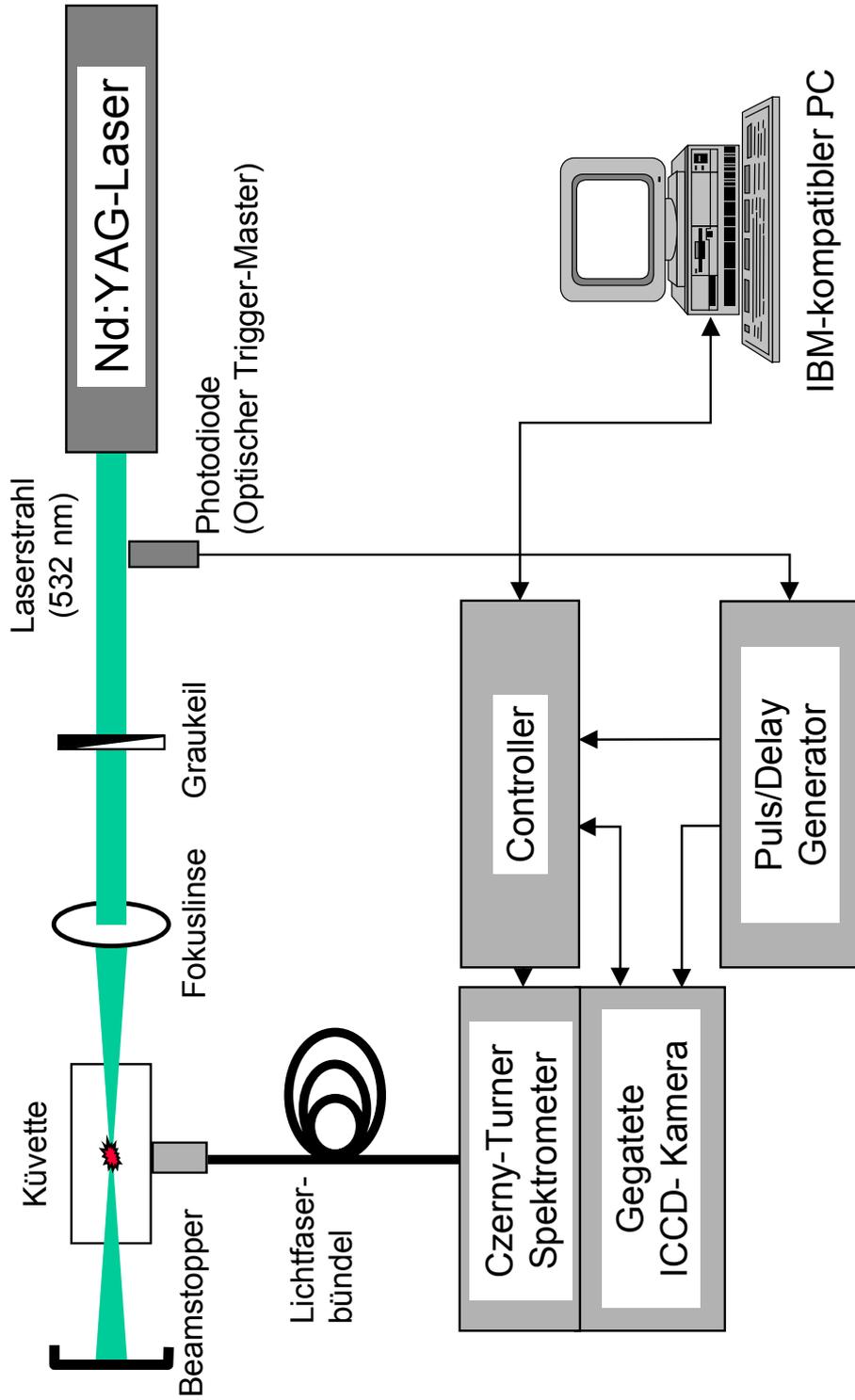


Abb 3.3: Aufbau der LIBS für Untersuchungen an kolloidalen, wäßrigen Lösungen

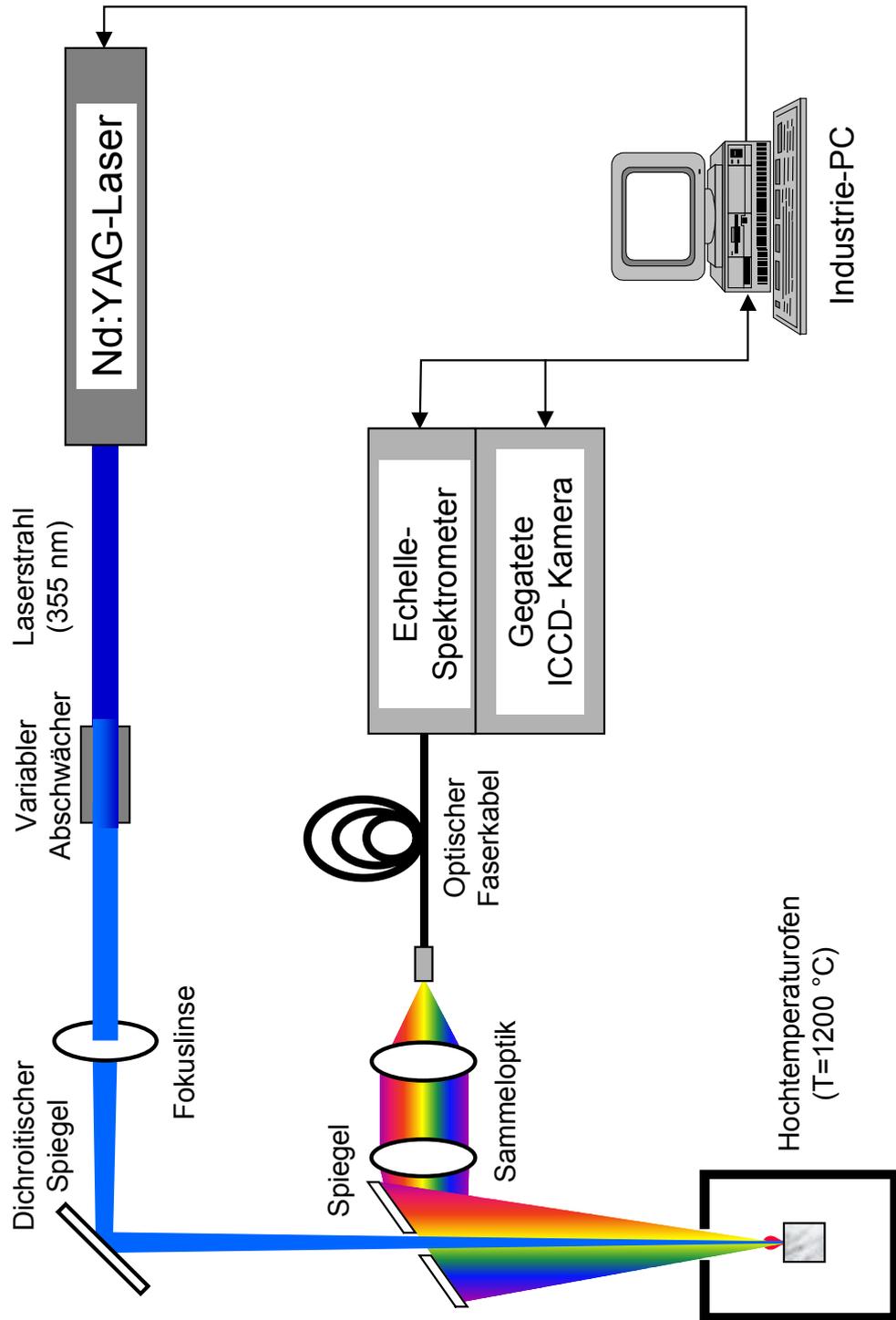


Abb 3.4: Aufbau der LIBS mit Echelle-Spektrometer zur Untersuchung an Glasschmelzen

Von wenigen Ausnahmen abgesehen wird ein Echelle-Spektrometer in Littow-Anordnung betrieben. Dies bedeutet, daß der Einfallswinkel α und der Beugungswinkel β annähernd gleich sind und dem Blaze-Winkel θ_B entsprechen. Damit liegen die Ablenkwinkel für jede Beugungsordnung im Bereich von wenigem Grad um den Blaze-Winkel. Dieser Blaze-Winkel wird als ein Winkel bezeichnet, der für alle Wellenlängen optimiert ist. Dadurch fällt das Licht senkrecht auf die reflektierende Gitterfläche, so daß die Effizienz des Gitters nahezu 100 % beträgt.

Für den Fall eines Echelle-Gitters ($\alpha \approx \beta \approx \theta_B$) gilt die Winkeldispersion:

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{2 \tan \theta_B}{\lambda} . \quad (3.2)$$

Die für die tatsächliche Auflösung entscheidende relative Winkeldispersion von $d\beta/d\lambda_{\text{rel}}$ mit $d\lambda_{\text{rel}} = d\lambda/\lambda$ ist also für die Echelle-Gitter bei allen Wellenlängen konstant und deutlich größer als für die konventionellen Spektrometer. Damit ist auch das Auflösungsvermögen $d\lambda/\lambda$ größer und von der Wellenlänge unabhängig [Bec97].

Der Aufbau des Echelle-Spektrometers ist in Abb. 3.5 schematisch dargestellt. Die charakteristische Plasmaemission wird über eine 2 m lange Lichtleitfaser mit einem Durchmesser von 1000 μm zur Eintrittsöffnung des Echelle-Spektrometers geleitet. Im Spektrometer zerlegt ein unter flachem Anstrahlwinkel angeordnetes Echelle-Gitter den ausgedehnten Spektralbereich einer Vielzahl von sich überlagernden Beugungsordnungen (Gitterordnung von 30 bis 120) mit hoher Spektralauflösung. Um die Überlappung von Beugungsordnungen zu verhindern, wird eine sekundäre Dispersionsebene benötigt. Ein zusätzliches Quarzprisma im Strahlengang spreizt die Beugungsordnungen senkrecht zur Spektrenrichtung. Es entsteht ein zweidimensionales Spektrenbild von Beugungsordnungen hoher Auflösung, die in der Austrittsspaltebene übereinander gestapelt abgebildet werden. In einer ebenen Fokalfläche von $24,5 \times 24,5 \text{ mm}^2$ Ausdehnung wird ein zweidimensionales Spektrenbild mit einer resultierenden Gesamtlänge von über einem Meter erzeugt, das mittels eines Konkavspiegels auf das MCP des Kamerasystems abgebildet wird.

In der Bildfeldebene des Spektrometers befindet sich ein MCP-Bildverstärker mit nachgeschalteter intensivierter CCD-Kamera. Für zeitaufgelöste Messungen wird der Bildverstärker durch ein elektrisches Signal zu definierten Zeitpunkten in Bezug auf den Laserpuls ein- und ausgeschaltet. Die zeitliche Steuerung erfolgt durch die MCP-Treiberkarte (LLA, 3000IS) und die Fast-Puls-Generatorkarte (LLA, 3000FP). Eine Frame-Grabber-Karte (LLA, 3000FG) mit 16 Bit A/D-Wandler liest die Intensitätsmeßwerte in einem hohen Dynamikbereich aus. Die Datenaufnahme und Systemsteuerung des Meßablaufes erfolgen über einen integrierten Industrie-PC.

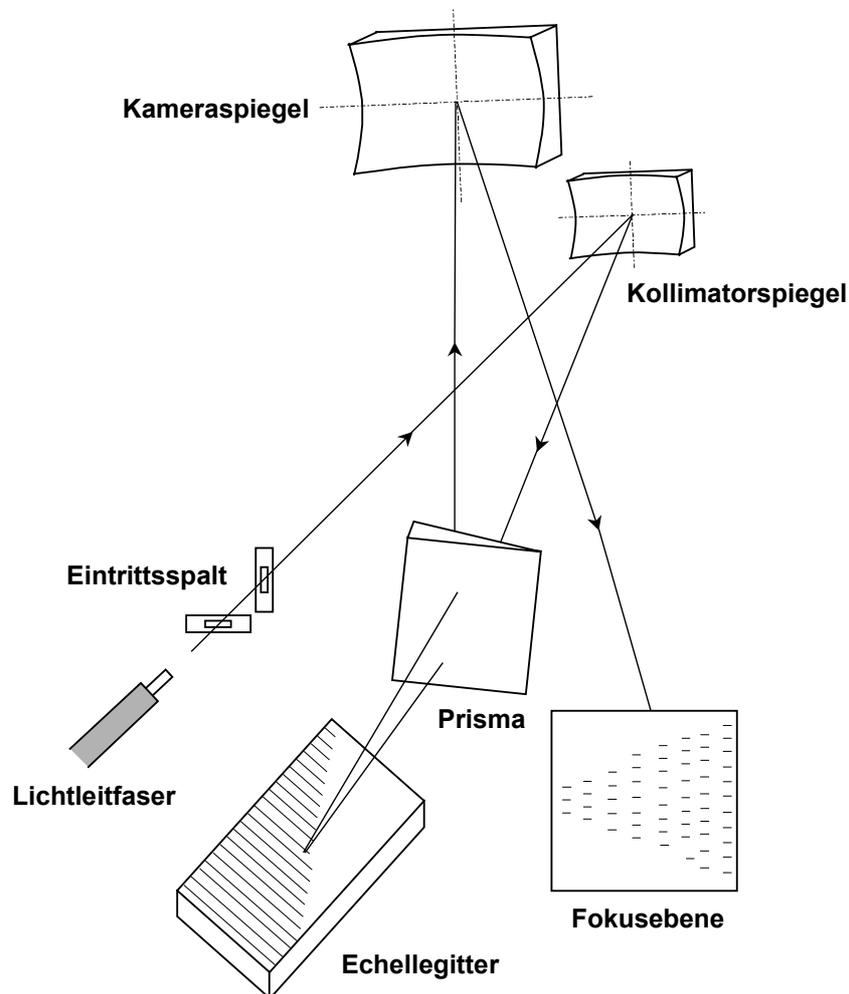


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Anordnung des Echelle-Spektrometers

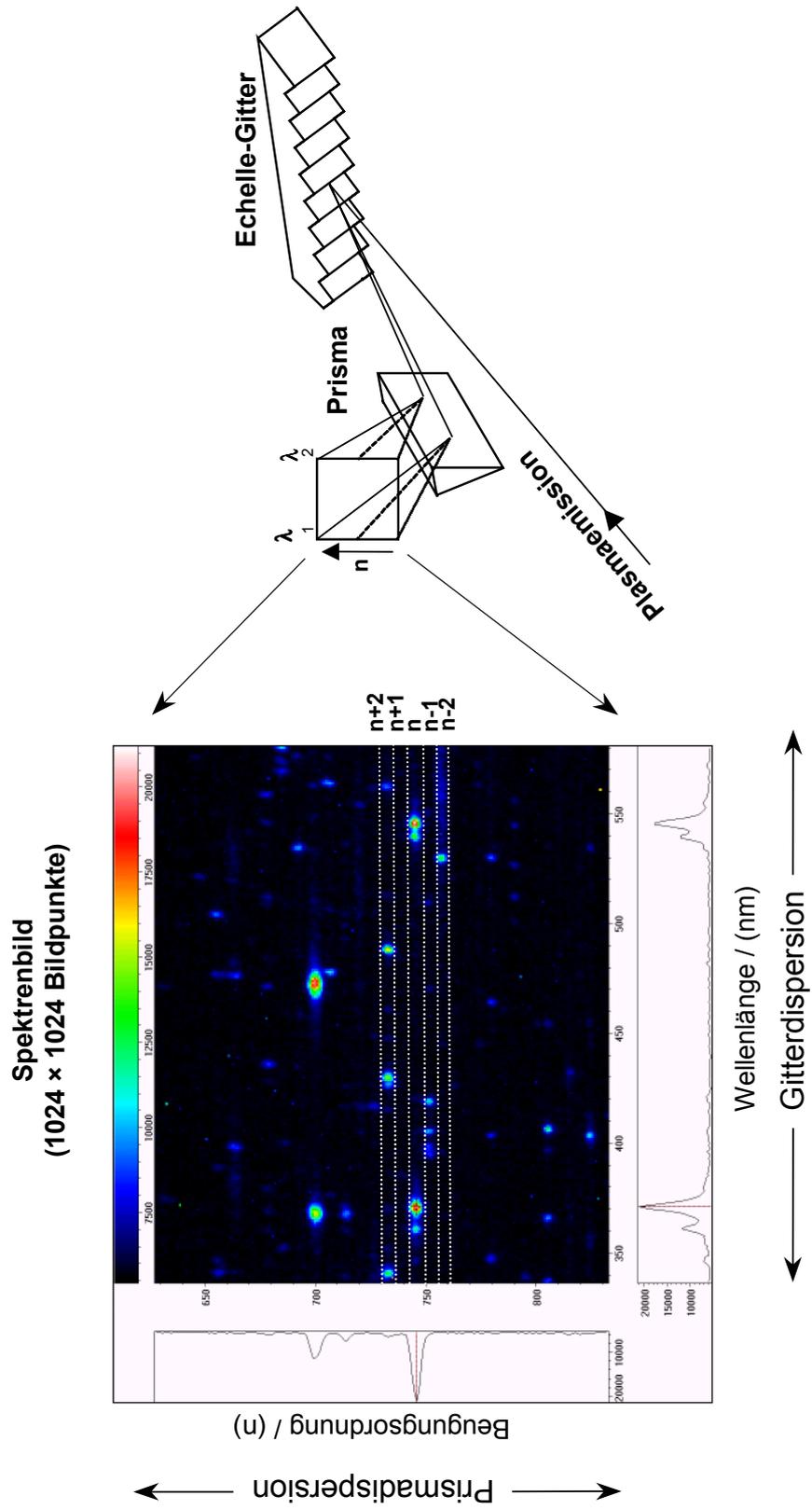


Abb 3.6: Prinzipielle Funktionsweise des Echelle-Gitters in Verbindung mit einem Quarzprisma

Das Echelle-Spektrometer erfaßt simultan den Spektralbereich von 200 bis 780 nm bei einer Lineardispersion von 0,005 bis 0,019 nm/Pixel. Die auf ein Pixel bezogene Auflösung ($\lambda/\Delta\lambda$) beträgt ca. 40000. Die zweidimensionale Dispersion durch das sekundäre Dispersionselement „Prisma“ in Verbindung mit dem Echelle-Gitter wird in Abb. 3.6 vereinfacht dargestellt. Damit entsteht ein zweidimensionales Spektrenbild auf der Fokalebene (s. Abb. 3.6), wenn ein zusätzliches Prisma senkrecht zum Echelle-Gitter positioniert und eingesetzt wird. Die verschiedenen Spektralordnungen treten als horizontale Linien mit niedrigsten Ordnungszahlen am unteren Teil (größte Wellenlänge) und mit höchsten Ordnungszahlen am oberen Teil (kleinste Wellenlänge) auf. Das Prisma trennt die Beugungsordnungen auf der Ordinatenachse, während die Wellenlängen durch das Echelle-Gitter auf der Abszissenachse gebrochen werden. Damit kann eine hohe Spektralaufösung mit der gleichzeitigen Erweiterung des simultan erfaßbaren Spektralbereichs erreicht werden.

4 Charakterisierung des Meßsystems zur Elementanalytik in der Glasschmelze

Der Einsatz eines Lasersystems für die Spektralanalyse durch die Materialverdampfung und die Plasmaemission verlangt die Charakterisierung und Optimierung der experimentellen Parameter. Die Parameter sind dabei so zu wählen, daß genügend Material in den Plasmazustand überführt wird, um ausreichende Linienintensitäten zu gewährleisten, dabei aber noch keine Sättigung der Intensität oder Selbstabsorption stattfinden. Bei der LIBS ist die Empfindlichkeit von verschiedenen Faktoren abhängig, wie der Zeitverzögerung gegenüber dem Laserpuls, der Pulsenergie, der Laserwellenlänge sowie der Matrix und dem chemischen und physikalischen Zustand, in dem das zu analysierende Element vorliegt.

Im folgenden soll zunächst das Meßsystem durch Variationen von den genannten Einflußgrößen betrachtet werden. Nach der Bestimmung der Plasmaparameter wie Plasmatemperatur und Anzahlichte der Ionen sollen die Möglichkeiten und Grenzen der LIBS für die simultane Multielementanalytik mit Hilfe der beiden verfügbaren Spektrometer erläutert werden.

4.1 Charakterisierung und Optimierung des Meßsystems

4.1.1 Zuordnung und Identifikation der Emissionslinien

Wegen der Vielzahl der Emissionslinien in einer Multielementmatrix sind mögliche Überlappungen in den Emissionsspektren eines der größten Probleme, welche Schwierigkeiten in der Zuordnung und Identifikation der einzelnen Linien bereiten. Daher werden zunächst einige mit Reinelementen dotierte KCl-Preßlinge (4,3 Gew.-%) hergestellt und deren Spektrallinien mit denen eines Natron-Kalk-Glases (BK7) bei Raumtemperatur verglichen. Abb. 4.1 zeigt die Emissionsspektren der Oxide von Al, Si, Mg und von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in KCl-Preßlingen im Vergleich zum Glas. Überlappungen einiger Spektrallinien ergeben sich aufgrund des schlechten Auflösungsvermögens des verwendeten Dispersionsgitters (300 Striche/mm).

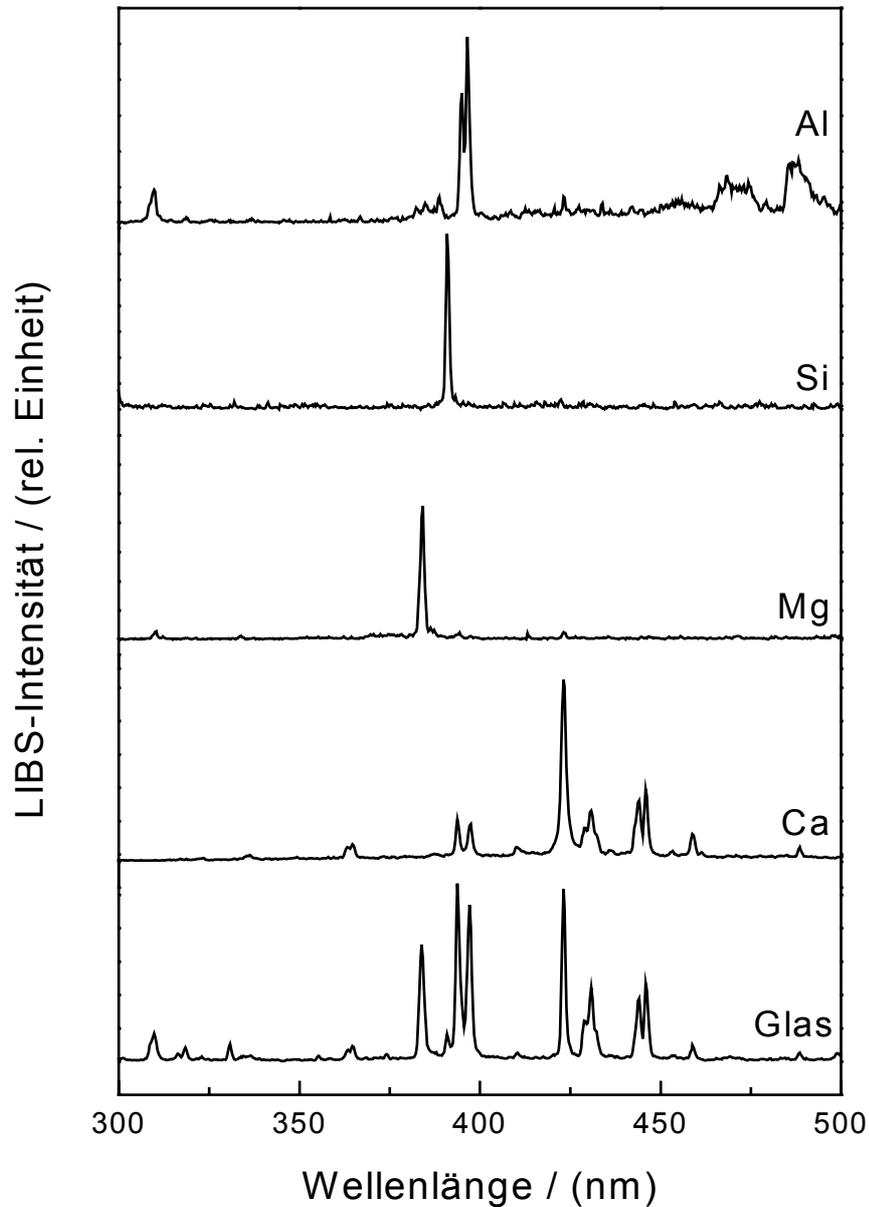


Abb. 4.1: Emissionsspektren von Al, Si, Mg und Ca in KCl-Preßlingen sowie von BK7 Glas mit dem Czerny-Turner-Spektrometer (300 Striche/mm)

Anhand von Referenzdaten, in denen zehntausende von experimentell bestimmten Atomemissionslinien für die Elemente in den verschiedenen Ionisationsstufen kompiliert sind [Rea80], lassen sich beobachtete Emissionslinien identifizieren und zuordnen. Abb. 4.2 zeigt den Vergleich der gemessenen Spektrallinien des Calcium-Preßlings mit den anhand der Datenbasis berechneten Linien im Bereich von 300 bis 500 nm. Hierbei wird das Emis-

sionsspektrum unter Annahme einer Lorentz-Kurve mit 0,5 nm Linienbreite (FWHM) berechnet. Trotz der schlechten Spektralauflösung des 300 Striche/mm-Gitters lassen sich die im gemessenen LIBS-Spektrum beobachteten Emissionslinien den berechneten 30 intensivsten Atom- und einfach geladenen Ionenlinien von Calcium zuordnen. Zudem weist der Vergleich der in der Literatur angegebenen Peaklage mit der im LIBS-Spektrum des Calcium dotierten Preßlings gute Übereinstimmung auf. Die beiden Emissionsspektren unterscheiden sich aber in den relativen Spektralintensitäten. Einer der Gründe dafür ist, daß die in der Literatur zusammengestellten, elementaren Spektralintensitäten mit anderen Anregungsquellen wie z.B. elektrischem Funken bzw. der Gasentladung ermittelt sind [Cas97] und damit gegenüber dem Laser-induzierten Plasma unterschiedliche Anteile an atomaren und einfach ionisierten Spezies vorliegen. Ferner sind die mit dem Czerny-Turner-Spektrometer erhaltenen Spektren nicht bezüglich der wellenlängenabhängigen Detektorempfindlichkeit korrigiert.

Im Gegensatz zu diesen einfachen Systemen erschwert ein komplexes Probensystem, wie es im technischen HAW-Simulatglas mit 40 Elementen und ca. 700 bis 800 Spektrallinien vorliegt (s. Abb. 5.9) die Zuordnung der Spektrallinien. Deshalb ist ein Erkennungsprogramm für die automatische Zuordnung und Identifizierung der Plasmaspezies notwendig. Im Verlauf dieser Arbeiten wurde ein eigenes Auswertungsprogramm (Programmiersprache C++) erstellt, das eine halbautomatische Datenanalyse ermöglicht. Die Aufgabe dieses Programms besteht in einer vollständigen Auswertung der LIBS-Spektren mit automatischer Peakerkennung und -identifizierung sowie einer Intensitätsnormierung in Verbindung mit einem kommerziellen Software-Programm GRAMS/32 (Galactic Industries Corporation). Die entsprechenden Emissionsdaten der Elemente werden der Literatur [Rea80] entnommen. Damit wird die Spektrenauswertung eines komplexen Probensystems wie eines technischen HAW-Simulatglases aus der PVA-Anlage ermöglicht.

4.1.2 Zeitabhängigkeit der Plasmaemission

Zur Diskriminierung der charakteristischen Elementlinien von der Kontinuumsstrahlung wird die zeitaufgelöste Messung der Plasmaemission eingesetzt. Diese Methode wurde für Messungen von Gasen wie Chlor und Phosphor in der Luft eingeführt [Rad81] und für die Analyse von Aerosolen eingesetzt [Rad83].

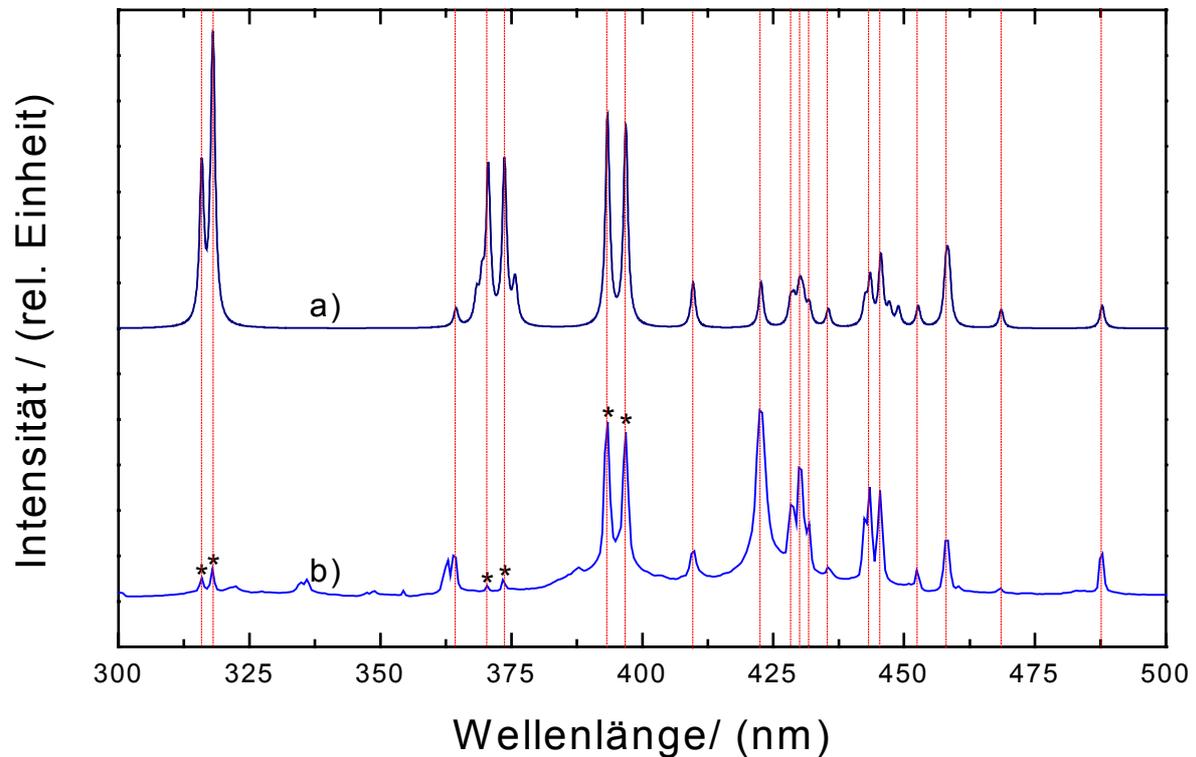


Abb. 4.2: a) Das berechnete Ca-Emissionsspektrum mit 30 intensiven Linien anhand der NIST-Datenbasis [Rea80] und b) das gemessene LIBS-Spektrum eines mit Ca dotierten KCl-Preßlings mit dem Czerny-Turner-Spektrometer (300 Striche/mm) (* für einfach ionisierte Spezies)

Ein typisches Beispiel der Zeitabhängigkeit der LIBS-Spektren ist für das BK7 Glas in Abb. 4.3 dargestellt. Der qualitative Anregungs- und Emissionsprozeß nach dem Laserpuls läßt sich im Detail beobachten. Bis zum Zeitpunkt von 100 ns nach dem Laserpuls beobachtet man keine nennenswerte Emissionsintensität, sondern nur eine geringe Steigerung des Untergrunds. Während der Zeitverzögerung von 100 ns bis 150 ns nimmt der Untergrund durch frei-frei (Bremsstrahlung) und frei-gebunden Übergänge (Rekombination) sehr steil zu, und gleichzeitig tauchen die spezifischen Emissionslinien über dem Untergrund geringfügig auf. Trotz allem sind die unspezifischen Emissionsvorgänge bis dahin immer noch dominierend. Im Zeitintervall zwischen 150 ns und 200 ns bleibt das Untergrundsignal annähernd unverändert und erreicht sein Maximum, während der Anteil an

diskreten Emissionslinien durch diskrete Deaktivierungsprozesse weiter ansteigt. Die charakteristischen Emissionslinien sind zu diesem Zeitpunkt deutlich zu beobachten. Bei einer Zeitverzögerung von 250 ns nimmt der Untergrund drastisch ab, d.h. das Plasma kühlt sich sehr schnell ab und diskrete Linien treten klar hervor. Dies kann man am Beispiel der Dublettlinie von Mg bei 293 nm eindeutig erkennen. Aufgrund der Stoßverbreiterung durch die hohe Temperatur und Anzahlichte im Plasma kann man bis zu einem Zeitpunkt von 200 ns nur eine Linie beobachten. Der schnelle Energieverlust des Plasmas bewirkt mit der Zeit eine Abnahme der Temperatur und damit eine Verringerung der Linienbreite. Bei 250 ns erkennt man eine Schulter der Emissionslinie, bei 350 ns erfolgt eine eindeutige Auflösung der Dublettlinie. In Abb. 4.4 sind die LIBS-Spektren derselben Probe bei größeren Verzögerungszeiten bis zu 1,7 μ s nach dem Laserpuls dargestellt.

In Abb. 4.5 ist die zeitliche Änderung der Intensität der Si(I)_{288,159 nm}-Linie in halblogarithmischer Darstellung gezeigt. Die beobachtete lineare Abhängigkeit zeigt eine monoexponentielle Abnahme der atomaren Si-Spezies im Plasma mit einer Abklingzeit von 532 ns. Dies bedeutet, daß im Plasma keine störende Wechselwirkung wie z.B. Selbstabsorption durch die umgebende kalte Plasmazone stattfindet.

Das Signal/Untergrund-Verhältnis für die Si(I)_{288,159 nm}-Linie ist in Abb. 4.5 in Abhängigkeit von der Meßzeitverzögerung dargestellt. Aufgrund des rascheren zeitlichen Abklingens der Kontinuumsstrahlung gegenüber der charakteristischen Emission steigt das S/U-Verhältnis bis etwa 1000 ns an. Oberhalb von 1000 ns fällt es geringfügig ab, gleichzeitig zeigen die Schwankungen der Meßwerte eine Abnahme des Signal/Rausch-Verhältnisses an. Nach 1000 ns spielt auch die Stoßverbreiterung der Emissionslinien keine Rolle mehr (s. Abb. 4.4), so daß die spektrale Auflösung optimal ist. Schließlich ist zu diesem Zeitpunkt das Untergrundsignal soweit abgeklungen, daß eine numerische Korrektur der Baseline für die automatische Spektrenanalyse einfach durchzuführen ist. Daher wird eine optimale Verzögerungszeit von 1000 ns für die folgenden Untersuchungen benutzt.

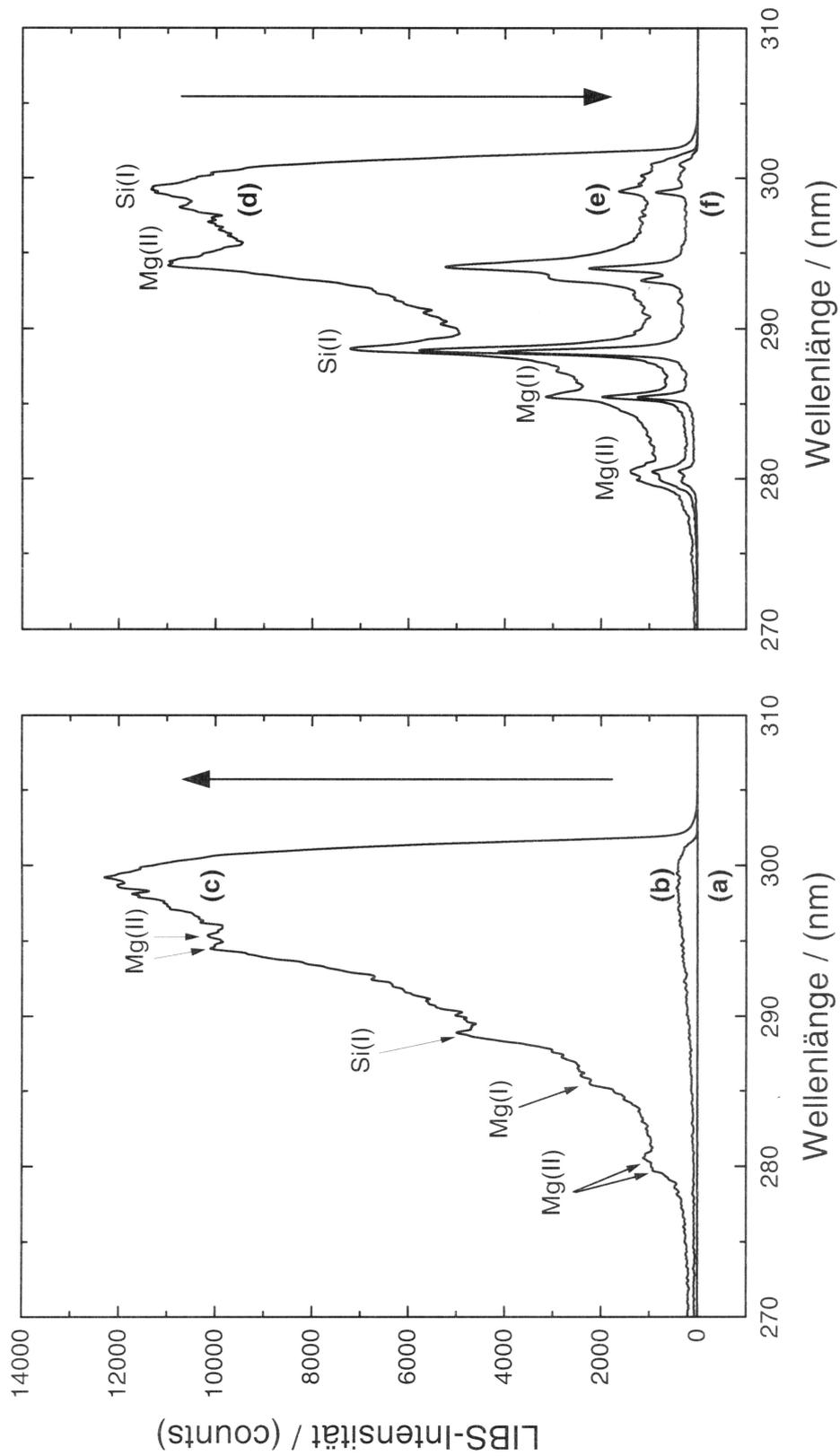


Abb. 4.3: Zeitabhängigkeit der Plasmaemission eines BK7 Glases bei Raumtemperatur und bei einer Gitterposition von 290 nm ((a): 50 - 150 ns, (b): 100 - 200 ns, (c): 150 - 250 ns, (d): 200 - 300 ns, (e): 250 - 350 ns, (f): 350 - 450 ns)

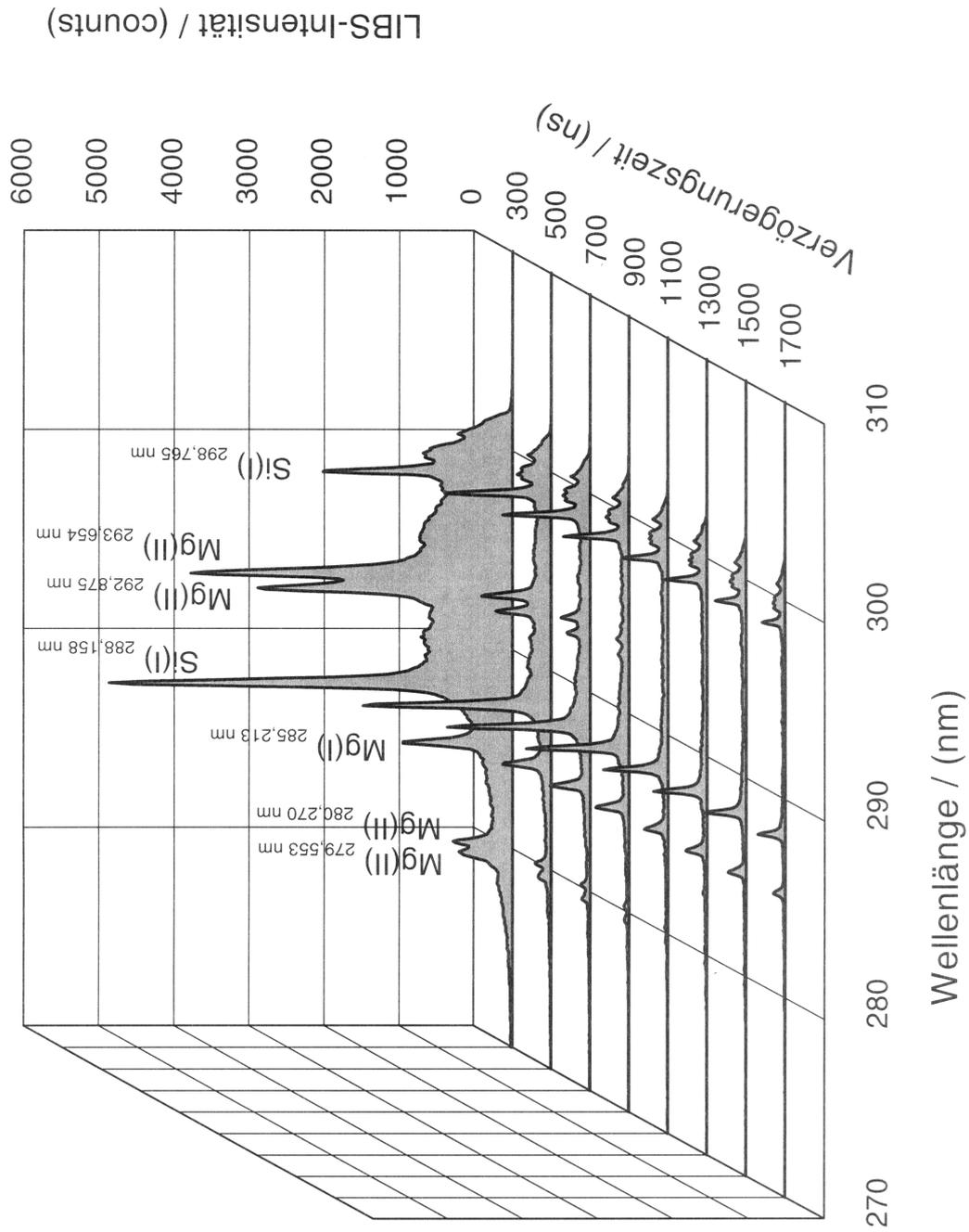


Abb. 4.4: Zeitabhängigkeit der Plasmaemission eines BK7 Glases bei Raumtemperatur und bei einer Gitterposition von 290 nm für weitere Verzögerungszeit

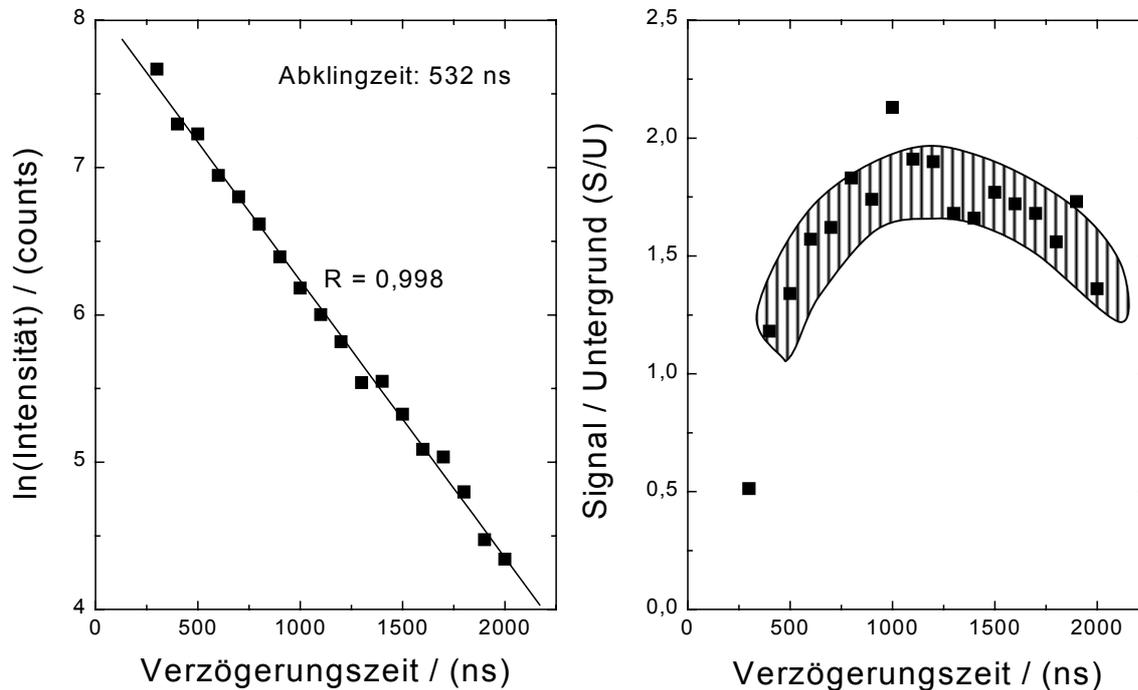


Abb. 4.5: Intensitätsänderung und Signal/Untergrund-Verhältnis der $\text{Si(I)}_{288,159\text{nm}}$ -Linie eines BK7 Glases in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit

4.1.3 Energieabhängigkeit der Plasmaemission

Ein weiterer Parameter, der insbesondere das Intensitätsverhältnis zwischen den Übergängen einfach und nicht ionisierter Plasmaspezies beeinflusst, ist die Flächenleistungsdichte im Laserfokus. Die Flächenleistungsdichte ist durch die Pulsenergie, die Pulsdauer und den Durchmesser des Laserstrahls sowie die Brennweite der Fokussierungslinse bestimmt. Da die Brennweite durch die geometrischen Anforderungen der Instrumentierung festgelegt ist, wird ihr Einfluß auf die Plasmaemission nicht untersucht. Die Emissionsintensität der Spektrallinien in Abhängigkeit von der Pulsenergie ist in Abb. 4.6 für die GG-WAK Glasschmelze dargestellt. Erwartungsgemäß zeigen alle Spektrallinien mit zunehmender Pulsenergie einen deutlichen Anstieg der Emissionsintensität. Außerdem führt die Erhöhung der Pulsenergie und damit der Plasmatemperatur auch zu einem weiteren Anstieg des Ionisationsgrades (s. Abb.2.3). Dieses in Kap. 2.2.2 erläuterte Verhalten läßt sich am Beispiel der Magnesiumlinien demonstrieren. Die Intensitäten von einfach geladenem Ion gegen-

über dem Neutralatom zeigen einen deutlich stärkeren Anstieg mit der Laserpulsenergie (Mg(II) zu Mg(I)).

In Tab. 4.1 sind die Werte der Linienverhältnisse gleicher oder unterschiedlicher Ionisationsstufe eines Elements bzw. verschiedener Elemente in Abhängigkeit von der Pulsenergie aufgeführt. Hierbei ist zu erkennen, daß das Intensitätsverhältnis zweier Linien gleicher Ionisationsstufe eines Elements unabhängig von der Höhe der Pulsenergie ist und nur im Rahmen des Meßfehlers variiert, während das Verhältnis zwischen Mg(II) und Mg(I) mit zunehmender Pulsenergie ansteigt. Aus Tab. 4.1 zeigt sich, daß die Auswahl eines Linienverhältnisses unterschiedlicher Ionisationsstufen eines oder zweier Elemente für die weitere Intensitätsauswertung vermieden werden sollte, da ein signifikant abweichendes Verhalten durch die Schwankung der Pulsenergie resultieren kann.

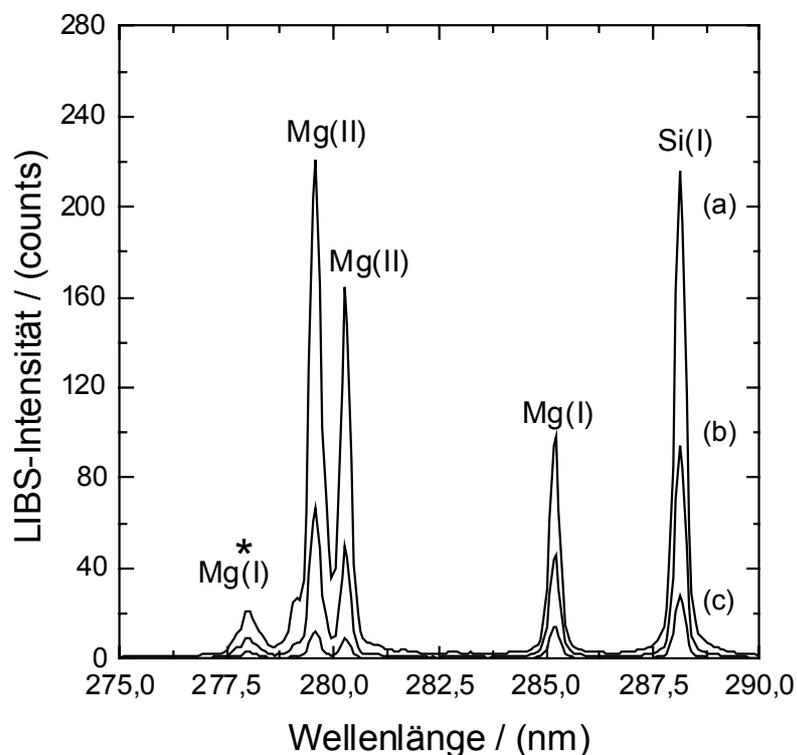


Abb. 4.6: Unterschiedliche Anregungscharakteristik der Plasmaspezies im GG-WAK Glas (Glasfritte) bei 1200 °C in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie ((a): 9,0 mJ, (b): 7,0 mJ, (c): 5,0 mJ) (* Interferenz von Magnesium mit gleicher Ionisationsstufe)

Tab. 4.1: Vergleich des Intensitätsverhältnisses zweier Linien mit gleicher bzw. unterschiedlicher Ionisationsstufe eines Elements bzw. verschiedener Elemente in Abhängigkeit von der Pulsenergie (* Interferenz mit demselben Element)

Pulsenergie (mJ)	Mg(II) _{279,55}	Mg(I) [*] _{277,98}	Mg(II) _{280,27}	Ca(II) _{315,88}	Mg(I) _{285,21}	Ca(II) _{317,93}
	/ Mg(II) _{280,27}	/ Mg(I) _{285,21}	/ Mg(I) _{285,21}	/ Ca(II) _{317,93}	/ Si(I) _{288,15}	/ Si(I) _{288,15}
5,06 ± 0,02	1,61	0,33	0,56	0,72	0,55	0,16
6,06 ± 0,02	1,59	0,34	0,83	0,68	0,51	0,24
7,02 ± 0,05	1,72	0,34	0,97	0,72	0,49	0,26
8,00 ± 0,04	1,81	0,33	1,34	0,64	0,45	0,40
9,04 ± 0,04	1,80	0,35	1,52	0,63	0,44	0,44
10,05 ± 0,07	1,75	0,29	1,84	0,62	0,43	0,53
10,98 ± 0,03	2,05	0,28	1,93	0,62	0,41	0,59
12,07 ± 0,04	1,81	0,30	2,42	0,62	0,39	0,66
Mittelwert	1,77 ± 0,14	0,32 ± 0,02		0,65 ± 0,05		

4.1.4 Einfluß der Anregungswellenlänge auf die Plasmaemission

Zur Optimierung der LIBS wird die Emissionsintensität bei verschiedenen Anregungswellenlängen (266 nm, 355 nm und 532 nm) vermessen. Der Einfluß der Wellenlänge ist zum einem durch die Wechselwirkung des Laserlichtes mit dem Plasma (s. Kap. 2.3.1), zum anderen durch die Absorption in der Probe bestimmt. Der Absorptionskoeffizient des Plasmas für die Laserstrahlung ist zum Quadrat der Laserwellenlänge proportional, wenn die Plasmafrequenz viel kleiner als die der Laserstrahlung ist [Sco78]. Aufgrund seiner vergleichsweise niedrigen Plasmafrequenzen ist das Laser-induzierte Plasma für UV-Licht transparent, so daß der in der Probe absorbierte UV-Laserstrahl stetig Material abtragen und in die Plasmazone eindringen kann.

In Abb. 4.7 sind die Emissionsspektren des GG-WAK Glases für die genannten Anregungswellenlängen im Wellenlängenbereich von 284 nm bis 290 nm dargestellt. Die verwendeten Laserpulsenergien sind $E = 3,5 \pm 0,2$ mJ bei 266 nm, $E = 5,0 \pm 0,1$ mJ bei 355 nm und $E = 35,0 \pm 1,0$ mJ bei 532 nm. Die Emissionsintensität bei Anregungswellenlänge 355 nm beträgt ungefähr die Hälfte desjenigen bei 266 nm, wenn beide Intensitäten auf die

gleiche Pulsenergie normiert werden. Hingegen ist die Laserwellenlänge von 532 nm zur Anregung des Glasmaterials sehr ineffizient: bezogen auf die gleiche Pulsenergie bei 266 nm ist die Intensität um Faktor 6000 geringer. Dieser Effekt läßt sich in erster Linie auf die Transparenz des Glases für sichtbares Licht zurückführen, während UV-Licht weitgehend absorbiert wird. Die spektrale Absorption von Gläsern läßt sich durch Färbung, Reflexion und Streueffekte sowie Bindungszustand der Sauerstoffionen etc. beeinflussen [Sch88]. Das schwarz gefärbte HAWC-Glasprodukt ist durch die Anwesenheit von Uran und anderen Schwermetallen im sichtbaren kaum transparent, so daß eine effektive Anregung auch bei 532 nm möglich ist.

Die Auswahl der Anregungswellenlänge ist in Hinsicht auf das maximale Verhältnis von Signal zu Rauschen (S/R) zu treffen. Dazu wird das Rauschen des Untergrunds an einer Stelle des Spektrums bestimmt, wo keine Emissionslinien beobachtet werden ($\lambda = 286 \text{ nm} - 287 \text{ nm}$). Um die Inhomogenität der Glasmatrix auszugleichen, wird aus den Spektren sequentieller Messungen auf verschiedenen Stellen der Proben ein Mittelwert gebildet. Die Standardabweichung wird aus 5 Messungen berechnet. Die Detektion einzelner Summenspektren dauert 5 Sekunden (100 Laserpulse).

Die für die in Abb. 4.7 gezeigten Emissionslinien von Mg(I) und Si(I) bestimmten S/R-Verhältnisse sind in Tab. 4.2 zusammengestellt. Wie zu erwarten, ist für das untersuchte GG-WAK Glas das S/R-Verhältnis für die Anregung mit 532 nm sehr niedrig gegenüber der UV-Anregung. Für die Anregung mit 355 nm findet sich im Vergleich mit 266 nm für beide Emissionslinien ein etwa doppelt so großes S/R-Verhältnis. Dies ist zum wesentlich dadurch bedingt, daß die relativen Laserpulsschwankungen durch die Frequenzvervielfachung zunehmen. Für die Auswahl der Laserwellenlänge ist ferner zu beachten, daß die Effizienz für die Frequenzvervielfachung für die höheren Harmonischen stark abnimmt, also für die gleiche Pulsenergie ein stärkeres Lasersystem benötigt wird. Aus diesen Gründen wird für die folgenden Untersuchungen die dritte Harmonische bei 355 nm zur Plasmaanregung eingesetzt.

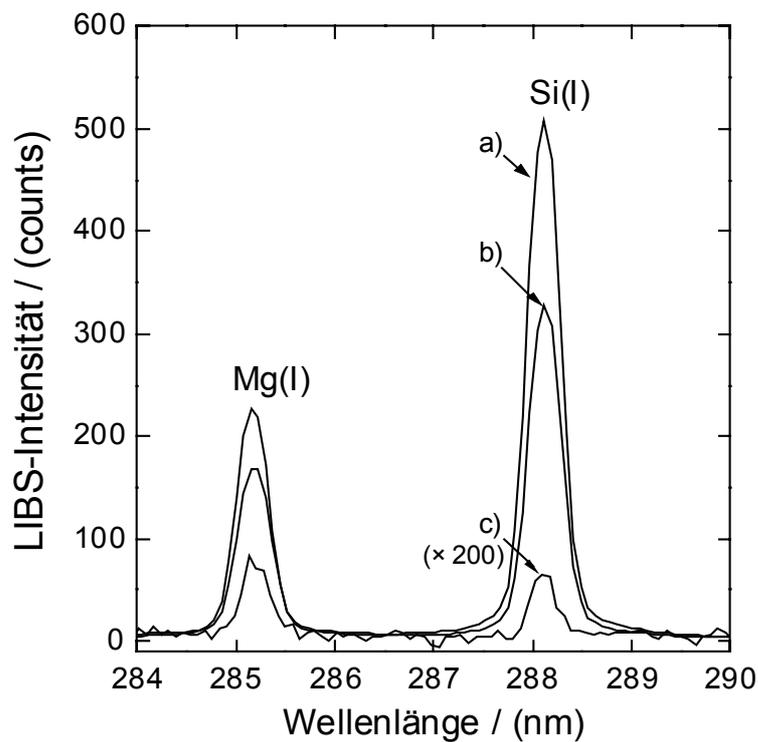


Abb. 4.7: Optische Eigenschaften eines Borosilikatglases (Glasfritte) in Abhängigkeit von den Anregungswellenlängen im Spektralbereich von 284 bis 290 nm ((a): $E = 3,5 \pm 0,2$ mJ bei 266 nm, (b): $E = 5,0 \pm 0,1$ mJ bei 355 nm, (c): $E = 35,0 \pm 1,0$ mJ bei 532 nm mit 200facher Intensitätsverstärkung)

Tab. 4.2: Verhältnis von Signal zu Rauschen (S/R-Verhältnis (3σ)) in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge

Emissionslinie	Anregungswellenlänge		
	266 nm ($3,6 \pm 0,2$ mJ)	355 nm ($5,0 \pm 0,1$ mJ)	532 nm ($35,0 \pm 1,0$ mJ)
Mg(I)-285,21 nm	453 ± 10	1135 ± 71	30 ± 6
Si(I)-288,15 nm	1036 ± 22	2157 ± 145	23 ± 3

4.2 Bestimmung der Plasmaparameter

4.2.1 Optische Dichte des Plasmas für die Emissionslinien

Eine in der Literatur häufig beschriebene Vorgehensweise zur Bestimmung der Plasmatemperatur ist die Boltzmann-Auftragung von mehreren Linienintensitäten gleicher Ionisationsstufe eines Elements, der sogenannte Boltzmann-Plot. Für die Anwendbarkeit dieser Methode ist Voraussetzung, daß das Plasma für die emittierenden Linien als optisch dünn betrachtet werden kann. Dies läßt sich aus dem Intensitätsverhältnis zweier Linien eines Elements überprüfen, die den gleichen oberen Energiezustand besitzen, mit den theoretisch hergeleiteten Werten übereinstimmen. Diese läßt sich aus Gl. (2.32) herleiten, wenn zwei Übergänge gleicher Ionisationsstufe eines Elements von der gleichen Anregungsenergie $E_{z,q}$ auf einen unteren Energiezustand betrachtet werden. Die Energiedifferenz wird annähernd zu Null, so daß man aus Gl. (2.32) einen Intensitätsquotienten zweier Linien in folgender Weise erhalten kann:

$$\frac{I_{z,qp}}{I_{z,nm}} = \frac{\lambda_{nm} g_{z,q} A_{qp}}{\lambda_{qp} g_{z,n} A_{nm}} = \text{konstant.} \quad (4.1)$$

Ein Plasma, dessen Intensitätsquotient Gl. (4.1) genügt, soll in der vorliegenden Arbeit als optisch dünn bezeichnet werden [Kon99].

Mit einer durch das Czerny-Turner-Spektrometer beschränkten spektralen Auflösung von 0,3 nm können keine tatsächlichen Linienbreiten bestimmt werden und damit keine Elektronendichten aus der Linienverbreiterung berechnet werden. Zur Überprüfung der optischen Dichte des Plasmas für die emittierenden Spektrallinien und zur Bestimmung der Linienbreite wird das LIBS-Spektrum mit dem Echelle-Spektrometer gemessen (s. Kap. 4.3). Das in Abb. 4.8 dargestellte LIBS-Spektrum zeigt gegenüber dem mit dem Czerny-Turner-Spektrometer erhaltenen Spektrum (s. Abb. 4.6) für dasselbe GG-WAK eine deutlich höhere Spektralauflösung.

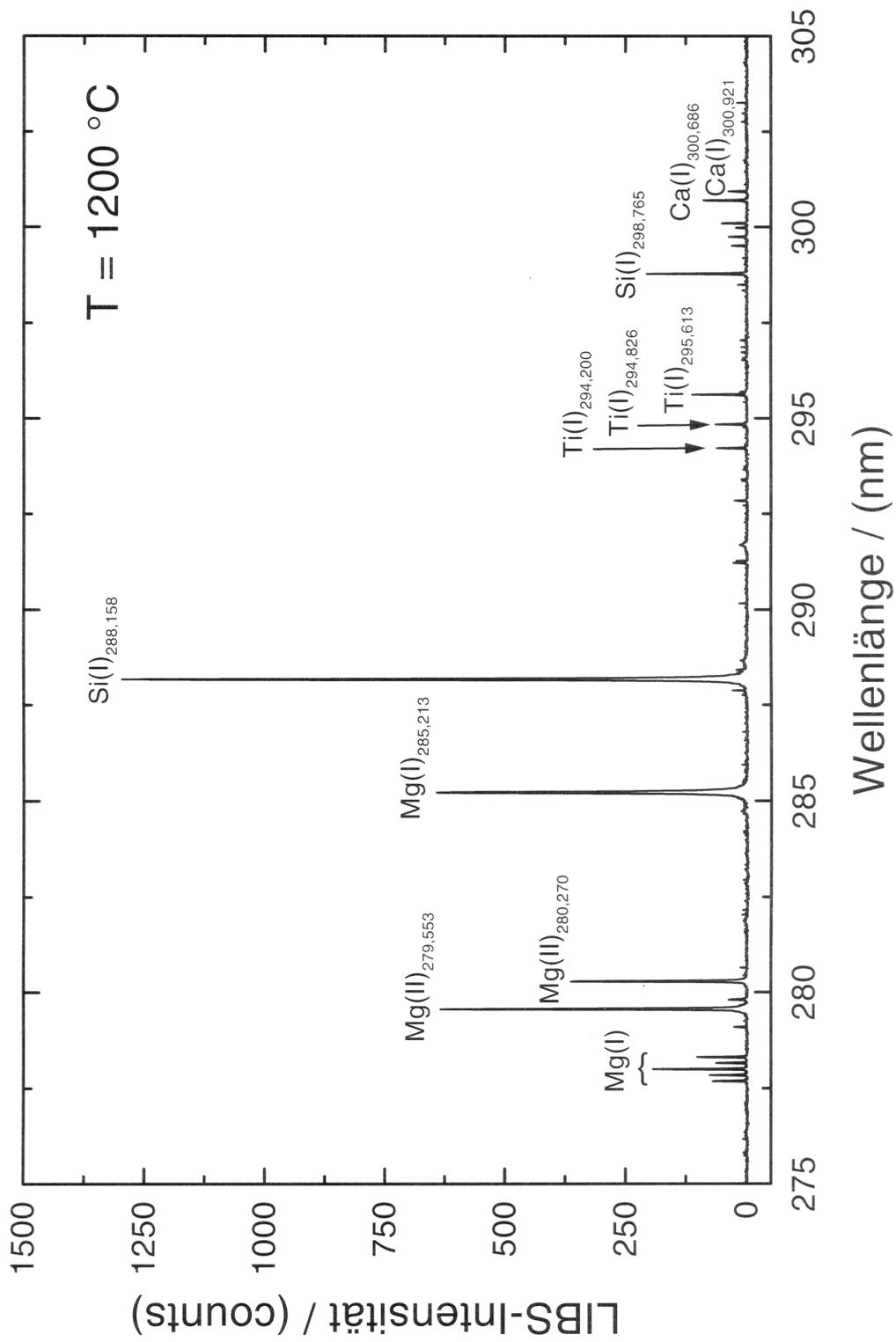


Abb.4.8: LIBS-Spektrum eines Borosilikatglases mit dem Echelle-Spektrometer bei 1200 °C (Ausschnitt des gesamten LIBS-Spektrums im Spektralbereich von 200 bis 780 nm)

In Tab. 4.3 sind ausgewählte Emissionslinien der verschiedenen Elemente zusammengefaßt und die zur Berechnung des Intensitätsquotienten benötigten spektroskopischen Parameter zusammengestellt. Die Unsicherheit der angegebenen Übergangswahrscheinlichkeit A_{qp} liegt im Bereich von 10 bis 25% [Rea80]. Zur Bestimmung der Linienintensitäten wird die Fläche unter der Kurve als Signal ausgewertet. Dabei kann die spektrale Überlappung wegen der extrem hohen Spektralaufösung des Echelle-Spektrometers ausgeschlossen werden. Die Multiplettlinien von Mg(I) um 277,98 nm sind zwar spektral vollkommen aufgelöst, aber das Produkt aus g_q und A_{qp} ist für die Einzelübergänge nicht bekannt, da individuelle Übergangswahrscheinlichkeiten wegen nicht ausreichender Kenntnis über die Elektronenkopplung nicht bestimmt werden können [Rea80]. Daher werden zwei andere Linien des neutralen Mg für die Bestimmung der optischen Plasmadichte gewählt.

In Tab. 4.4 zeigt sich, daß die experimentell ermittelten Werte sowohl für Mg-Linien als auch für Ca-Linien und Ti-Linien im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den theoretisch berechneten übereinstimmen. Somit kann unter den gegebenen experimentellen Bedingungen von einem optisch dünnen Plasma ausgegangen werden.

Tab. 4.3: Verzeichnis der ausgewählten Spektrallinien eines Borosilikatglases zur Überprüfung optischer Dichte im Plasma im unterschiedlichen Spektralbereich a): Unsicherheiten innerhalb von 10 %, b): innerhalb von 25 % [Rea80]

Element (Ionisationsstufe)	Wellenlänge (nm)	Anregungs- energie E_q (cm^{-1})	Statistische Gewichte		Übergangs- wahrscheinlichkeit $A_{qp}(10^8 \text{ s}^{-1})$
			g_p	g_q	
Mg(II)	279,553	35761	2	4	2,6 ^{b)}
Mg(II)	280,270	35669	2	2	2,6 ^{b)}
Mg(I)	517,268	41197	3	3	0,346 ^{a)}
Mg(I)	518,361	41197	5	3	0,575 ^{a)}
Ca(I)	300,686	48564	5	5	0,75 ^{b)}
Ca(I)	300,921	48538	5	3	0,43 ^{b)}
Ti(I)	294,826	34079	7	7	0,93 ^{b)}
Ti(I)	295,613	34205	9	9	0,97 ^{b)}

Tab. 4.4: Vergleich der Intensitätsverhältnisse zweier Emissionslinien gleicher Ionisationsstufe eines Elements mit den theoretisch berechneten Werten

	Mg(II) _{279,553} /	Mg(I) _{517,268} /	Ca(I) _{300,686} /	Ti(I) _{294,826} /
	Mg(II) _{280,270}	Mg(I) _{518,361}	Ca(I) _{300,921}	Ti(I) _{295,613}
Theor. Wert	2,01	0,60	2,91	0,75
Exper. Wert	1,97 ± 0,11	0,71 ± 0,14	2,79 ± 0,18	0,73 ± 0,07

4.2.2 Bestimmung der Elektronendichte und Plasmatemperatur

Für die Bestimmung der Plasmaparameter wie Elektronendichte und Plasmatemperatur durch die Boltzmann- und Saha-Eggert-Gleichung muß das LTG-Kriterium erfüllt werden. Am Beispiel eines einfach ionisierten Ca(II) mit einem $^4P - ^4D$ Übergang (bei 317 nm), welches hier für die Bestimmung der Plasmaparameter benutzt wird, muß für eine Plasmatemperatur von 6000 K die Elektronendichte nach Gl. (2.29) größer als $4,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ sein, um das LTG-Kriterium zu erfüllen. Zudem ist das Laser-induzierte Plasma im LTG-Zustand, wenn beide Kriterien, die in Kap. 2.2.3.1 erläutert wurden, mit den ermittelten Plasmaparametern insbesondere für kürzere Verzögerungszeiten von einigen hundert Nanosekunden erfüllt werden.

Die Elektronendichte wird mit der aufgrund der Stark-Verbreiterung hervorgerufenen Linienbreite (s. Kap. 2.2.3.1), die mit dem Voigt-Profil (Mischkurve aus Gauß- und Lorentz-Profil) angepaßt wird, bestimmt. Abb. 4.9 zeigt am Beispiel der Si(I)-Spektrallinie bei 288,158 nm die Anpassung des gemessenen Linienprofils mit einem Voigt-Profil sowie die erhaltenen Residuen. Die in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit aufgenommenen LIBS-Spektren von Ca(II) sind im Bereich von 315,0 bis 319,5 nm in Abb. 4.10 dargestellt. Die Spektrallinie von Ca(II) bei 315,887 nm zeigt unmittelbar nach dem Laserpuls ein asymmetrisches Linienprofil. Diese Abweichung von der Profilsymmetrie kann durch den Stark-Effekt bei hoher Elektronendichte für Zwei- und Mehrelektronensysteme im Gegensatz zu Einelektronensystem wie Wasserstoff hervorgerufen werden [Gri74]. Die zunehmende Verzögerungszeit führt zu einem symmetrischen Linienprofil, da der Stark-Effekt aufgrund der niedriger werdenden Elektronendichte sehr stark gedämpft wird. Für

eine ausführliche Beschreibung des asymmetrischen Linienprofils sei auf einschlägige Literatur verwiesen [Loc68, Gri74].

Der Zusammenhang zwischen der Elektronendichte und der Linienbreite (Halbwertsbreite) in Abb. 4.11 entspricht der Gl. (2.38) in Abschnitt 2.2.3.2. Für die Bestimmung der Elektronendichte wird die Linienbreite von $\text{Ca(II)}_{315,887 \text{ nm}}$ verwendet, da diese Emissionslinie isoliert vorliegt. Für die erforderliche Elektronenstoßbreite W wird der Wert von 0,026 nm für die Ca-Linie bei 317,933 nm bei einer Plasmatemperatur von 10000 K der Literatur entnommen [Gri74]. Der Parameter variiert nur geringfügig mit der Temperatur und die relative Abweichung zwischen 5000 K und 20000 K liegt bei ca. 20 %. Abb. 4.12 zeigt die gemäß der Gl. (2.29) berechnete Elektronendichte in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit. Die Meßgenauigkeit der Elektronendichte, die auf der Stark-Verbreiterung basiert, liegt zwischen 25 % und 30 % [Loc68].

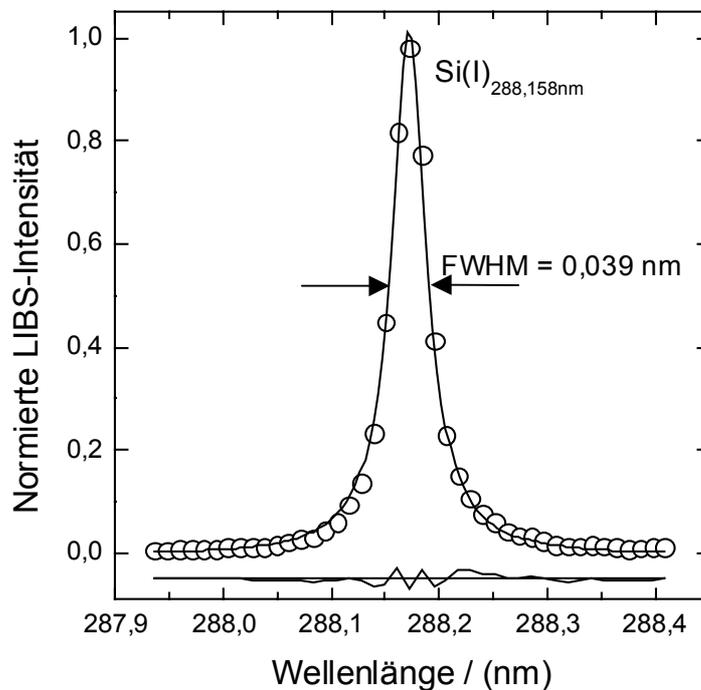


Abb. 4.9: Anpassung der gemessenen Linienform mit einem Voigt-Profil (FWHM = 0,039 nm, Meßpunkte mit dem Echelle-Spektrometer, durchgezogene Anpassungslinie und Basislinie mit den Residuen)

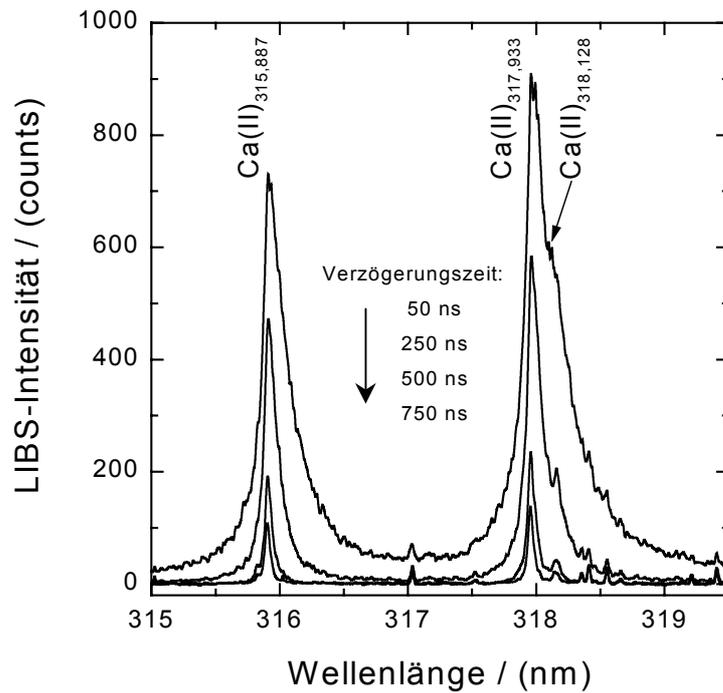


Abb. 4.10: LIBS-Spektren von Ca bei verschiedenen Verzögerungszeiten im Bereich von 315,0 bis 319,5 nm

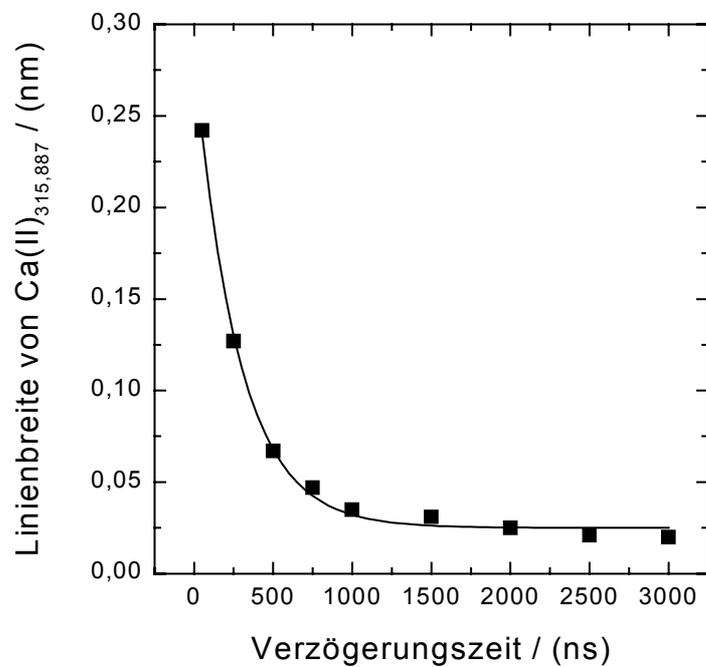


Abb.4.11: Zeitliche Änderung der Linienbreite durch die Stark-Verbreiterung von $\text{Ca(II)}_{315,887\text{nm}}$

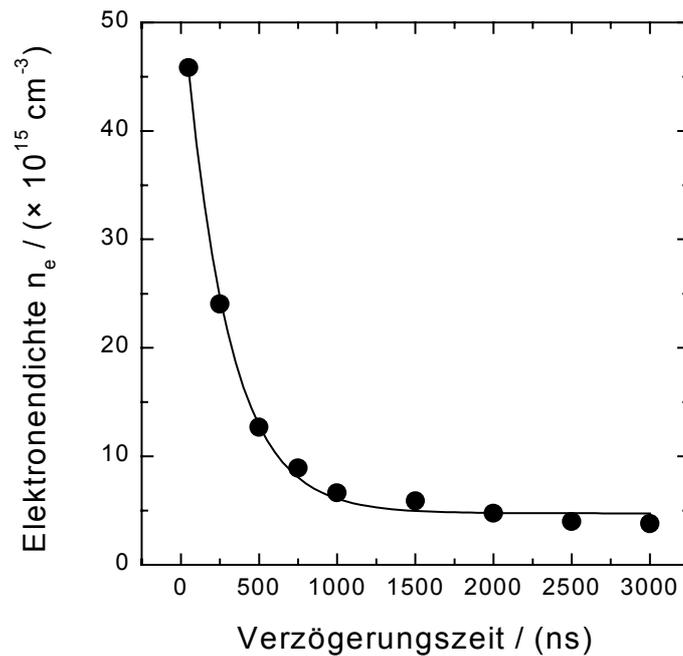


Abb. 4.12: Elektronendichte von $\text{Ca(II)}_{315,887\text{nm}}$ in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit nach Gl. 2.38

Bei der Bestimmung der Plasmatemperatur nach Gln. (2.31) und (2.33) werden die Emissionslinien von Ca und Mg für die Saha-Boltzmann-Auftragung verwendet. Die nach der Linienanpassung mit dem Voigt-Profil bestimmte Intensität als Peakfläche wird mit λ/gA multipliziert und gegen die Anregungsenergie in cm^{-1} aufgetragen. Hierbei ist es zu beachten, daß die spektroskopischen Parameter g und A mit einer Unsicherheit zwischen 10 % und 25 % behaftet sind, wie Tab. 4.3 zeigt [Wie80]. In Abbn. 4.13 und 4.14 sind iterativ berechnete Saha-Boltzmann-Plots für Ca und Mg dargestellt. Die Steigung der Neutralatome gibt die Boltzmann-Temperatur, die signifikant von der Boltzmann-Temperatur für die Ionen sowie von der Saha-Temperatur für die Ionisation abweicht (s. gestrichelte Linie in Abb. 4.14). Aber der Meßfehler bei der Temperaturbestimmung mit Neutralatomen wird vergleichsweise geringer, wenn bei kombinierter Multilinenanalyse nach der Saha-Boltzmann-Auftragung über den breiten Bereich der Anregungsenergie die Ionisation mitberücksichtigt wird. Die mit Ca- und Mg-Linien bestimmten Plasmatemperaturen stimmen miteinander gut überein. In Abb. 4.15 ist schließlich der Trend der Plasmatemperatur bezogen auf Ca(II) mit der Verzögerungszeit dargestellt. Zum Zeitpunkt von 50 ns herrscht im Plasma eine Temperatur von ca. 22000 K, die aufgrund der Plasmaabkühlung zeitlich rasch abnimmt.

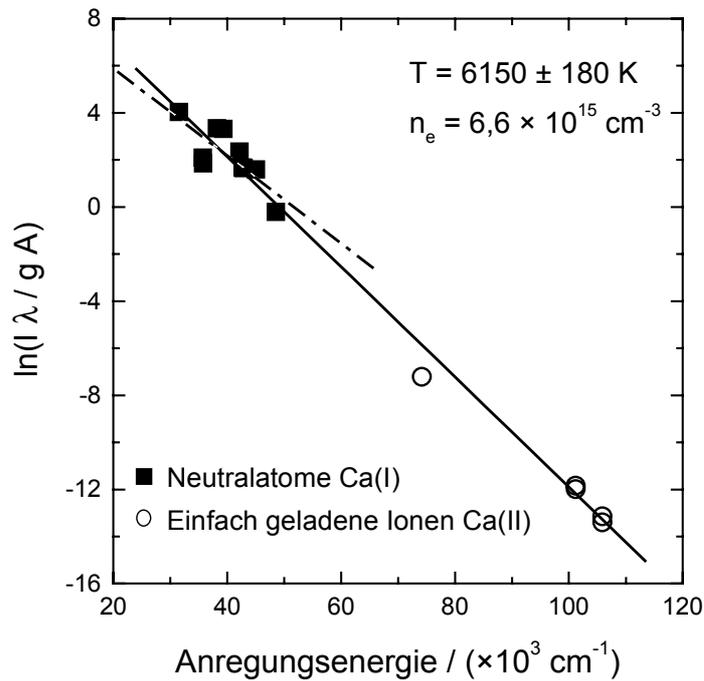


Abb. 4.13: Boltzmann-Plot nach Gl. (2.31) (gestrichelte Linie) und Saha-Boltzmann-Plot nach Gl. (2.33) (durchgezogene Linie) für die Ca-Linien bei der Verzögerungszeit von 1000 ns.

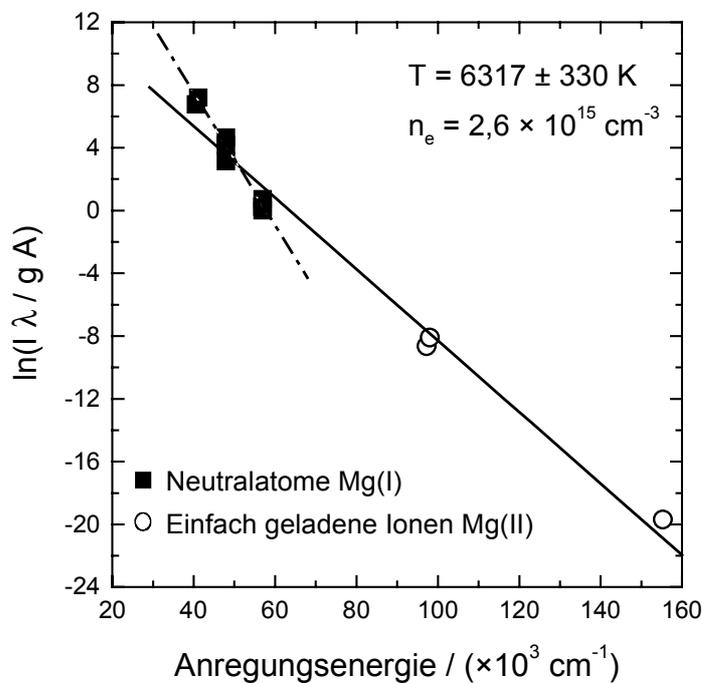


Abb. 4.14: Boltzmann-Plot nach Gl. (2.31) (gestrichelte Linie) und Saha-Boltzmann-Plot nach Gl. (2.33) (durchgezogene Linie) für die Mg-Linien bei der Verzögerungszeit von 1000 ns.

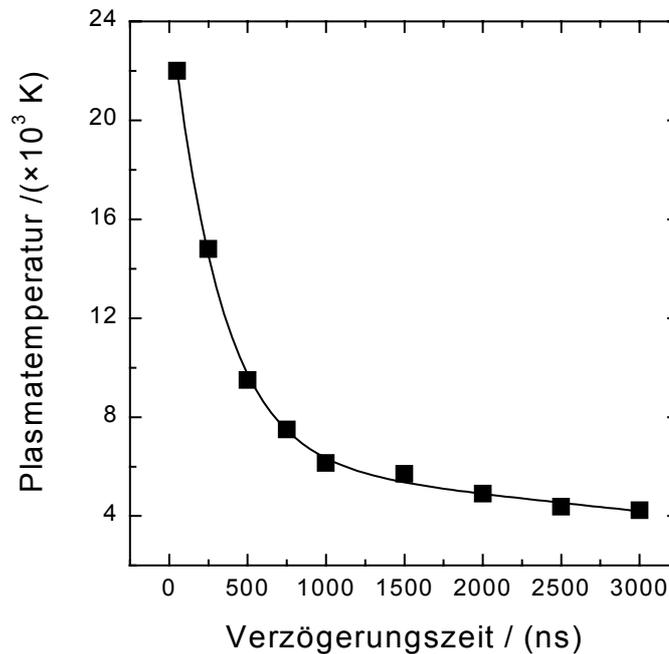


Abb. 4.15: Trend der Plasmatemperatur in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit nach Gl. (2.33)

4.3 Weiterentwicklung der LIBS mit dem Echelle-Spektrometer

4.3.1 Grenze des Czerny-Turner-Spektrometers für die Multielementanalyse

Bei allen LIBS-Anwendungen für Proben unbekannter elementarer Zusammensetzung oder einzelner unbekannter Komponenten ergibt sich das Problem der Identifizierung der Emissionslinien. Besonders auffällig wird diese Problematik bei linienreichen Spektren, bei denen die zahlreichen Linien z.B. von Eisen-Spektrallinien andere Elemente ganz oder teilweise überdecken. Aber selbst wenn eine isolierte Linie vorliegt, ist eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Linien zu einem bestimmten Element in den seltensten Fällen möglich, wenn durch den beschränkten Spektralbereich nicht ein ganzer Satz von Linien eine eindeutige Identifizierung erleichtert. Am Beispiel des bei bisherigen Versuchen eingesetzten Spektrometers, welcher für die LIBS-Experimente als typisch angesehen werden kann, ist dieses Problem deutlich zu sehen. Abb. 4.16 zeigt das mit dem Czerny-Turner-Spektrometer (1200 Striche/mm) aufgenommene LIBS-Spektrum eines HAW-

Simulatglas bei 1200 °C. Die einzelnen Elemente, aus deren Spektrallinien sich die verschiedenen Emissionsbanden zusammensetzen, sind jeweils bei den Banden angegeben. Eine spektrale Auflösung dieser Linien ist offensichtlich mit dem verwendeten Spektrometer nicht möglich. Wenn die Spektrometerparameter, wie Fokallänge, Gitter und Spaltbreite so gewählt wird, daß ein spektrales Meßfenster von 50 nm oder mehr simultan erfaßt wird, kann für viele Elemente ein Satz von Spektrallinien, der eine eindeutige Identifizierung erlaubt, detektiert werden. Wird aber dieses Meßfenster von 50 nm auf die ca. 700 effektiv nutzbare Bildpunkte der ICCD-Kamera abgebildet, resultiert daraus ein Bandpaß von $50 \text{ nm} / 700 \text{ Pixel} = 0,07 \text{ nm}$ für einen Bildpunkt (Pixel). Nach dem Rayleigh-Kriterium müssen zwei Emissionslinien im günstigsten Fall um drei Pixel getrennt sein, um aufgelöst werden zu können [Bus90]. In der Praxis ist die Wellenlängenauflösung nicht besser als 0,3 nm. Das in Abb. 4.16 dargestellte LIBS-Spektrum wird mit einer Spektralauflösung von etwa 0,5 nm aufgenommen, die zur Trennung der komplexen Emissionslinienstruktur offensichtlich nicht ausreicht. Zudem ist das spektrale Meßfenster von 50 nm zur simultanen Detektion aller für das verglaste Simulatglas relevanten Elemente bei weitem nicht ausreichend. Es läßt sich beispielsweise kein geeignetes 50 nm-Meßfenster finden, das die gleichzeitige Detektion von Hauptbestandteilen sowie für die Verglasung relevanten Nebenkomponten wie Sr, Fe, Zr, Ni, Nd, La etc. ermöglicht.

Erst mit einer Auflösung von 0,05 nm könnte die Vielzahl von Linien getrennt werden, allerdings wird mit diesem Czerny-Turner-Spektrometer der simultan erfaßbare Spektralbereich auf etwa 10 nm beschränkt, so daß eine simultane Multielementdetektion weitgehend unmöglich wird. Das eingesetzte Czerny-Turner-Spektrometer erlaubt also die Spektralauflösung komplexer Spektren nur durch die sequentielle Aufnahme mehrerer Spektren über einen ausreichend großen Spektralbereich. Dies gilt allerdings nur für die Proben mit wenig komplexer Elementzusammensetzung. Damit steigt der zeitliche Aufwand für die Aufnahme aller Elemente. Außerdem können sich die Probleme mit der quantitativen Auswertung bei der stückweisen Erfassung eines Spektrums durch die Variationen der Plasmaparameter und durch die Linienauswahl aus den verschiedenen Spektralbereichen ergeben. Zusammenfassend ist ein solches LIBS-System nur eingeschränkt oder nicht geeignet für die simultane Analyse von Multielementsystemen wie HAW-Gläsern mit mehr als 40 Elementen.

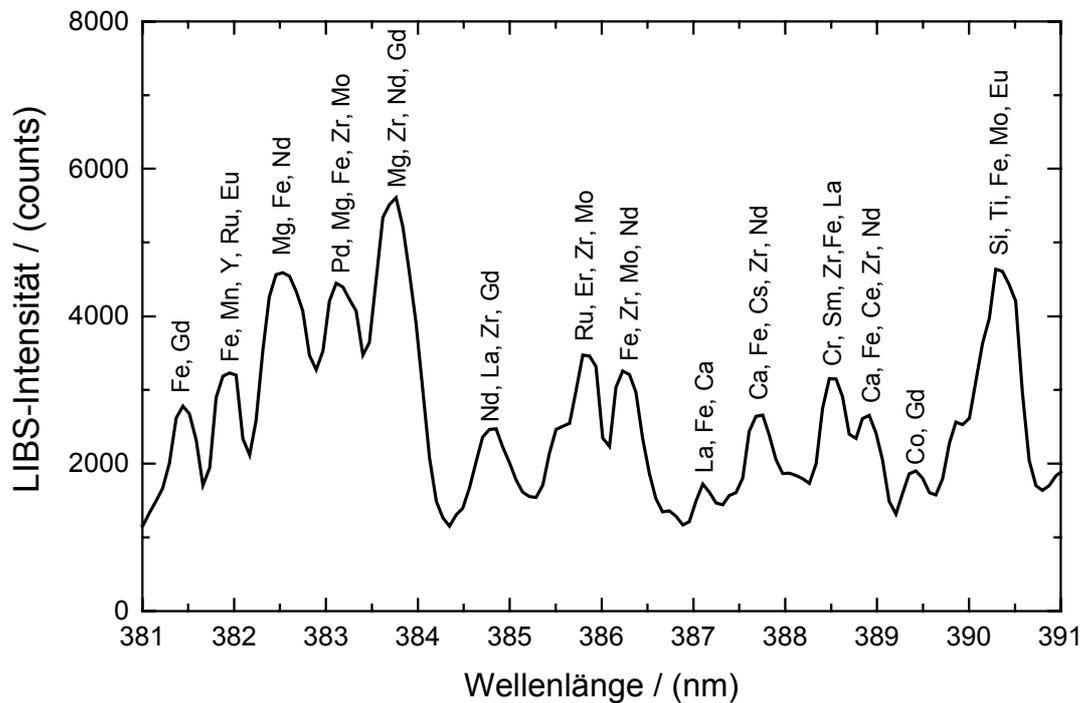


Abb. 4.16: LIBS-Spektrum eines technischen Simulatglases aus der PVA-Anlage mit dem Czerny-Turner-Spektrometer

4.3.2 Spektroskopische Charakteristik des Echelle-Spektrometers

Diese Schwierigkeit kann mit Hilfe einer anderen Detektoreinheit umgangen werden. Ein Echelle-Spektrometer ist ein geeignetes Dispersionssystem, um einen simultan erfaßbaren Spektralbereich zu erweitern und gleichzeitig eine hohe Spektralauflösung zu erzielen.

Mit den nachfolgend beschriebenen Experimenten sollen die Leistungsmerkmale des Echelle-Systems im Vergleich zu dem Czerny-Turner-Spektrometer illustriert werden. Die spektrale Auflösung wird mit Hilfe realer Proben wie z.B. GG-WAK Glas und HAW-Simulatglas überprüft.

Mittels des Echelle-Spektrometers läßt sich simultan ein Spektralbereich von 200 nm bis 780 nm mit einem spektralen Auflösungsvermögen $\lambda/\Delta\lambda$ von 40000 erfassen. Damit kann die durch das Instrument bedingte Problematik bezüglich der Identifikation und Zuordnung der Vielzahl von Emissionslinien minimiert werden. Die Abb. 4.17 und 4.18 zeigen die

LIBS-Spektren einer geschmolzenen Probe von HAW-Simulatglas in zwei Wellenlängenbereichen, die mit beiden Spektrometer-Systemen unter identischen Bedingungen aufgenommen wurden. Im Gegensatz zu den breiten, unspezifischen Banden des Czerny-Turner-Systems liefert das Echelle-Spektrometer sehr scharfe, meist vollständig aufgelöste Spektrellinien. Alle Elemente, deren Vorliegen mit dem konventionellen System nur vermutet werden kann, sind mit dem Echelle-Spektrometer eindeutig zu identifizieren. Damit wird die spektrale Auflösung um einen Faktor von mehr als 10 verbessert.

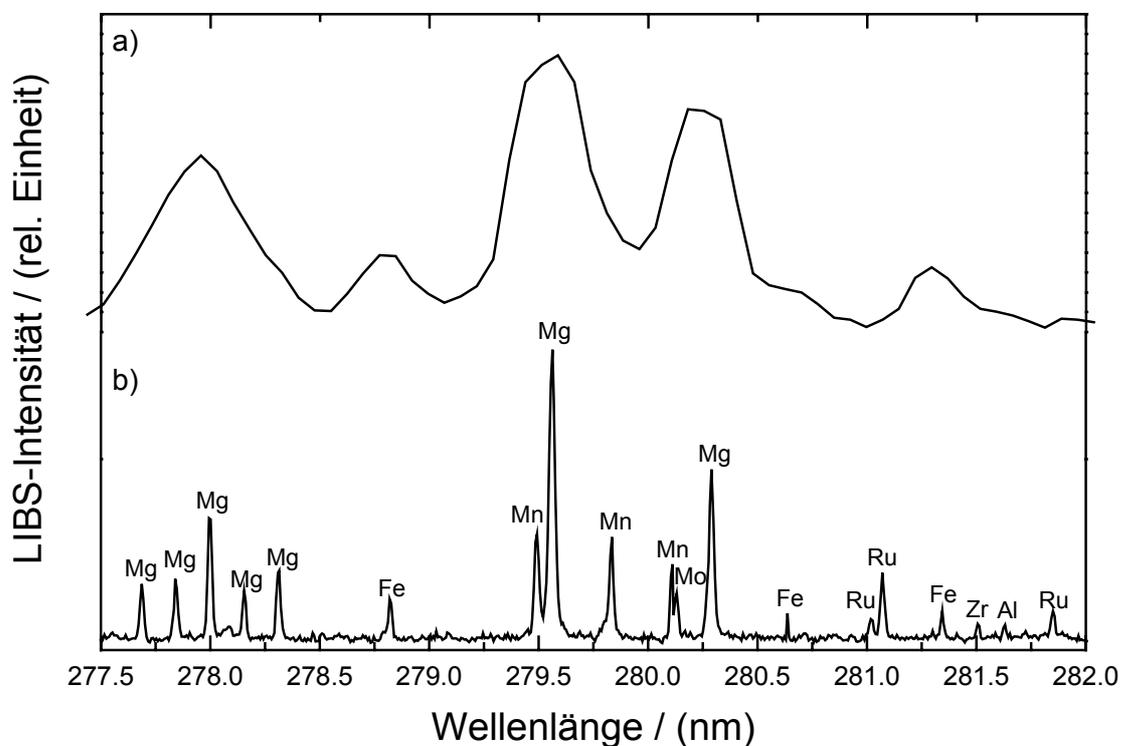


Abb. 4.17: Ausschnitt aus den LIBS-Spektren eines HAW-Simulatglases bei 1200 °C im Bereich von 277,5 nm bis 282,0 nm. a): Czerny-Turner- und b): Echelle-Spektrometer

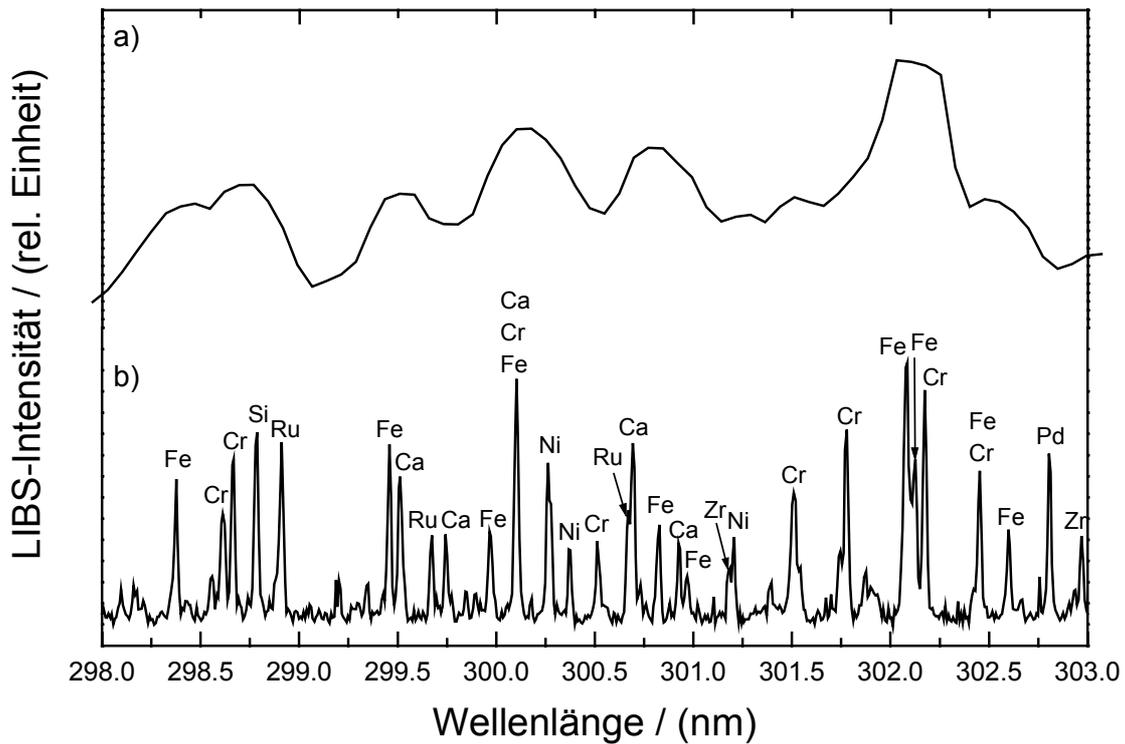


Abb. 4.18: Ausschnitt aus den LIBS-Spektren eines HAW-Simulatglases bei 1200 °C im Bereich von 298,0 nm bis 303,0 nm. a): Czerny-Turner- und b): Echelle-Spektrometer

Für die Identifikation und Zuordnung der Emissionslinien spielt auch die absolute Genauigkeit der Wellenlängenkalibrierung eine entscheidende Rolle. Vom Hersteller des Spektrometers wird dessen Wellenlängenkalibrierung mit zahlreichen Referenzwellenlängen von Zink durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wird die Genauigkeit der Wellenlängenkalibrierung mit den Emissionslinien realer Proben überprüft. Der Vergleich zwischen gemessenen Emissionswellenlängen und den aus den Referenzdaten bekannten Spektrallinien verdeutlicht die Genauigkeit der Kalibrierung, die in Abb. 4.19 illustriert ist. Die absolute Genauigkeit der Elementlinien gegenüber den Referenzdaten beträgt $\pm 0,01$ nm unabhängig von gemessenen Wellenlängenbereichen, und eine relative Wellenlängenabweichung von $\pm 0,0004$ nm wird nach mehrfachen Messungen einzelner Spektrallinien unabhängig von der untersuchten Matrix erhalten. Damit können viele isolierte Emissionslinien aus dem großen Wellenlängenbereich identifiziert und für die Spektrenauswertung ohne weiteres ausgewählt werden.

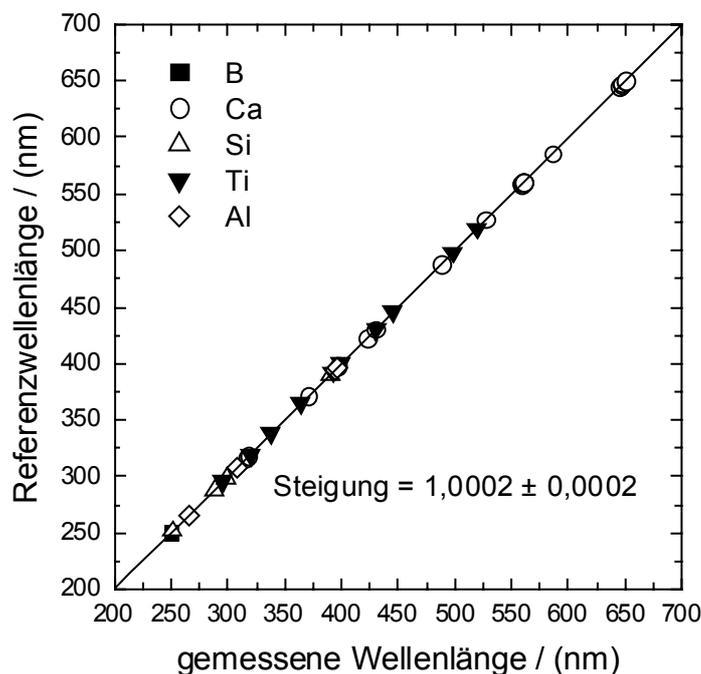


Abb. 4.19: Korrelation zwischen den gemessenen und den aus den Referenzdaten genommenen Emissionswellenlängen einiger Elemente in einer Glasfritte ($R \approx 1$; Zahl der Emissionslinien $n = 41$)

4.4 Auswertung von LIBS-Spektren

Um den vom Echelle-Spektrometer im Vergleich zum Czerny-Turner-Spektrometer gelieferten wesentlich größeren spektralen Informationsgehalt effizient zu nutzen, ist eine multivariate Regressionsmethode zur Elementbestimmung erforderlich. In der vorliegenden Arbeit wird die Methode der internen Standardisierung genutzt, nicht nur um nicht-lineare, nicht-spektrale Interferenzen zu korrigieren, sondern auch um hauptsächlich die durch die Laserparameter bedingte Schwankungen des Meßergebnisses möglichst gering zu halten. Die multivariate Kalibrationsmethode wird insbesondere bei linearen, additiven Summeneffekten, wie zum Beispiel bei spektralen Überlagerungen in der Spektrometrie eingesetzt [Tho90, Mas88, Mar91, Bro96]. Im Anhang wird eine kurze Übersicht über multivariate Kalibrationsmethoden gegeben.

Diese genau definierbaren, spektroskopischen Eigenschaften sind notwendig für das Einsetzen des Programms, welches die Identifikation und Zuordnung von mehr als 700 Emissionslinien eines HAW-Simulatglases ohne großen Zeitaufwand erlaubt.

In Abb. 4.20 ist ein Flußdiagramm für die Durchführung einer LIBS-Analyse dargestellt. Nach der LIBS-Messung werden die Spektrendaten tabellarisch in eine ASCII-Datei (51142 Zeilen, bestehend aus den Wellenlängen und den Intensitäten) umgewandelt, damit die Intensitäten als Linienintegral oder Linienamplitude mit Hilfe eines Softwarepakets GRAMS/32 berechnet werden können. Aus diesen Berechnungen ergeben sich ca. 800 Spektrallinien für das HAW-Simulatglas, die zunächst nicht zu identifizieren und zuzuordnen sind. Diese Vielzahl der Spektrallinien erschwert zunächst die Identifizierung der Plasmaspezies und deren elementare Zuordnung. Dafür wird ein erstelltes Programm in C++ eingesetzt. Es benutzt den Vergleich mit der spektralen Datenbank [Rea80] unter der Bedingung, daß der Wellenlängendifferenz einen vorher festgelegten Wert ε nicht überschreitet. Nach der Ausführung dieses Programms erhält man aus den spektralen Daten die Element-bezogenen Intensitäten. Diese werden mit einem anderen Programm in C++ in ein Intensitätsverhältnis in Bezug auf eine Spektrallinie eines Referenzelements, hier auf die Linie von Si(I) bei 288,158 nm, umgerechnet.

Für die Auswertung der Linienintensitäten wird stets eine Linienintegration von Spektrallinien verwendet. Ist ein interner Standard vorhanden, d.h. eine Elementkonzentration ist bekannt oder immer in gleicher Konzentration im Analyten, ist auch hier eine quantitative Aussage über absolute Konzentrationen möglich. Bei der Auswahl der Spektrallinien für die LIBS-Kalibrierung und Berechnung der Elementkonzentration werden meist völlig isolierte Linien verwendet, um die Meßunsicherheit durch die Linieninterferenz zu minimieren. Im Anschluß daran werden die Elementkonzentrationen mit Hilfe eines multivariaten Kalibrationsmodells PLS (engl. Partial Least Squares Regression, s. Anhang) berechnet.

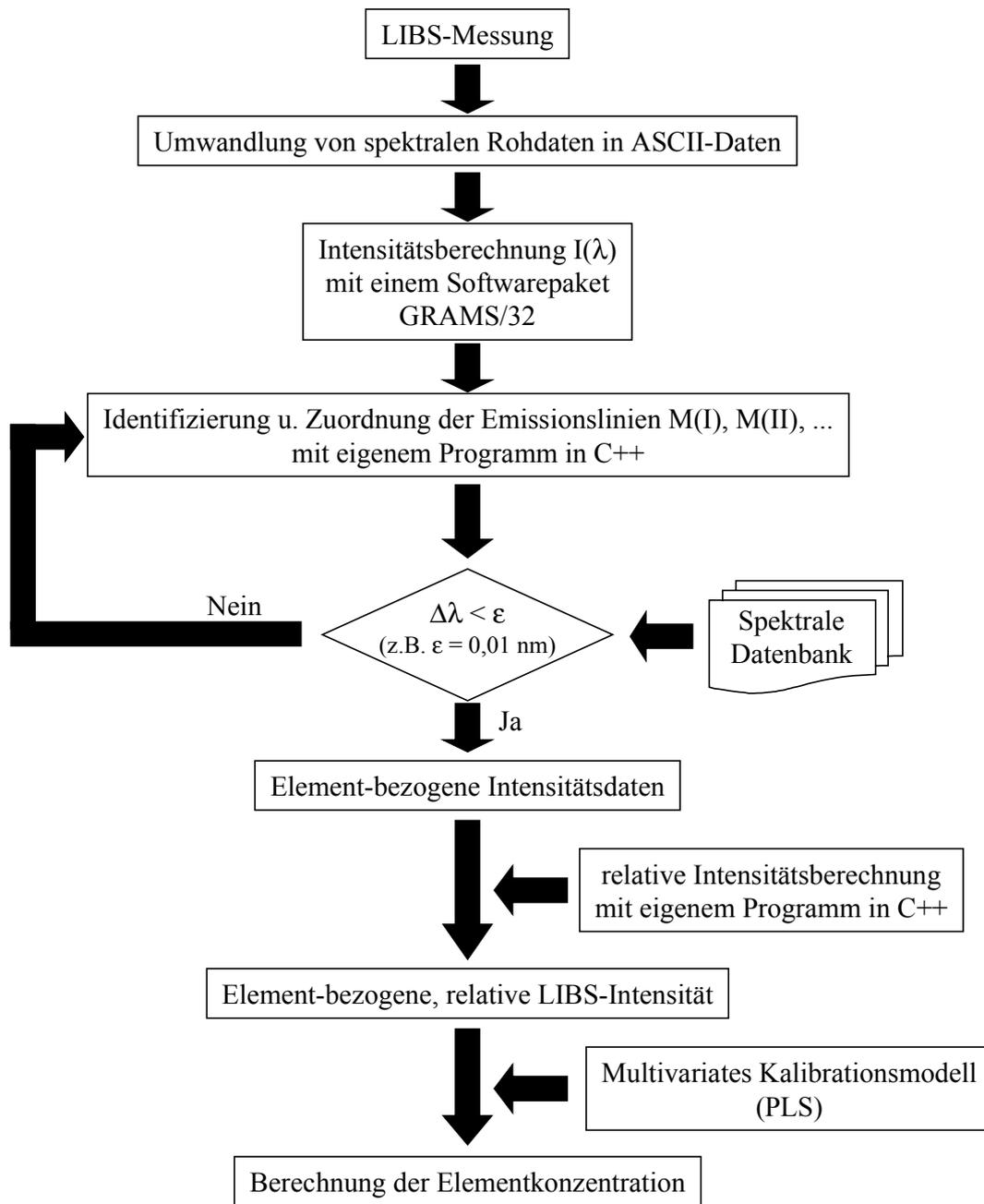


Abb. 4.20: Flußdiagramm für die Durchführung einer LIBS-Analyse

4.5 **Schlußfolgerung**

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß mit der LIBS die *on-line* Atomemissionspektroskopie in einer Glasschmelze bei 1200 °C möglich ist und zur simultanen Multielementanalytik genutzt werden kann. Als wichtigstes Ergebnis ist festzuhalten, daß herkömmliche Czerny-Turner-Spektrometer in Kombination mit einer ICCD-Kamera mit etwa 700 Kanälen zur simultanen Elementanalytik von wenigen Elementen bei begrenztem Spektralbereich und spektraler Auflösung bedingt tauglich sind, aber nicht in einer komplexen Matrix von mehr als 40 Haupt- und Nebenkomponenten. Hierzu erweist sich ein erst seit kurzem kommerziell verfügbares Echelle-Spektrometer mit 40000 Kanälen, das über den Wellenlängenbereich von 200 bis 780 nm eine spektrale Auflösung von 5 - 19 pm ermöglicht, als deutlich überlegen. Ferner ergibt sich aus den Untersuchungen, daß für eine Absolutquantifizierung die Reproduzierbarkeit der LIBS nicht ausreicht. Daher werden in den folgenden Anwendungen der LIBS auf die Elementanalytik in der Glasschmelze die Emissionsintensitäten auf Si als internen Standard bezogen.

5 Anwendungen der LIBS auf die Glasfritte und HAW-Simulatgläser

Zur Entwicklung der LIBS zur *on-line* Elementanalytik der bei der Verglasung von HAWC anfallenden hochradioaktiven geschmolzenen Glasprodukte werden LIBS-Untersuchungen an der Glasfritte GG-WAK und der in der PVA anfallenden HAW-Simulatgläser durchgeführt. Zur Kalibrierung der LIBS-Methode werden ferner Borosilikatgläser verschiedener Zusammensetzung als Referenz für die Glasfritte GG-WAK sowie mit ausgewählten HAWC-Leitelementen dotierte Gläser als Referenz für die HAW-Simulatgläser eingesetzt. Außer den Hauptkomponenten (Elementen der Glasfritte) sollen auch zahlreiche Spaltprodukte und Korrosionsprodukte in HAWC (im folgenden als Nebenbestandteile bezeichnet) quantitativ erfaßt werden. Im Anhang (Tab. A1 - A3) sind die nominellen Zusammensetzungen der für die HAW-Verglasung vorgesehenen Glasfritte GG-WAK, der WAK-HAWC-Simulatlösung sowie des hochaktiven Glasproduktes GP-WAK tabellarisch aufgeführt. Der zulässige Schwankungsbereich der Glasfrittenelemente ist sehr gering. Die angestrebte Beladung der Glasfritte mit dem HAWC (in oxidischer Form) beträgt 16 %.

Bei den folgenden Untersuchungen wird das Echelle-Spektrometer zur Aufnahme der LIBS-Spektren eingesetzt. Mit Ausnahme der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Emission erfolgen alle Messungen in der Glasschmelze bei 1200 °C. Um die Inhomogenität des im Mikroplasma befindlichen verdampften Materials auszugleichen, werden bei den Messungen an festen Glasproben Linien von 5 mm Länge mit dem Laserstrahl auf der Probenoberfläche mit Hilfe eines Positioniersystems (Spindler & Hoyer) abgerastert und die Emissionsintensität über 100 Laserpulse gemittelt. Die mehrfache Messung der Glasschmelze in einem Schmelzofen bei 1200 °C ist dadurch realisiert, daß die gleiche Probe-stelle mit einer 3-minütigen Zeitspanne zwischen den Messungen gemessen wird, in der die abgetragene Oberfläche der Glasschmelze wieder in die Ausgangsmeßbedingung zurückkehrt.

Zu beachten ist, daß die LIBS-Kalibrierung mit Si als internem Standard erstellt wird. Für eine Kalibrierung stehen prinzipiell multivariate Dateninformationen zur Verfügung. Mit Hilfe einer multivariaten Regression PLS werden alle dadurch zugänglichen Informationen gewichtet und für die Bestimmung der Konzentrationsverhältnisse eingesetzt.

5.1 Messungen an Referenz-Borosilikatgläsern und der Glasfritte GG-WAK

Die Glasfritte für die Verglasung der WAK-HAWC-Simulatlösung setzt sich aus 8 Elementen in oxidischer Form zusammen. Für die Bestimmung der Hauptkomponenten der Glasfritte GG-WAK ist eine Kalibrierung bei verschiedenen Konzentrationen notwendig. In Tab. 5.1 ist die Zusammensetzung der für die Kalibrierung verwendeten 5 Borosilikatgläser aufgeführt, deren Elementkonzentrationen einen breiten Bereich, einschließlich der Sollzusammensetzung der Glasfritte GG-WAK, abdecken. Die Herstellung dieser Referenzgläser ist im Anhang 7.2 beschrieben. Die Analytik dieser Gläser erfolgt über RFA. Die GG-WAK Glasfritte wird zusätzlich mit ICP-AES analysiert.

5.1.1 Effekt der Glastemperatur auf die Plasmaemission

Zunächst wird der Einfluß der Proben temperatur auf die LIBS-Spektren untersucht. Dazu werden LIBS-Spektren von der Glasfritte GG-WAK bei verschiedenen Temperaturen ($T = 20, 600, 900, 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$) aufgenommen und miteinander verglichen.

Tab. 5.1: Zusammensetzung der für die Erstellung der Kalibrierung verwendeten Referenz-Borosilikatgläser mit verschiedenen Konzentrationen (Die angegebenen Konzentrationen werden mittels RFA bzw. ICP-AES ermittelt; cf. Herstellung von Referenzgläsern im Anhang)

Oxide	GF 1 (Gew.-%)	GF 2 (Gew.-%)	GG-WAK (Gew.-%)	GF 3 (Gew.-%)	GF 4 (Gew.-%)	GF 5 (Gew.-%)
SiO ₂	55,34	57,40	60,00	62,04	64,64	66,77
B ₂ O ₃	19,84	17,51	17,60	15,46	15,53	13,55
Al ₂ O ₃	3,43	3,41	3,10	3,12	2,83	2,81
Li ₂ O	3,87	3,88	3,50	3,50	3,14	3,13
Na ₂ O	7,85	7,98	7,10	6,91	6,37	6,30
CaO	5,85	5,78	5,30	5,28	4,75	4,63
MgO	2,48	2,10	2,20	1,92	1,76	1,49
TiO ₂	1,35	1,40	1,20	1,28	0,98	0,92

Die Dichte der Glasfritte GG-WAK bei der Raumtemperatur (RT) und 1200 °C beträgt 2,480 bzw. 2,218 g/cm³ [Luc96]. Aus diesem Dichteunterschied läßt sich ein Unterschied in der Füllhöhe des Tiegels von 1,2 mm zwischen 20 und 1200 °C abschätzen. Die Korrektur für die Füllhöhe erfolgt durch Optimierung der Position der Fokussierungslinse in Hinblick auf eine maximale Emissionsintensität. Die Intensitätswerte für jede Temperatur sind durch 5-malige Messungen aus der Mittelung von jeweils 100 Laserpulsen erhalten. Die relative Standardabweichung der Emissionsintensität für ausgewählte Elemente wie Ca, Al, Si und Ti liegt bei 3 ~ 10 %.

In Abb. 5.1 sind die auf die Si(I)-Linie normierten LIBS-Spektren bei 20 und 1200 °C im Wellenlängenbereich von 390 bis 400 nm gezeigt. Es sind keine qualitativen Unterschiede bezüglich der Linienzahl, der Emissionswellenlänge und des Linienprofils mit steigender Temperatur zu beobachten. Hingegen zeigen sich deutliche Temperatureffekte für die Emissionsintensitäten.

In Abb. 5.2 sind die LIBS-Intensitäten von ausgewählten Elementen (Ca, Al, Si und Ti) der Glasfritte GG-WAK in Abhängigkeit von der Proben temperatur dargestellt. Dabei ist eine deutliche Zunahme der LIBS-Intensität mit der Proben temperatur zu erkennen. Zwischen 20 und 1200 °C steigt die Intensität für die untersuchten Elemente um einen Faktor von ca. 3 an, wobei insbesondere für Si ein sprunghafter Anstieg zwischen 600 und 900 °C beobachtet wird.

In der Literatur wird eine ähnliche Temperaturabhängigkeit des Emissionsverhaltens im Edelstahl [Pal99] bzw. im Glas [Su00] beobachtet. Als Hauptgrund wird für Edelstahl die Abnahme der Reflexion mit steigender Temperatur angenommen. Daraus ergibt sich die bessere Lichtabsorption der Stahloberfläche, die zur größeren Materialverdampfung und damit zur höheren Emissionsintensität führt. Das Reflexionsvermögen für Metalle liegt nahe bei 100 %, während für die Glasoberfläche das Reflexionsvermögen für senkrechten Lichteinfall $R = (n-1)^2 / (n+1)^2$ beträgt. Bei einem Brechungsindex des Glases von etwa $n = 1,5$ ergibt dies ein Reflexionsvermögen etwa 4 %, ist also wesentlich kleiner als bei Metallen. Durch die Dichteabnahme mit steigender Temperatur ist eine Abnahme des Brechungsindex und damit des Reflexionsvermögens des Glasmaterials zu erwarten [Rös91].

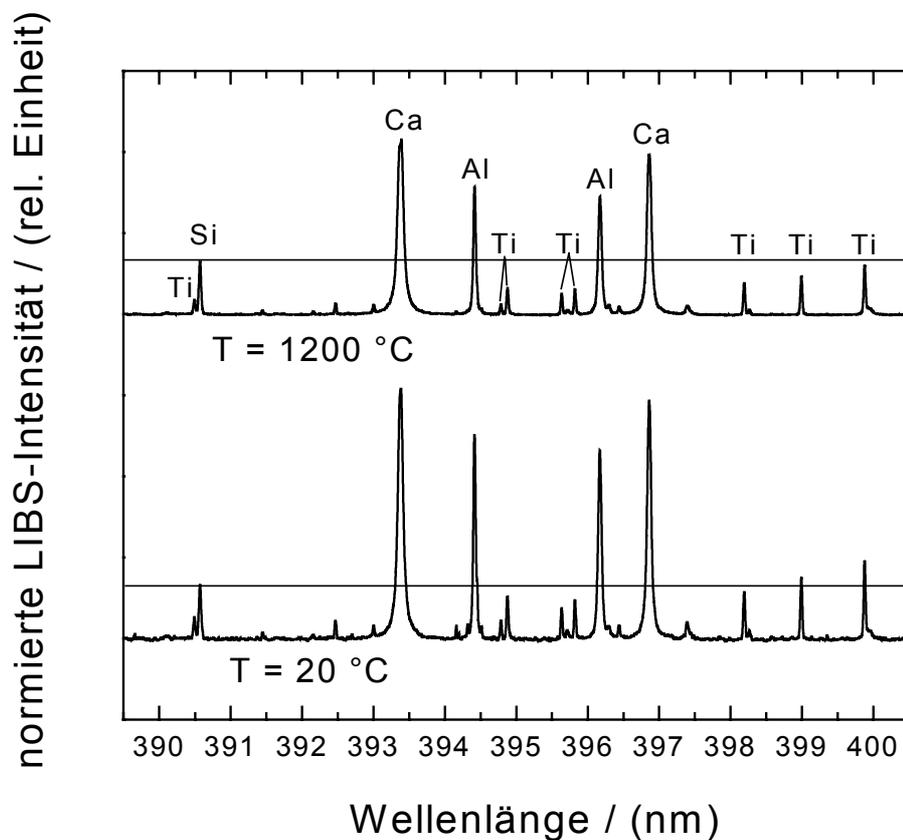


Abb. 5.1: Vergleich der LIBS-Spektren von der Glasfritte GG-WAK bei verschiedenen Temperaturen in linearer Skalierung ($T = 20$ und 1200 °C; Die LIBS-Intensität für beide Temperaturen wird auf die Si(I)-Linie normiert)

Allerdings wird dieser Effekt nur Bruchteile von 4 % betragen und kann die beobachtete Zunahme der Emissionsintensität mit steigender Temperatur nicht erklären.

Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Intensitätszunahme kann in der erhöhten Flüchtigkeit der Glasbestandteile mit steigender Temperatur liegen. Die maximale Probenmenge an verdampftem Material (m) kann mit folgender Gleichung ausgedrückt werden:

$$m = \frac{E_0}{c_p (T_b - T_0) + Q} \quad (5.1)$$

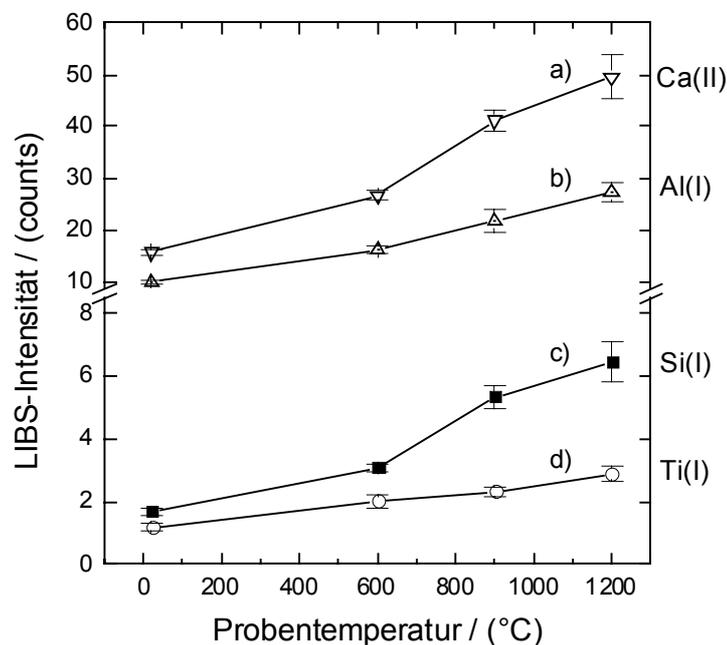


Abb. 5.2: Effekt der Probentemperatur auf die LIBS-Intensität ausgewählter Elemente a): Ca(II)_{396,847 nm}; b): Al(I)_{396,152 nm}; c): Si(I)_{390,552 nm}; d): Ti(I)_{394,867 nm}.

In dieser Gleichung ist E_0 die in die Probe eingebrachte Laserpulsenergie, c_p die spezifische Wärmekapazität des Glases, T_b die Verdampfungstemperatur, T_0 die Probentemperatur und Q die latente Verdampfungswärme. Allerdings ist E_0 nur unzureichend genau bekannt, so daß eine Abschätzung nach Gl. (5.1) nur schwer möglich ist.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit liegt in der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren des Glases, die auf verschiedenen Mechanismen beruht [Sch88]. Als erster davon soll die Veränderung der Form der Absorptionsbande erwähnt werden, was meist zu einer Verschiebung in den langwelligen Bereich führt. Das hat bei den Gläsern zur Folge, daß mit steigender Temperatur auch diese Absorptionskante mehr in das Sichtbare kommt. Ein anderer Einfluß hängt von der Polarisierbarkeit der O^{2-} -Ionen ab. Die Temperaturerhöhung vergrößert die Polarisierbarkeit der O^{2-} -Ionen und begünstigt damit den Übergang zur geringeren Koordinationszahl. Dies führt auch zu unterschiedlichen Farben der Gläser, und damit ändert sich auch der Brechungsindex.

Abb. 5.3 zeigt den Vergleich des auf Si bezogenen Linienverhältnisses in Abhängigkeit von der Temperatur. Daran ist es zu erkennen, daß das Linienverhältnis bei 1200 °C um 17 % für Ca, um 35 % für Al und 28 % für Ti gegenüber RT reduziert wird. Daraus ergeben sich unterschiedliche Kalibrierungen aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Emissionsverhaltens. Ein ähnlicher Effekt der Proben temperatur auf das Linienverhältnis ergab sich auch in der Literatur [Su00]. Das Linienverhältnis im Temperaturbereich zwischen 900 und 1200 °C schwankt innerhalb der Meßgenauigkeit. In diesem Temperaturbereich ändert sich die Dichte sehr geringfügig [Luc96]. Damit sind in dem Temperaturbereich signifikante Schwankungen der Emissionsintensitäten aufgrund der Temperaturänderung zu vernachlässigen.

5.1.2 LIBS-Kalibrierung zur Elementbestimmung der Glasfritte GG-WAK mit Hilfe von Referenz-Borosilikatgläsern

Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen liegt in der genauen Elementbestimmung bei der Verglasung der zur Produktkontrolle relevanten Elemente. Im folgenden soll untersucht werden, ob die LIBS für die Bestimmung der Haupt- bzw. Nebenbestandteile der Glasprodukte aus der PVA-Anlage geeignet ist. Zuerst sollen die selbsthergestellten Referenz-Borosilikatgläser mit unterschiedlichen Zusammensetzungen in Tab. 5.1 untersucht werden, um die Hauptbestandteile der Glasfritte GG-WAK zu bestimmen.

Im folgenden soll die Kalibrierkurve für die Bestimmung der Hauptkomponenten der Glasfritte GG-WAK bei 1200°C erstellt werden. Wie erwähnt, werden 5 Referenz-Borosilikatgläser in Tab. 5.1 für die LIBS-Kalibrierung verwendet. Bei gegebenen Konzentrationen wird die Selbstumkehr bei einigen Elementlinien von Ca, Na und Li beobachtet. Dabei handelt es sich um intensive Emissionslinien insbesondere wie Ca-Linien bei 393,366 nm und 422,673 nm und Na-Linien bei 588,995 nm und 589,592 nm sowie Li-Linien bei 670,776 nm und 670,791 nm. Diese Linien werden nicht zur Spektrenauswertung herangezogen. Als interne Standardlinie wird Si-Linie bei 288,158 nm gewählt, weil sie vollkommen isoliert vorliegt und ein reines Glasfrittenelement repräsentiert (s. Abb. 4.8). Die gewählten Meßbedingungen sind die Verzögerungszeit von 1000 ns und die Laserpulsenergie von 4 mJ.

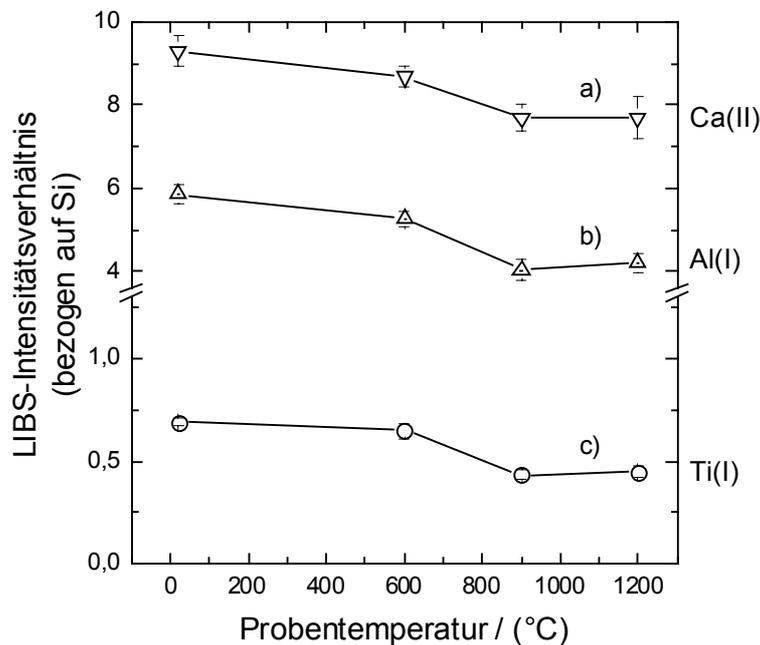


Abb. 5.3: Effekt der Probentemperatur auf das LIBS-Intensitätsverhältnis bezogen auf Si-
Linie a): Ca(II)_{396,847 nm}; b): Al(I)_{396,152 nm}; c): Ti(I)_{394,867 nm}

Die quantitative Bestimmung von Ti, die in Abb. 5.1 zu sehen ist, wird als Beispiel für die Analyse eines Spurenelements gewählt. Dieses Element zeigt die Vorteile des Echelle-Spektrometers besonders eindrucksvoll, da es sich um ein sehr linienreiches Element handelt, das mit dem Czerny-Turner-Spektrometer schwierig zu quantifizieren ist, bzw. die Quantifizierung anderer Elemente unmöglich macht. Mit dem Echelle-Spektrometer kann Ti im Spurenbereich bis unter 0,5 % Massenanteil bestimmt werden. Die Messungen können durch den hohen Gehalt an Eisenoxid der Simulatglasproben von ca. 1,5 % zusätzlich erschwert werden, da dieses Element ebenfalls zahlreiche Linien im Spektralbereich aufweist.

In Abbn. von 5.4 bis 5.7 sind Beispiele für die Kalibrierkurven mittels der univariaten Regression und der multivariaten Regression PLS dargestellt. Der Vorteil von multivariaten Kalibrationsmodellen besteht darin, daß sie mehr Information übertragen als jede einzelne Ausgangsvariable x . Die relative Standardabweichung der Meßwerte bei der Vorhersage

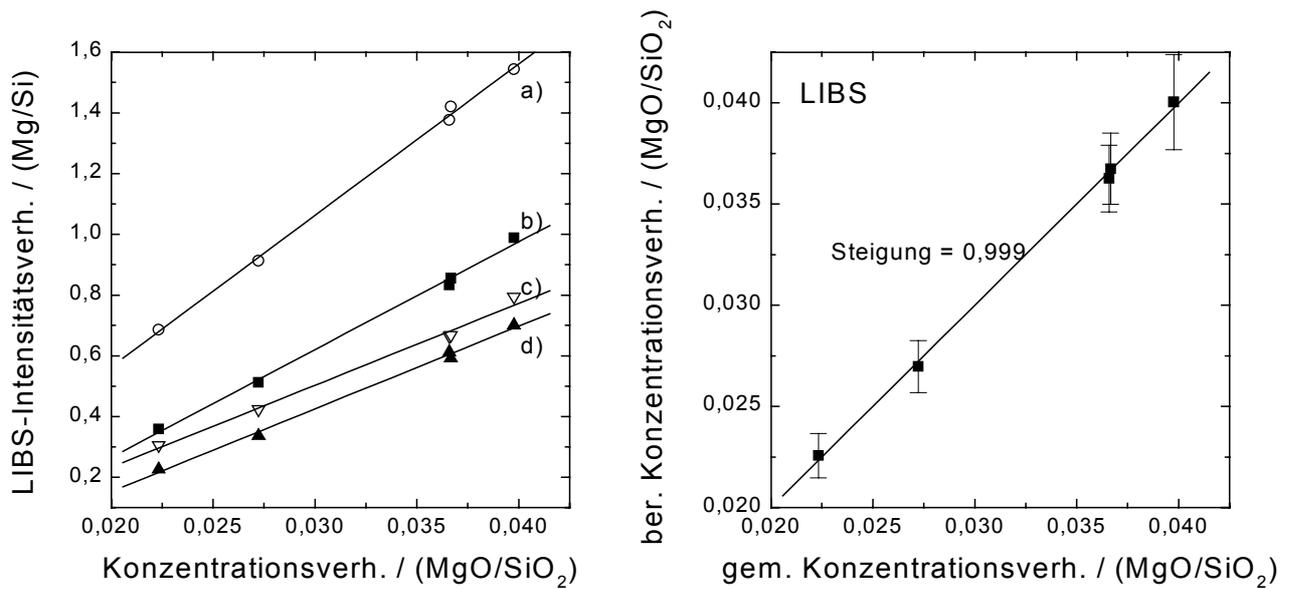


Abb. 5.4: Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse MgO zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik (R = 0,999, n = 4, Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen; a): 383,829 nm; b): 383,230 nm; c): 518,361 nm; d): 517,218 nm)

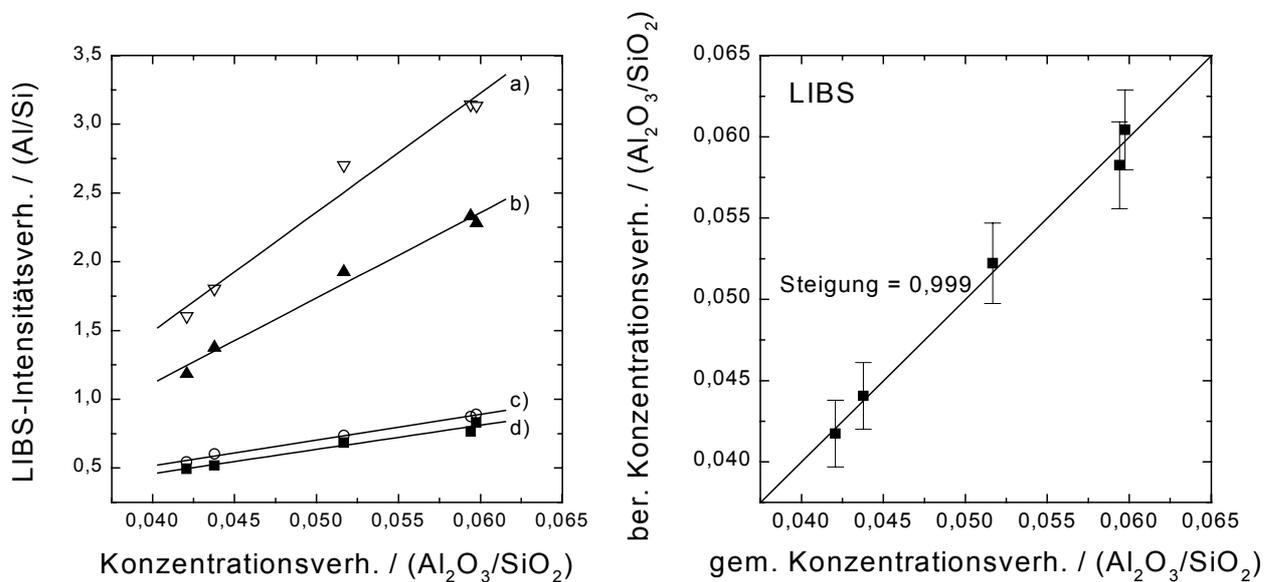


Abb. 5.5: Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse Al₂O₃ zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik (R = 0,980, n = 4, Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen; a): 396,112 nm; b): 394,400 nm; c): 309,271 nm; d): 308,215 nm)

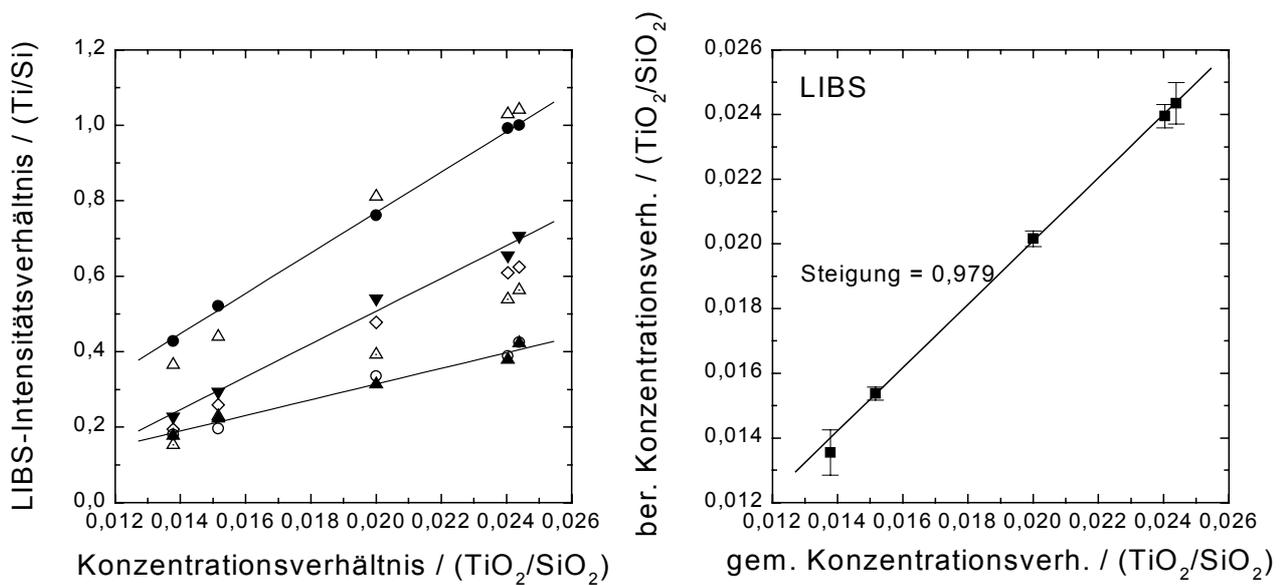


Abb. 5.6: Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse CaO zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik ($R = 0,993$; $n = 11$; Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen)

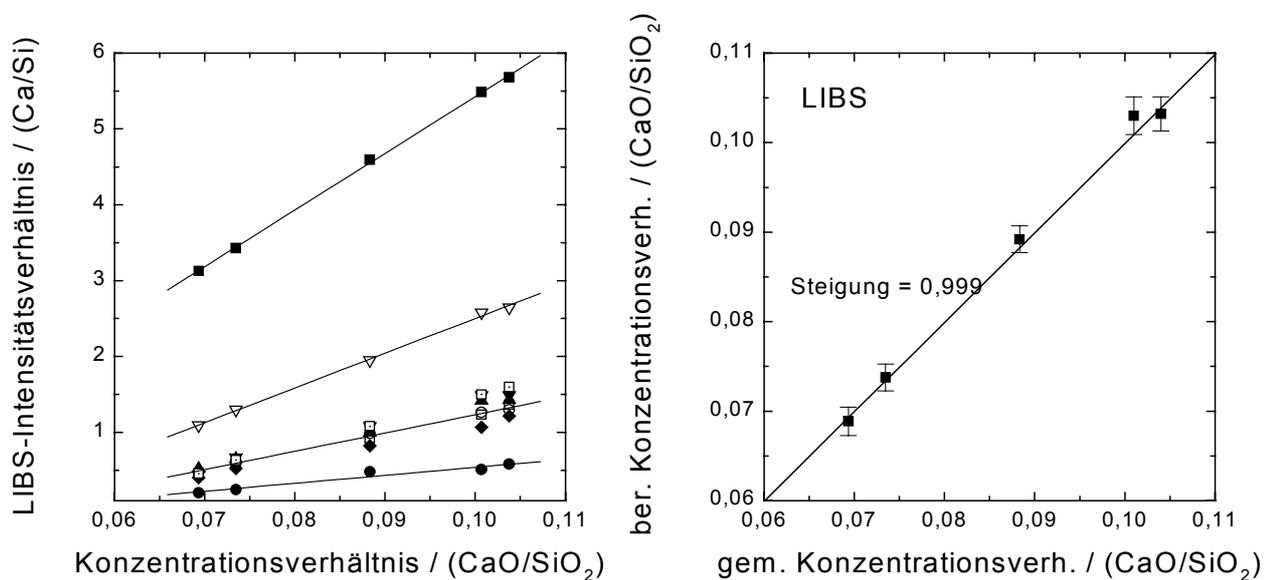


Abb. 5.7: Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse TiO₂ zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik ($R = 0,999$; $n = 7$; Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen)

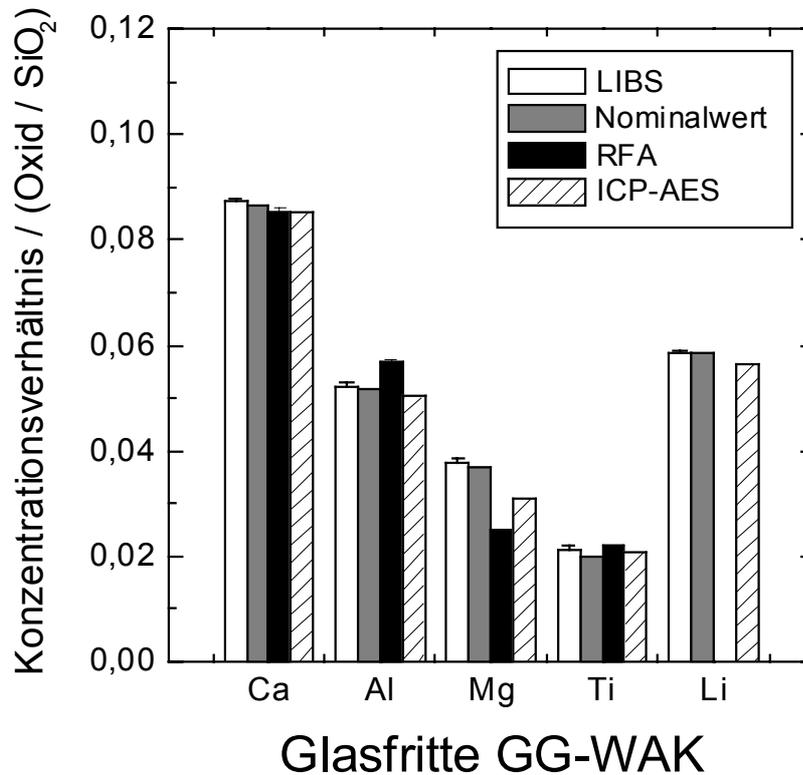


Abb. 5.8: Vergleich der ermittelten Elementzusammensetzung der Glasfritte GG-WAK durch LIBS, RFA und ICP-AES

der Zusammensetzung mit Hilfe von LIBS und PLS liegt bei ca. 5 bis 10 %. In Abb. 5.8 wird ein Diagramm für die durch LIBS bestimmte Zusammensetzung der Glasfritte GG-WAK im Vergleich zu den Referenzwerten durch RFA bzw. ICP-AES dargestellt. Die Meßdaten sind in Tab. A8 im Anhang zusammengestellt. Die Meßwerte mittels LIBS zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Sollzusammensetzung der Glasfritte GG-WAK, den Meßwerten mittels RFA mit einer Ausnahme von Magnesium und ICP-AES. Im Anhang A7 werden die für die multivariate Regression verwendeten Spektrallinien aufgeführt.

5.2 Messungen an Referenz-Simulatgläsern und PVA-Glasprodukten bei 1200°C

Um die Zusammensetzung der bei der PVA-Verglasung anfallenden Glasprodukte mit insgesamt ca. 40 Elementen, insbesondere den Simulaten der Spaltprodukte wie Sr, Nd, Zr, La, Mo und Pd sowie der Korrosionsprodukte Fe, Cr und Ni zu bestimmen, ist eine geeignete Kalibrierung für die entsprechenden Elemente notwendig. Da es sich bei der LIBS um ein relatives und nicht absolutes Meßverfahren handelt, muß eine Kalibrierung mit Proben ähnlicher Zusammensetzung wie der zu analysierenden unbekanntenen Proben vorgenommen werden. Voraussetzung sind stabile Referenzmaterialien, die in der gleichen Weise vorbereitet werden wie die zu analysierenden Proben und den gesamten Konzentrationsbereich, der von Interesse ist, überstreichen. Diese Anforderungen sind mit den Referenz-Simulatgläsern, die mittels RFA bzw. ICP-AES gemessen werden, erfüllt. Deren Zusammensetzung von 27 verschiedenen Elementen in oxidischer Form ist im Anhang A.4 zu sehen. Im folgenden soll damit die LIBS-Anlage kalibriert werden, um auch die Nebenbestandteile mittels LIBS bestimmen zu können.

5.2.1 Elementbestimmung der Hauptbestandteile in Simulatgläsern

Die Messungen an Simulatgläsern werden unter atmosphärischen Meßbedingungen 5-mal mit jeweils 100 Laserpulsen im Laborofen bei 1200 °C durchgeführt. In Abb. 5.9 ist das gesamte Übersichtsspektrum eines PVA-Simulatglases dargestellt. Es enthält insgesamt mehr als 700 Emissionslinien im Bereich von 200 bis 780 nm. Die einzelnen Emissionslinien sind erst nach der Vergrößerung eines Wellenlängenausschnitts eindeutig zu erkennen (cf. das unterste Spektrum in Abb. 5.9). Die Intensitätsauswertung wird mit Hilfe einer kommerziellen Software CARY GRAMS/32 (Version 4.04, Galactic Industries Corporation) automatisiert, wobei ein geringer Auswertungsfehler hauptsächlich durch die Untergrundkorrektur hervorgerufen werden kann. An einigen ausgewählten Stichproben wird überprüft, ob sich die automatische Intensitätsberechnung im Rahmen der Meßgenauigkeit befindet. Der relative Rechnungsfehler zwischen manuell und automatisch ermittelten Intensitätswerten liegt bei 3 bis 5 %. Schließlich identifiziert das eigenes Erkennungsprogramm in Programmiersprache C++ die Vielzahl der Emissionslinien mit entsprechender Zuordnung zu den Elementen. Die absolute Abweichung zwischen gemessenen und in den

Referenzdaten angegebenen Spektralpositionen liegt bei $\pm 0,01$ nm. Damit lassen sich die Einzellinien trotz deren Vielzahl ohne weiteres zuordnen.

In Abb. 5.10 wird als Beispiel der spektroskopische Vergleich zwischen der Glasfritte GG-WAK und einem HAW-Simulatglas in ausgewählten Wellenlängenbereichen dargestellt. Neben der Glasfritte GG-WAK sind auch die in der WAK-HAWC-Simulatlösung enthaltenen Bestandteile eindeutig zu identifizieren und zuzuordnen. Die Spektrallage der Glasfritte ist auch im HAW-Simulatglas ohne Verschiebung der Wellenlänge wieder zu finden. Es entsteht allerdings Linieninterferenzen, in der die daran beteiligten, überlappenden Linien mit Hilfe der Emissionsdatenbasis [Rea80] identifiziert und entfaltet werden können. Zum Beispiel ist eine Linieninterferenz zwischen der Mg-Linie und der Mn-Linie bei 383 nm bzw. zwischen der Ca-Linie und der Cr-Linie bei 429 nm in Abb. 5.10 zu sehen. Aber bei der Spektrenauswertung stehen viele andere isolierte Emissionslinien zur Verfügung. Dies ist ein großer Vorteil der Atomemissionsspektroskopie, der durch den Einsatz des Echelle-Spektrometers in der vorliegenden Arbeit gestärkt wird.

In Abb. 5.11 ist der Vergleich der mittels LIBS bestimmten Konzentrationsverhältnisse in Referenz-Simulatgläsern mit den RFA-Referenzanalysen dargestellt. Für die Bestimmung der Hauptkomponenten in Referenz-Simulatgläsern werden die in Abbn. 5.4 bis 5.7 dargestellten Kalibrierdaten mit Hilfe des multivariaten Kalibrationsmodells PLS eingesetzt. Die Konzentrationsspanne der Hauptkomponenten in Referenz-Simulatgläsern erstreckt sich über einen engen Bereich, so daß sie für die Vorhersage der Elementzusammensetzung unbekannter Proben nicht geeignet ist. Das ist der Grund für den Einsatz der mit verschiedenen Referenz-Borosilikatgläsern erstellten Kalibrierung. Aus einzelnen LIBS-Messungen und Berechnungen mit Hilfe der PLS ergibt sich die mittlere, relative Abweichung der Meßwerte zu 8 % für MgO/SiO_2 , 6 % für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, 4 % für CaO/SiO_2 und 16 % für $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Der direkte Vergleich der Meßergebnisse zwischen LIBS und RFA zeigt, abgesehen von den Unstimmigkeiten einiger Glasproben, eine relative Abweichung unterhalb von 10 %. Die einzelnen Meßwerte von Hauptkomponenten durch LIBS bzw. RFA sind im Anhang A5 zusammengestellt. Trotz der Übertragung der Kalibrierung von dem relativ einfachen Glasfrittensystem auf das komplexe Simulatglassystem kann eine gute Übereinstimmung zwischen LIBS und RFA erzielt werden.

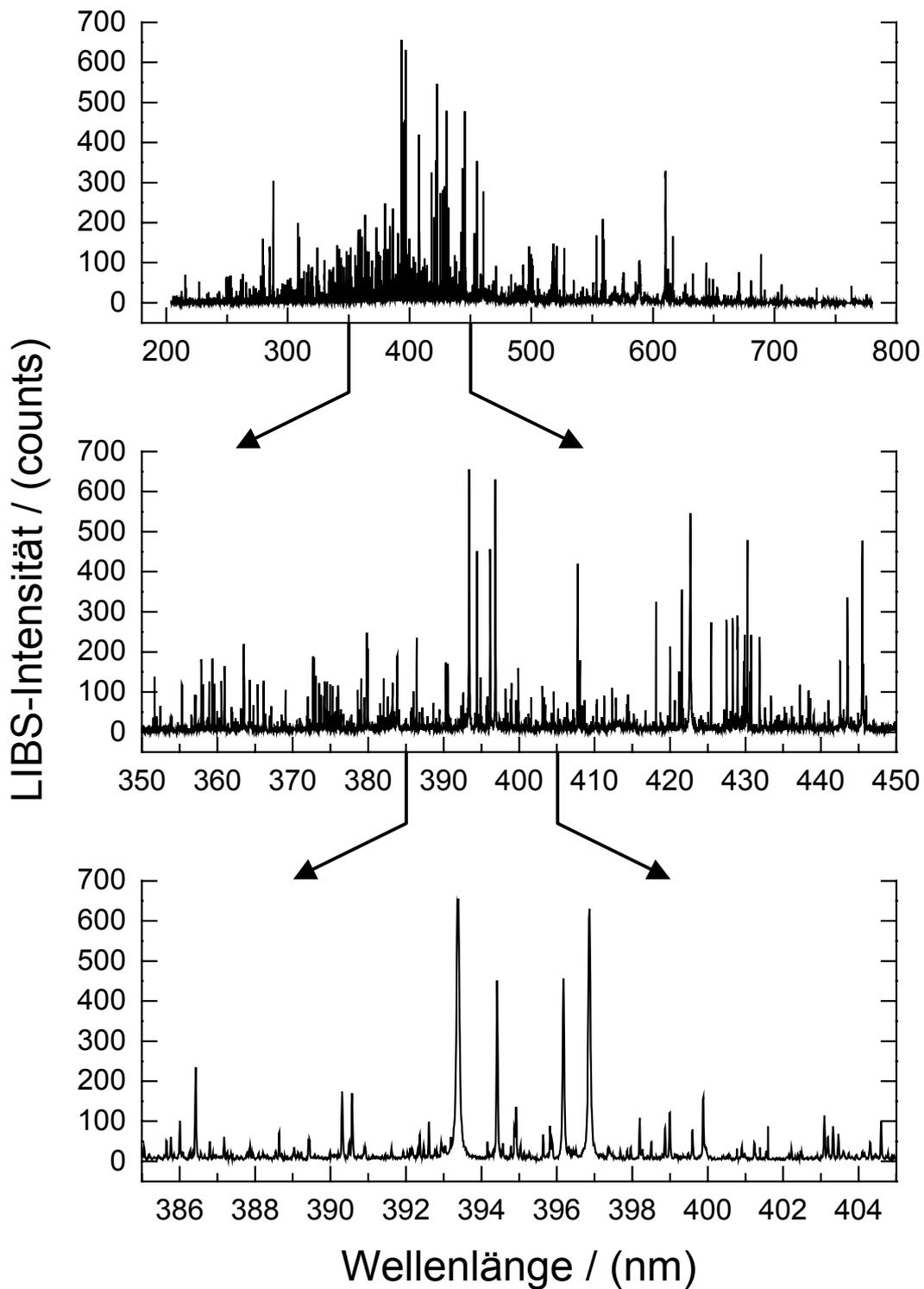


Abb. 5.9: Übersichtsspektrum eines HAW-Simulatglases im Spektralbereich von 200 bis 780 nm mit dem Echelle-Spektrometer (bestehend aus mehr als 700 Emissionslinien)

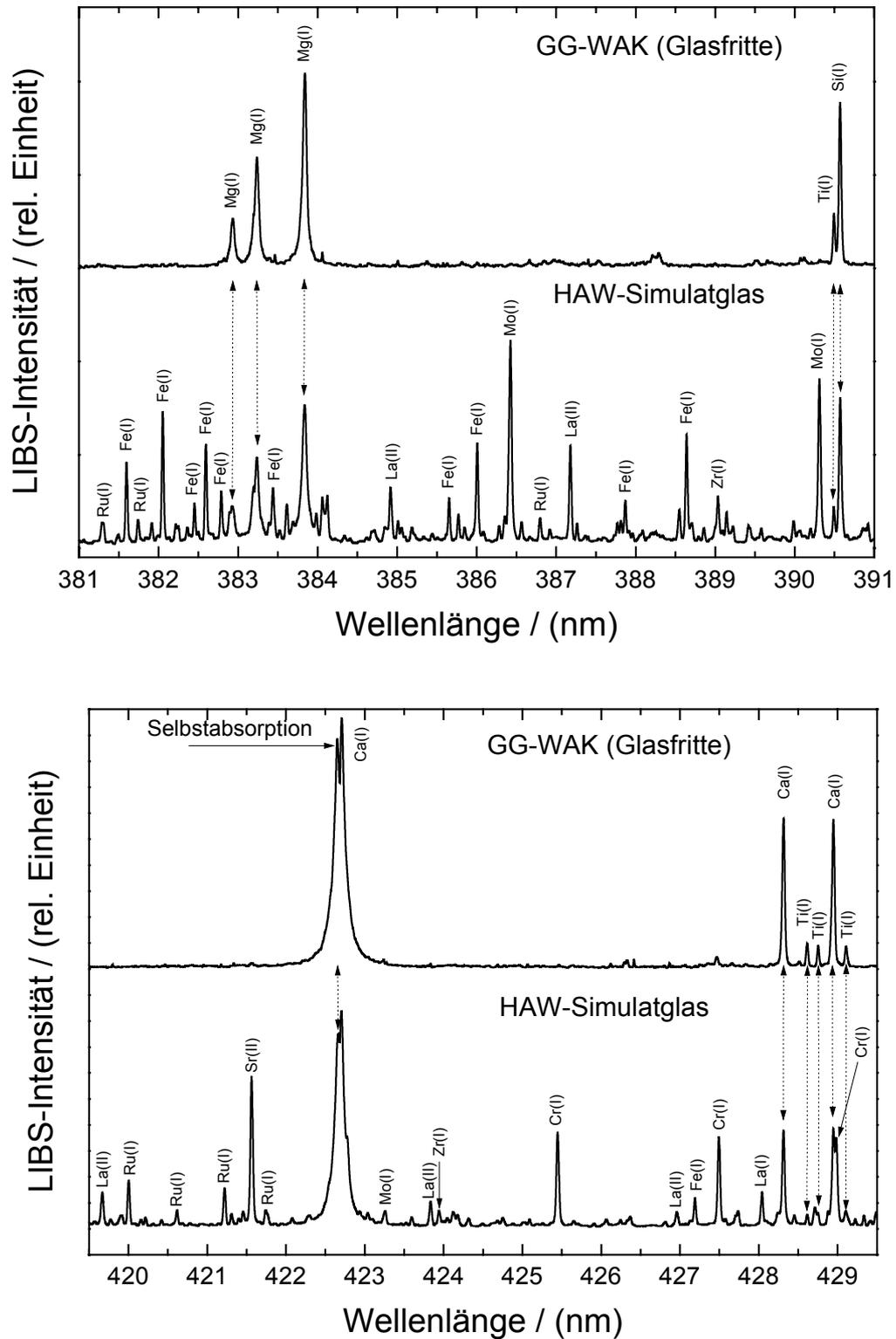


Abb. 5.10: Vergleich zwischen der Glasfritte GG-WAK und einem HAW-Simulatglas in linearer Skalierung aus zwei ausgewählten Wellenlängenbereichen

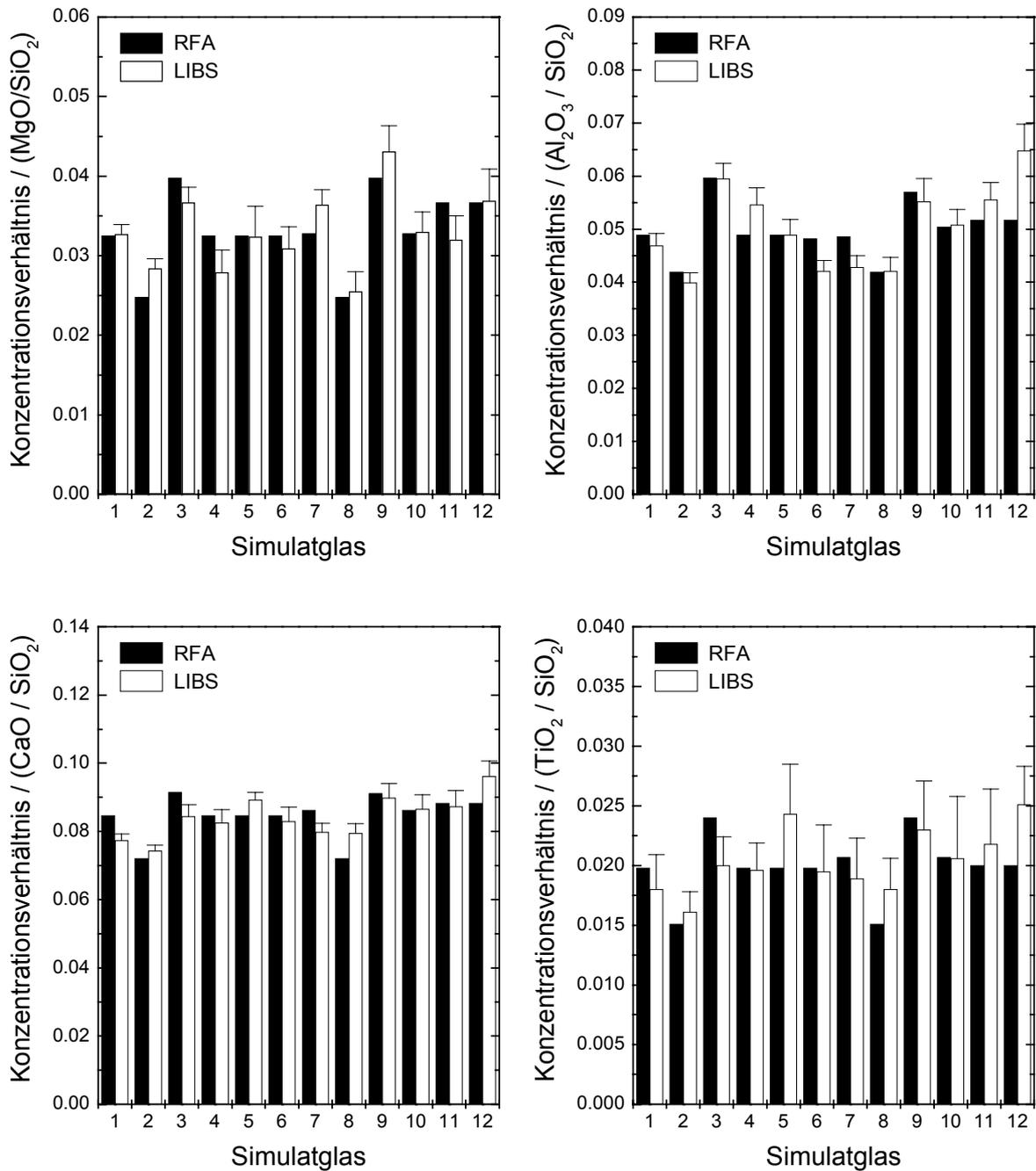


Abb. 5.11: Vergleich der mittels LIBS und PLS bestimmten Konzentrationsverhältnisse mit den RFA-Referenzanalysen der für die RFA-Kalibrierung hergestellten Referenz-Simulatgläser

5.2.2 Kalibrierung für die Bestimmung der Nebenbestandteile

Für den Einsatz der LIBS zur Bestimmung der Nebenbestandteile in Glasprodukten aus der PVA-Anlage wird eine Kalibrierung mit den Referenz-Simulatgläsern ähnlicher Zusammensetzung vorgenommen. In Abbn. 5.12 bis 5.16 sind Beispiele der Kalibrierkurven für Sr, Fe, La, Nd und Zr mittels univariater Kalibrationsregression dargestellt. Aus den Untersuchungen ergibt sich eine erwartete lineare Beziehung zwischen dem Intensitätsverhältnis und dem Konzentrationsverhältnis. Die Kalibrierkurven erstrecken sich über einen breiten Konzentrationsbereich. Die jeweilige Elementzusammensetzung bei der Verglasung von WAK-HAWC-Simulatlösung sind in Abb. 5.10 mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet. Die für die Kalibrierung verwendeten Konzentrationen werden durch RFA ermittelt (s. Tab A5 im Anhang).

Bei der univariaten Regression beeinflusst die Linienauswahl den Korrelationskoeffizienten, welcher durch die Berücksichtigung von mehreren Emissionslinien eines Elements mit Hilfe des multivariaten Kalibrationsmodells PLS verbessert werden kann. Eine ungünstige Auswahl der auszuwertenden Linien bringt eine relativ geringe Korrelation. Am Beispiel von Zr in Abb. 5.16 ist die weitere Verbesserung der Korrelation durch den Einsatz der PLS-Regression im Gegensatz zu univariater Regression am deutlichsten zu erkennen. Für die multivariate Kalibrationsregression werden 4 Emissionslinien von Zr genutzt. Die Anzahl der signifikanten latenten Variablen wird durch eine Kreuzvalidierung ermittelt. Aufgrund der Kollinearität der Eingabematrix und der linearen Relation der Konzentrationsmatrix bildet die erste latente Variable der PLS mehr als 93 % der Varianz richtig ab, die weiteren Variablen bringen daher nur noch eine geringfügige Verbesserung des Vorhersagefehlers. Insgesamt wird die Genauigkeit und Präzision bei der Vorhersage der Elementzusammensetzung durch die Anwendung der PLS-Regression erhöht. Neben diesem Aspekt werden nicht unbedingt die intensiven Emissionslinien eines Elements für dessen Auswertung eingesetzt, da bei solchen die Interferenz oder Selbstabsorption aufgrund vergleichsweise hoher Elementkonzentration oder aufgrund spektroskopischer Eigenschaften wie starker Oszillatorstärke mit hoher Übergangswahrscheinlichkeit vorliegen könnte. Am Beispiel von Sr zeigt sich, daß dessen intensivste Emissionslinie bei 460,733 nm durch andere Linien überdeckt ist. Deshalb werden trotz der Einbußen der Intensität andere Strontiumlinien zur Auswertung gewählt.

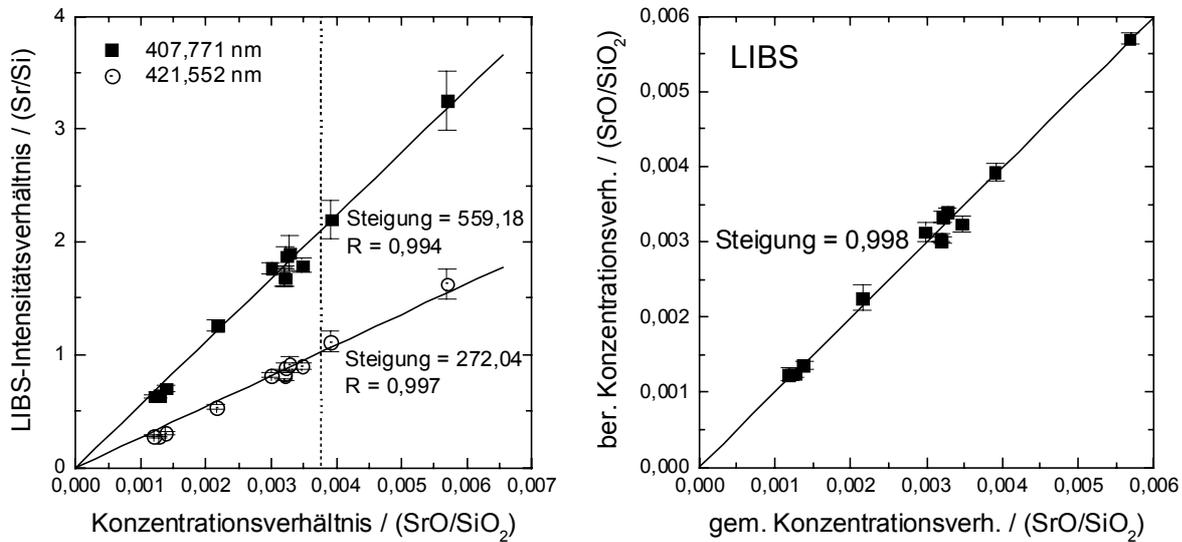


Abb. 5.12: Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse SrO zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik (R = 0,995, n = 2, Mittelwerte aus jeweils 10 Messungen, gestrichelte Linie für den Sollwert)

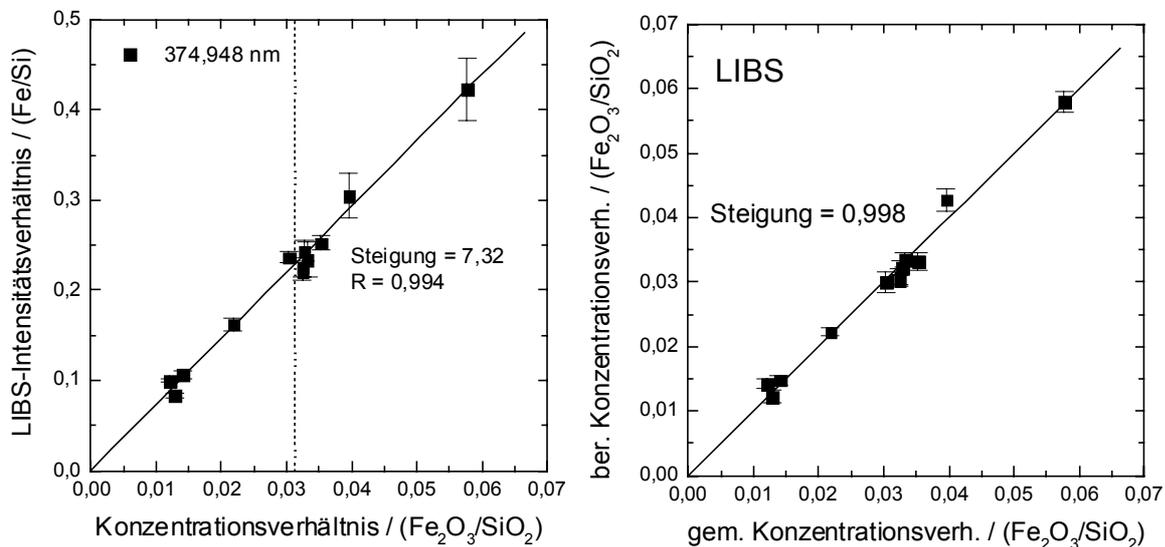


Abb. 5.13: Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse Fe₂O₃ zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik (R = 0,992, n = 4, Mittelwerte aus jeweils 10 Messungen, gestrichelte Linie für den Sollwert)

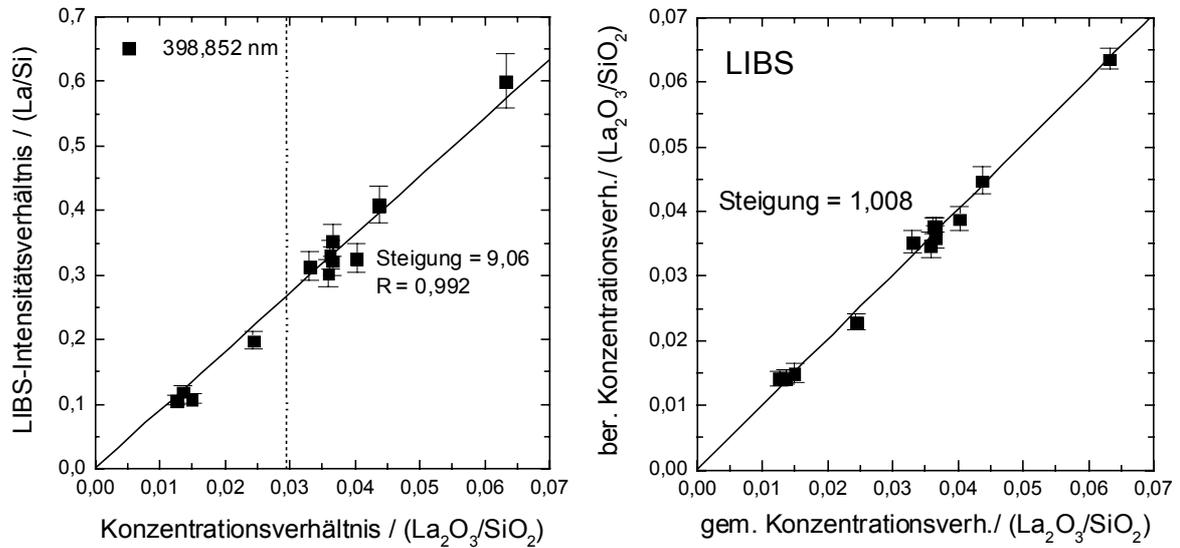


Abb. 5.14: Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse La₂O₃ zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik (R = 0,996; n = 5; Mittelwerte aus jeweils 10 Messungen, gestrichelte Linie für den Sollwert)

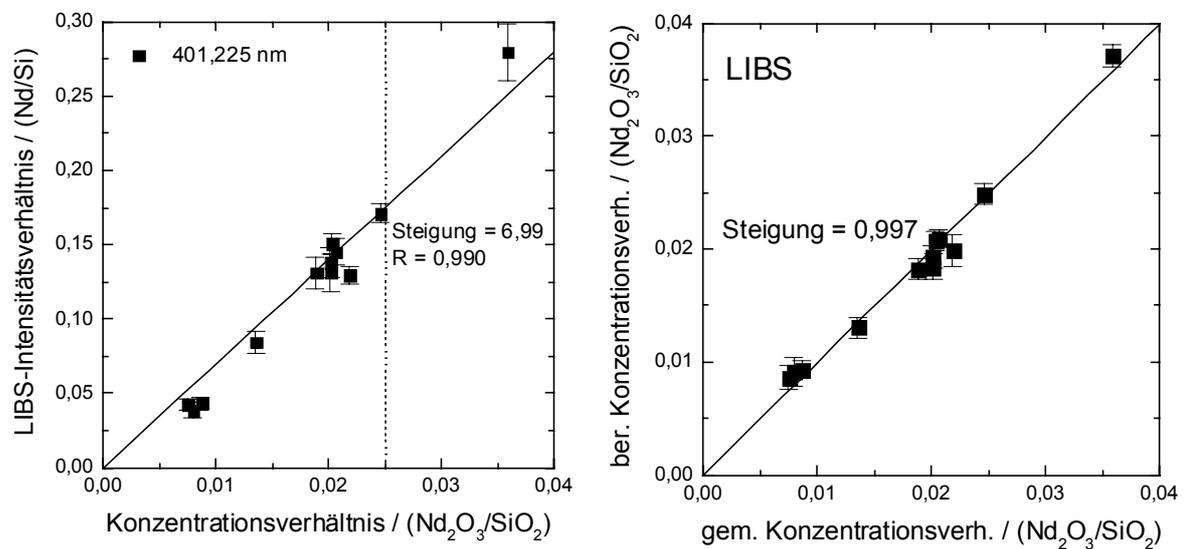


Abb. 5.15: Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse Nd₂O₃ zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik (R = 0,991; n = 3; Mittelwerte aus jeweils 10 Messungen, gestrichelte Linie für den Sollwert)

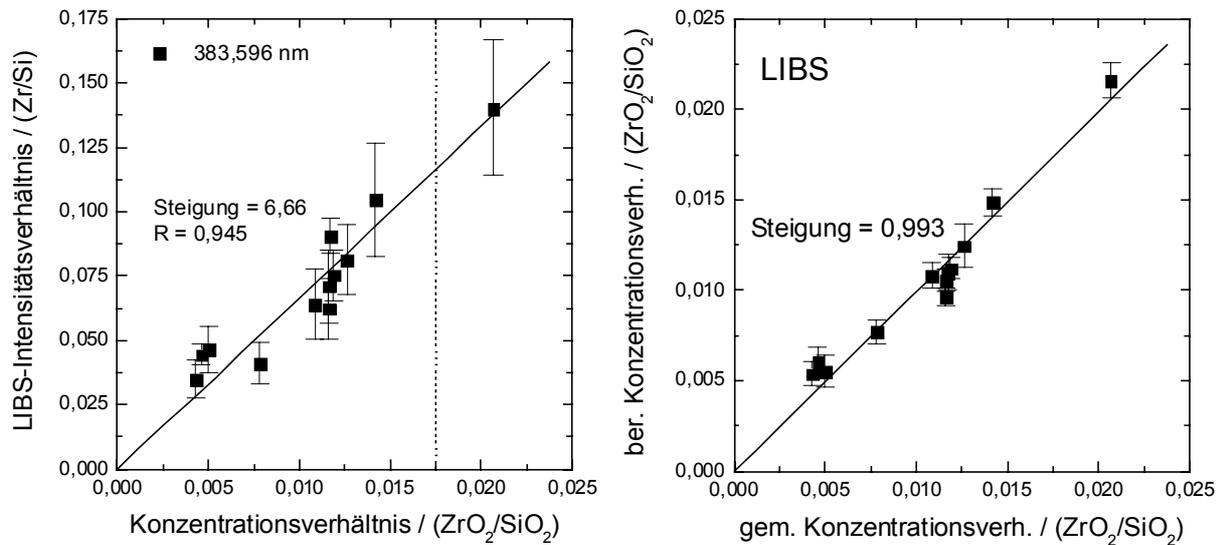


Abb. 5.16: Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse ZrO₂ zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik (R = 0,977, n = 4, Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen, gestrichelte Linie für den Sollwert)

5.2.3 Bestimmung der Spalt- und Korrosionsprodukte

Während des Probelaufes der Verglasung von der WAK-HAWC-Simulatlösung werden die Glasproben in regelmäßigen Intervallen vom Ofenauslauf als geschmolzene Gläser entnommen. Der Elementgehalt an Glasprodukten wird von der Analytikgruppe des INE mittels ICP-AES bzw. RFA analysiert. Die 5 Stichproben, welche mit LIBS untersucht werden, stammen aus dem vierten Probelauf der Verglasung. Um die zuverlässige Aussage über die Zusammensetzung der Glasprodukte zu treffen, werden die Glasprodukte nochmals fein gemahlen und mit der LIBS im Laborschmelzofen bei 1200 °C gemessen. Als Leitelemente, die sich in der Glasschmelze homogen verteilen und deren Elementzusammensetzung repräsentieren, werden die Hauptelemente der Glasfritte und die Spaltproduktelemente sowie Korrosionselemente wie Mg, Al, Ca, Ti, Sr, Fe, Nd, La, Zr, Mo, Pd, Ru, Cr, Ni und Ba untersucht. Dabei werden 2 bis 11 intensive Emissionslinien für die Spektrenauswertung berücksichtigt. Eine Ausnahme bildet Pd, welches eine vollständig isolierte Linie im Rahmen der Meßbedingungen zeigt.

Die Hauptelemente in Glasprodukten werden nach den in Abb. 5.4 bis 5.7 dargestellten Kalibrierkurven mittels LIBS und PLS bestimmt. Die Meßergebnisse sind im Vergleich der mit LIBS bestimmten Konzentrationsverhältnisse mit der Referenzanalyse von RFA in Abb. 5.17 illustriert. Die Abweichung der einzelnen Meßwerte durch jeweilige Analysenmethode liegt unterhalb von 6,6 %. Dies deutet an, daß die Hauptkomponenten in Glasprodukten qualitativ homogen verteilt sind. Der direkte Vergleich beider Meßergebnisse zeigt eine vergleichsweise relativ hohe Abweichung zwischen 11 % und 16 %. Bei der Betrachtung der Meßabweichung zwischen beiden Methoden muß berücksichtigt werden, daß das Meßergebnis als ein Verhältnis von Element zu Element ermittelt wird. In Tab. A9 des Anhangs sind beide Meßwerte als Konzentrationsverhältnis angegeben.

Der Elementanteil an Spaltprodukten und Korrosionsprodukten im Vergleich zwischen LIBS und RFA ist im Anhang A10 zusammengestellt. Einige wichtige Beispiele davon werden in Abb. 5.18 und 5.19 dargestellt. Werden die jeweiligen Mittelwerte über die Stichproben in Betracht gezogen und verglichen, stimmen die Meßergebnisse zwischen beiden Analysenmethoden sehr gut überein.

Von den untersuchten Elementen zeigen die Bestandteile der Glasfritte, Mg, Ca, Al und Ti, sowie Sr, Fe, Nd und La gleiche Konzentrationen in den fünf Glasproduktproben. Für diese Elemente kann daher von einer reproduzierbaren, homogenen Verteilung im Glasprodukt ausgegangen werden.

Es ist aber aus Abb. 5.19 und Tab. A.10 zu ersehen, daß Ru und Pd eine ungleichmäßige Verteilung in den untersuchten Glasprodukten aufweisen. Die Charakteristik der Elemente der Platinmetallgruppe verhält sich bis in die Einzelheiten gleich. Der Grund dafür ist, daß in der Glasschmelze RuO₂ und PdO in der ungelösten Form als Partikel vorliegen [Kra91, Luc96]. Die HAWC-Glasprodukte zeigen zwei unterschiedliche Typen von Ausscheidungen dieser Elemente [Kra91]: sphärische Partikel von PdRh_xTe_y und lange, nadelförmige RuO₂-Partikel. Die inhomogene Verteilung dieser Ausscheidungen im Glas führt zu unterschiedlichen Gehalten an RuO₂ und PdO in den Einzelproben.

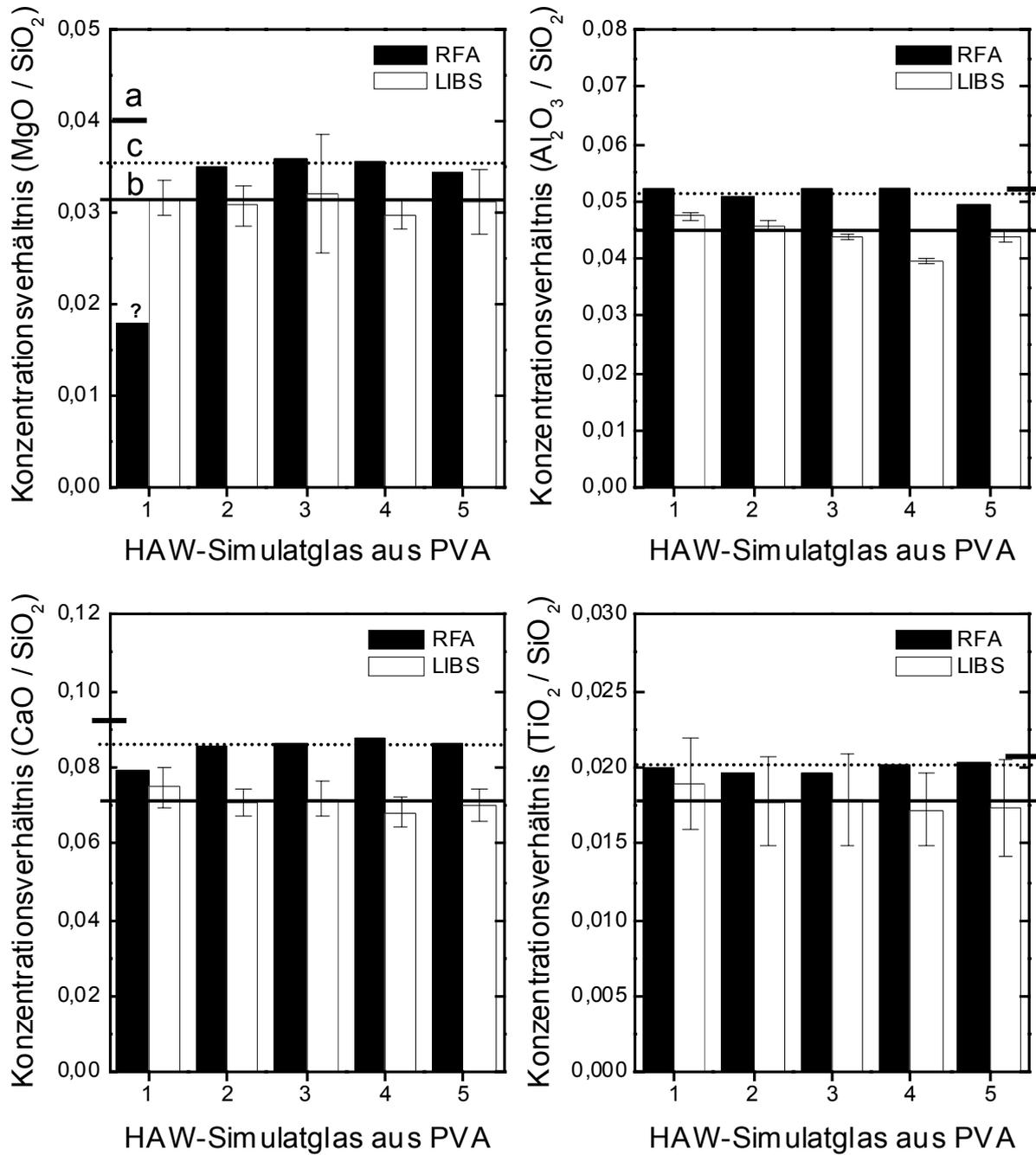


Abb. 5.17: Vergleich der mit LIBS und PLS bestimmten Konzentrationsverhältnisse von MgO, Al₂O₃, CaO und TiO₂ mit der Referenzanalyse von RFA für die PVA-Glasprodukte (a: hypothetischer Sollwert bei homogener Verteilung, b: Mittelwert durch LIBS und c: Mittelwert durch RFA)

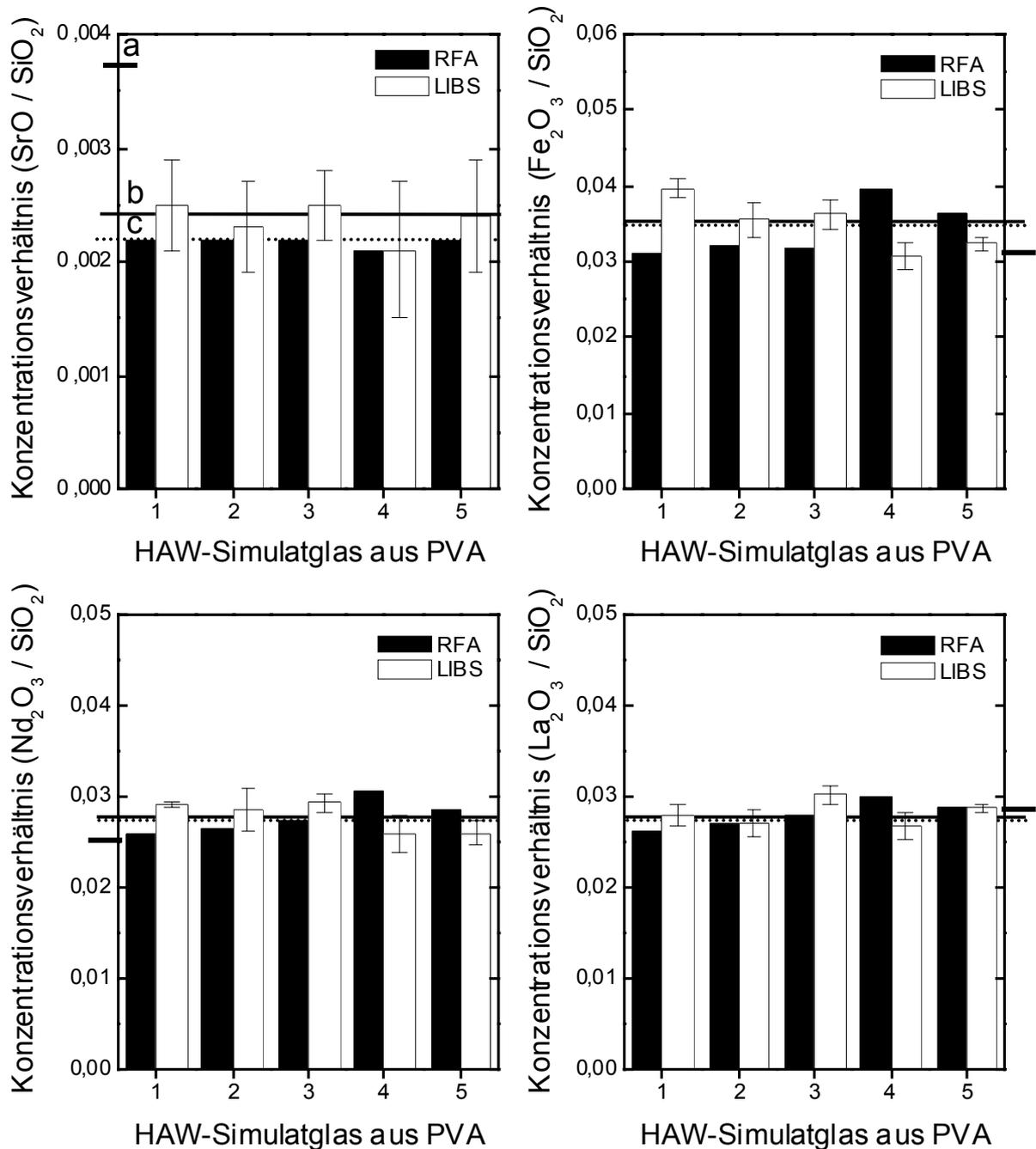


Abb. 5.18: Vergleich der mit LIBS und PLS bestimmten Konzentrationsverhältnisse von SrO, Fe₂O₃, Nd₂O₃ und La₂O₃ mit der Referenzanalyse von RFA für die PVA-Glasprodukte (a: hypothetischer Sollwert bei homogener Verteilung, b: Mittelwert durch LIBS und c: Mittelwert durch RFA)

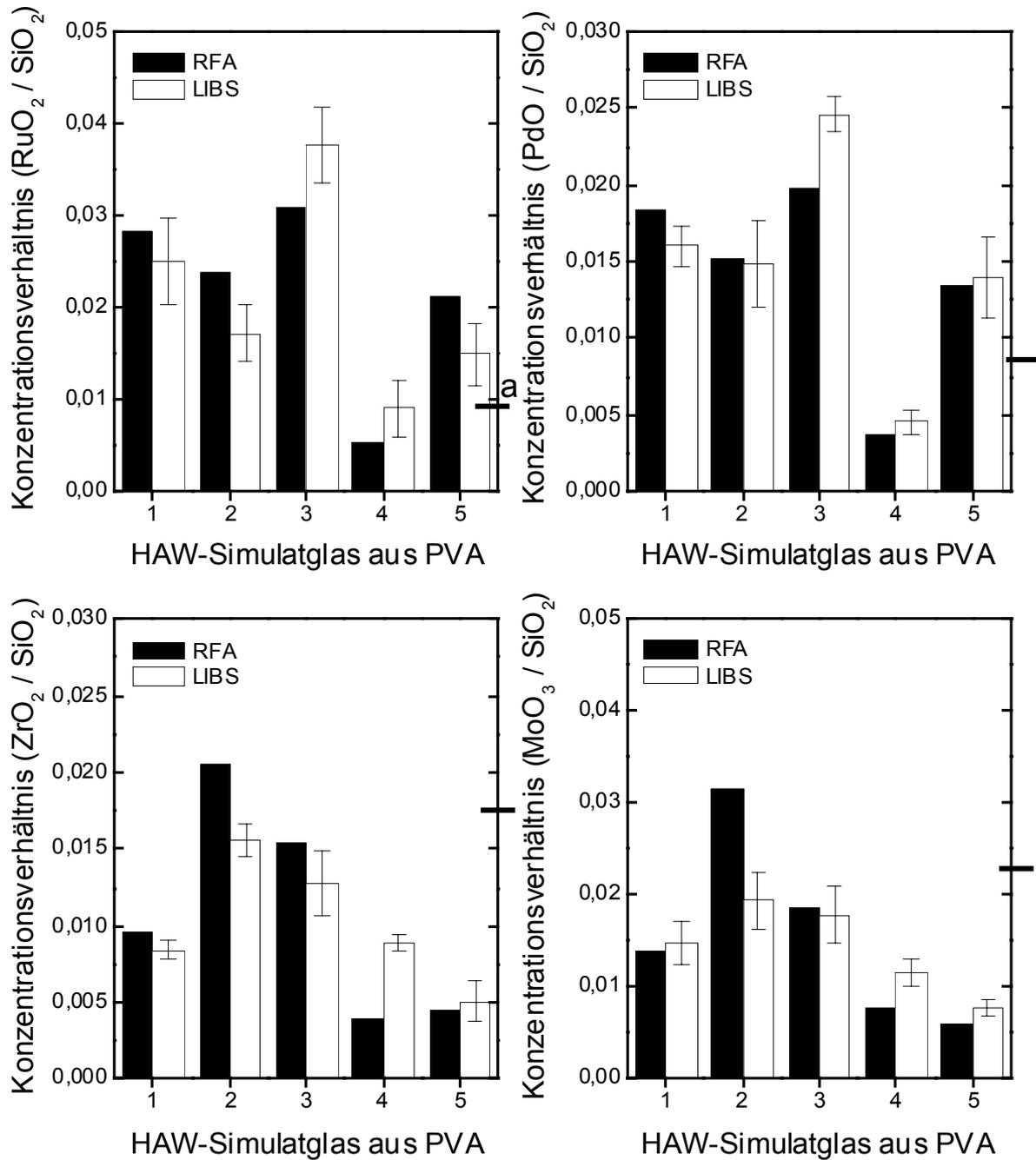


Abb. 5.19: Vergleich der mit LIBS und PLS bestimmten Konzentrationsverhältnisse von RuO₂, PdO, ZrO₂ und MoO₃ mit der Referenzanalyse von RFA für die PVA-Glasprodukte (a: hypothetischer Sollwert bei homogener Verteilung)

Die Elemente Zr und Mo, welche mit 97 % bzw. 60 % im HAWC-Simulat in ungelöster Form vorliegen [Vek99], zeigen einander ähnliche Charakteristik. Ihre mit LIBS bzw. RFA bestimmte Elementverteilung in den Glasproben zeigt das gleiche Muster (s. Tab. A10), so daß sie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zusammen auftreten. Allerdings ist die mineralogische Form, mit der sie in der Glasmatrix inhomogen verteilt vorliegen, nicht bekannt. Es ist auch nicht klar, ob die im HAWC primär vorliegenden ungelösten Bestandteile beim Verglasungsprozeß erhalten bleiben oder Sekundärphasen gebildet werden. Diese Frage ist wichtig in Bezug auf das Verhalten von Pu, das im HAWC-Simulat nicht repräsentiert ist. Im HAWC liegt Pu in der sechswertigen Stufe als Nitrat gelöst vor. Beim Verglasungsprozeß kann es aber in die vierwertige Stufe übergehen und möglicherweise zusammen mit Zr/Mo in der Glasmatrix inhomogen verteilt vorliegen. Für die dreiwertigen Actinoiden, wie Am, hingegen ist eine homogene Verteilung in der Glasmatrix zu erwarten, wie sie für die chemisch homologen Lanthanoiden Ln und Nd gefunden werden.

5.3 **Schlußfolgerung**

Die bisher durchgeführten Messungen zeigen, daß die LIBS mit dem hier verwendeten Echelle-Spektrometer sehr gut geeignet ist, die an eine on-line Methode zur Elementanalytik für die Qualitätssicherung des hochradioaktiven Glasproduktes bzw. gegebenenfalls auch der Prozesskontrolle des Verglasungsprozesses gestellten Anforderungen zu erfüllen. Es zeigt sich, daß die Methode auch bei den hohen Temperaturen der Glasschmelze von 1200 °C anwendbar ist. Matrixeffekte, die zu einer Beeinflussung der Nachweisempfindlichkeit für einzelne Elemente durch die andere Komponenten der Matrix führen können, werden in der Glasmatrix nicht beobachtet. Mit dieser Methode kann simultan eine Multielementanalytik in einer komplexen Probematrix, wie der HAWC-Glasschmelze, ohne aufwendige Probenvorbereitung durchgeführt werden. Allerdings ist z.Z. aufgrund der eingeschränkten Reproduzierbarkeit der Methode nur eine Relativmessung bezogen auf einen internen Standard, in dieser Arbeit die Glashauptkomponente Si, möglich. Nebenbestandteile der Glasfritte sowie ausgewählte Simulate der HAWC-Elemente lassen sich bei Konzentrationen unterhalb von 1 Gew.-% erfassen. Die verwendete multivariate Kalibrationsmethode erweist sich in Verbindung mit der eingesetzten, z.T selbstentwickelten Software zur Spektrenanalyse als geeignetes Werkzeug, die aus den anfallenden umfangreichen Daten sehr schnell zuverlässige analytische Daten zu gewinnen.

Für die zukünftige Anwendung der LIBS zur on-line Elementanalytik in einer aktiven Anlage ist eine Reihe weiterer technischer und wissenschaftlicher Probleme zu lösen. Zum einen muß die Auswahl der Leitelemente für die Spaltprodukte Actinoiden und Aktivierungsprodukte in Hinblick auf die Nachweisempfindlichkeit neu erfolgen. Für diese Elemente sind Nachweisgrenzen zu bestimmen. Die technische Umsetzung der LIBS für die on-line Analytik unter den Fernhantierungsbedingungen in der heißen Zelle einer aktiven Verglasungsanlage erscheint als realisierbar. Dazu sind Fragen der Einkopplung des Laserstrahls in die Zelle, sowie der Detektion des emittierten Lichtes aus der Zelle, etwa mit Hilfe eines Teleskopes, zu klären.

6 Anwendungen der LIBS auf ionisch und kolloidal gelöste Metalle in wäßriger Lösung

Im Rahmen der Arbeit werden die Anwendungsmöglichkeiten der LIBS für die Detektion von Metallionen und kolloidalen Suspensionen in Lösung geprüft. Die Untersuchungen werden für $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ und $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ sowie eine Suspension von $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Partikeln in wäßriger Lösung durchgeführt.

6.1 Charakterisierung des Meßsystems

Bei den Untersuchungen in wäßriger Lösung wird der in Abb. 3.3 gezeigte LIBS-Aufbau mit dem Czerny-Turner-Spektrometer genutzt. Zunächst wird das System für die Messung in Lösungen charakterisiert und anhand der relevanten Einflußparameter optimiert. Im Hinblick auf das bessere Signal/Rausch-Verhältnis (S/R-Verhältnis) wird der Einfluß von Verzögerungszeit, Laserwellenlänge und Linsenbrennweite untersucht. Für diese Untersuchungen wird eine Lösung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ mit der relativ hohen Konzentration von $7,3 \times 10^{-3}$ mol/L (1000 ppm) in 5%-iger Salpetersäure (0,7 M HNO_3) eingesetzt.

Für die Verbesserung der Meßempfindlichkeit ist es vorteilhaft, wenn im untersuchten Spektralbereich eine simultane Detektion von intensiven Emissionslinien ermöglicht ist. Ausgewählt wird der Meßbereich von 275 bis 525 nm, in dem die Elemente wie Ca, Ba und Pb sowie Eu große Übergangswahrscheinlichkeiten und entsprechend hohe Emissionsintensitäten aufweisen.

6.1.1 Wasserspektrum im untersuchten Spektralbereich

Um den störenden Einfluß von Interferenzen der charakteristischen Emissionslinien der Metallionen mit Emissionsbanden des wäßrigen Mediums auszuschließen, wurde zunächst das LIBS-Spektrum in ultrareinem Wasser aufgenommen. Abb. 6.1 zeigt das gemessene LIBS-Spektrum von Milli-Q-Wasser (Millipore) bei der Laserpulsenergie von 5 mJ und einer Verzögerungszeit von 100 ns. Bei 308 nm findet sich eine intensive breite Emissionsbande, die der gut bekannten Molekülbande von OH bei 306,4 nm (4,05 eV) zuzuord-

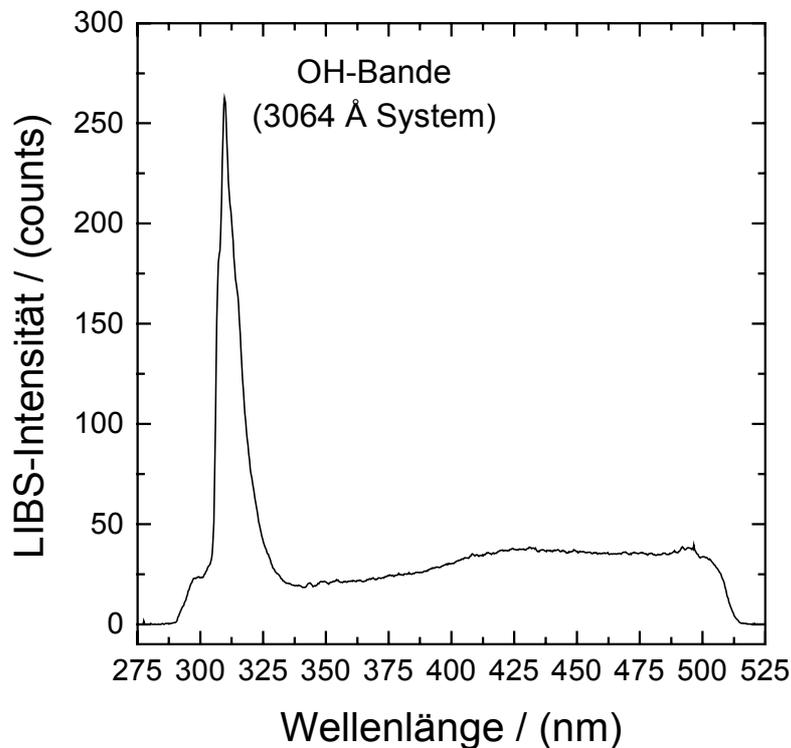


Abb. 6.1: LIBS-Spektrum von ultrareinem Wasser (Milli-Q-Wasser)

nen ist. Deren Entstehung ist auf den elektronischen Übergang von OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) zurückzuführen [Pea63].

Aus den Experimenten läßt sich folgern, daß das Wasserspektrum weder Interferenzen noch Überlappungen mit den anhand der Datenbasis ausgewählten Emissionslinien von Ba, Ca und Pb sowie Eu aufweist und nur zum Untergrundsignal über den gesamten Untersuchungsbereich beiträgt.

6.1.2 Zeitabhängigkeit der Plasmaemission in wässriger Lösung

Um die Relaxation der Plasmaemission zu bestimmen, werden Emissionsspektren von Ba mit einer Konzentration von $7,3 \times 10^{-3}$ mol/L bei verschiedenen Verzögerungszeiten t_d gemessen. Zur Diskriminierung des unspezifischen Untergrundkontinuums gegenüber den diskreten Spektrallinien ist die zeitliche Verzögerung des Meßfensters gegenüber dem La-

serpuls von Vorteil, wie in Kap. 4 beschrieben. Mit der Zeitauflösung kann man eine optimale zeitliche Meßbedingung für die Atomemission aus dem Plasma bestimmen. Als Integrationszeit (Meßfensterbreite) wird wie bei der LIBS an Glas eine Zeit von 1 μ s eingestellt. Die Emissionspektren werden über 1000 Laserpulse mit 5 mJ/Puls gemittelt und die Messung wird zur Verbesserung der Statistik dreimal wiederholt.

In Abb. 6.2a) ist das LIBS-Spektrum von Ba im Spektralbereich von 275 bis 525 nm bei einer Verzögerungszeit von 100 ns dargestellt. Neben der erwarteten OH-Molekülbande bei 306,4 nm sind in Übereinstimmung mit der Datenbank [Rea80] zwei intensive Linien von Ba(II) bei 455,40 bzw. 493,40 nm zu beobachten. Exemplarisch sind in Abb. 6.2b) einige ausgewählte Spektren von Ba in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit gezeigt. Zum Zeitpunkt von 50 ns nach dem Laserpuls ist ein hoher Untergrund durch Bremsstrahlung und Rekombination erkennbar, der bereits bei 100 ns auf ca. 10 % der Intensität bei 50 ns abgeklungen ist. Eine weitere Zunahme der Verzögerungszeit führt sowohl zur Abnahme des Untergrundsignals als auch zur Abschwächung der LIBS-Intensität von Ba(II).

In Abb. 6.2c) wird die zeitliche Änderung der LIBS-Intensität und des Untergrundsignals dargestellt. Die unspezifische Untergrundstrahlung ist viel schneller als die charakteristische Emissionslinie von Ba(II) abgeklungen. Somit läßt sich unter Diskriminierung des Untergrundsignals das optimale Signal/Untergrund-Verhältnis bei einer Verzögerungszeit von 100 ns nach dem Laserpuls bestimmen. Abb. 6.2d) zeigt die Abnahme der Linienbreite von Ba(II), die auf rasche Abkühlung des Plasmas zurückzuführen ist.

Für die Verbesserung der Empfindlichkeit (Nachweisgrenze) ist das Signal/Rausch-Verhältnis von entscheidender Bedeutung. Hierfür wird das Verhältnis von der Nettopeakhöhe von Ba(II)_{455,40 nm} zum Rauschsignal in Betracht gezogen. Das Rauschsignal wird im Spektralbereich von 424,3 bis 429,9 nm, wo keine diskreten Spektrallinien vorhanden sind, als Standardabweichung der untergrundkorrigierten Peakamplitude ermittelt. Das Resultat des S/R-Verhältnisses bei verschiedenen Verzögerungszeiten ist in Abb. 6.3 zu sehen. Hiernach wird eine optimale Meßbedingung bei 100 ns erzielt. Demzufolge wird für weitere LIBS-Messungen in Lösung diese Verzögerungszeit gewählt.

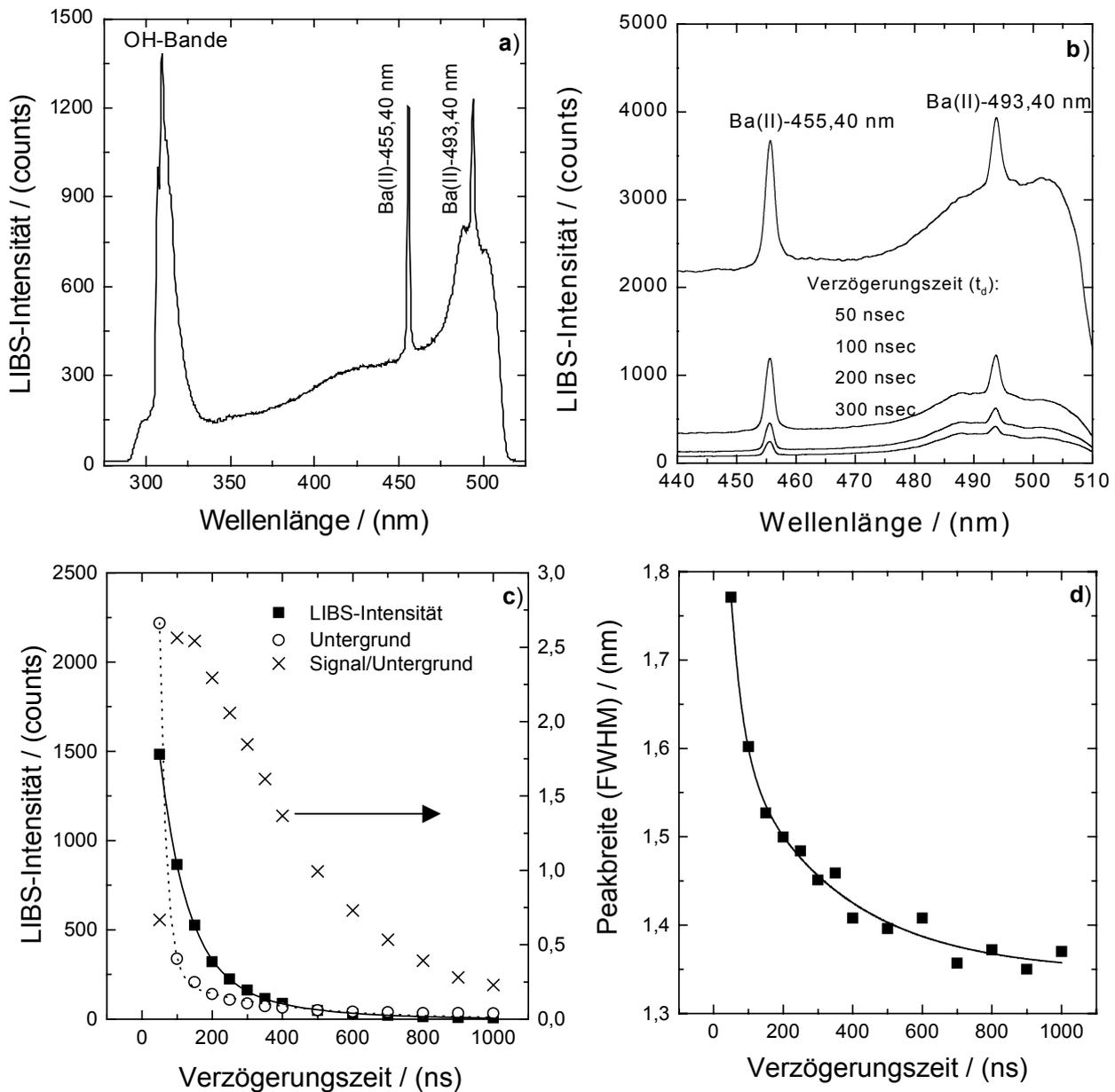


Abb. 6.2: a) Das LIBS-Spektrum von Ba mit einer Konzentration von $7,3 \times 10^{-3}$ mol/L in 0,7 M HNO_3 , b) LIBS-Spektren in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit, c) LIBS-Intensität, Untergrundsignal und das Signal/Untergrund-Verhältnis (S/U-Verhältnis) und d) Halbwertsbreite der Spektrallinie von Ba(II) bei 455,40 nm bei verschiedenen Verzögerungszeiten

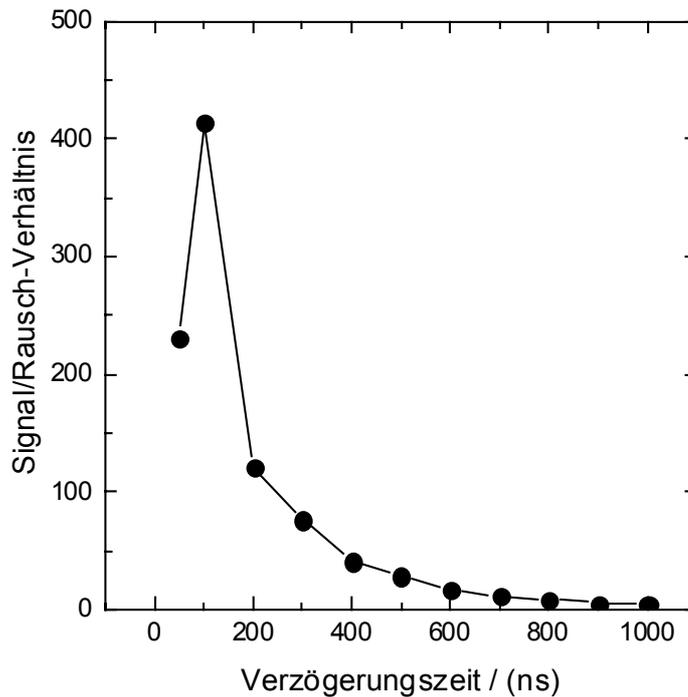


Abb. 6.3: Signal/Rausch-Verhältnis für $\text{Ba(II)}_{455,40 \text{ nm}}$ bei verschiedenen Verzögerungszeiten. Das Rauschsignal wird als Standardabweichung der Peakamplitude im Spektralbereich von 424,3 bis 429,9 nm ermittelt.

6.1.3 Einflußparameter auf die Plasmaemission

Die Auswahl der Laserwellenlänge und der Linse mit verschiedenen Brennweiten soll im Zusammenhang mit der verwendeten Quarzküvette, die die Lösungsprobe enthält, untersucht werden. Hierbei wird die Laserwellenlänge von 532 nm verwendet. In Abb. 6.4 ist die LIBS-Intensität bzw. das S/R-Verhältnis von $\text{Ba(II)}_{455,40 \text{ nm}}$ in Abhängigkeit von der Pulsenergie dargestellt. Ausgewählt wird die Laserwellenlänge hauptsächlich im Hinblick auf die Durchlässigkeit der Quarzküvette für das Laserlicht, weil die Erhöhung der Pulsenergie zur Zunahme der Emissionsintensität führt. Aber eine weitere Erhöhung der Pulsenergie von 532 nm-Laserlicht führt auch zur gleichzeitigen Steigerung des Rausch- bzw. Untergrundsignals. Das S/R-Verhältnis nimmt zunächst drastisch zu, wie Abb. 6.4b) zeigt. Ab 5 mJ verbessert es sich trotz der Erhöhung der Pulsenergie nicht. Für weitere Messungen wird demzufolge eine Pulsenergie von 5 mJ/Puls zur Erzeugung des Plasmas genutzt.

Ein weiterer Parameter, der bei der Ermittlung der optimalen Meßbedingung betrachtet wird, ist die Brennweite der Linse. Der im Brennpunkt entstehende Taillendurchmesser ($2\omega_0$) läßt sich für ein gaußförmiges Strahlprofil durch die Parameter des Eingangsstrahls bestimmen:

$$2\omega_0 = \left(\frac{4\lambda}{\pi}\right)\left(\frac{f}{D}\right), \quad (6.1)$$

wobei λ die Laserwellenlänge, f die Brennweite der Linse und D der Durchmesser des Eingangsstrahls sind. Demzufolge entsteht eine höhere Leistungsdichte im Fokus beim Einsatz einer Linse mit einer kürzeren Brennweite. Für die Fokuslänge von 20 mm und den Strahldurchmesser von 5 mm muß der Taillendurchmesser gemäß Gl. (6.1) mindestens 3 μm betragen. Aber der tatsächliche Taillendurchmesser ist mehrfach größer wegen der Abweichung des Strahlprofils von einem exakten Gaußprofil. Mit steigender Brennweite nimmt die aus dem Plasma emittierte Spektralintensität aufgrund der vergleichsweise niedrigen Plasmatemperatur ab. Diese Änderung der Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Brennweite (20, 30, 40 oder 50 mm) ist in Abb. 6.5a) zu sehen. Außerdem begünstigt auch der kleine Raumwinkel der Emission aus dem scharfen Brennpunkt die Kollimation der Emissionslinien auf die an die Meßküvette direkt angepreßte Lichtfaser. In Abb. 6.5b) wird das S/R-Verhältnis in Abhängigkeit von der Brennweite der Linse gezeigt. Die Plasmaerzeugung in Lösungen wird entsprechend mit einer Linse von Brennweite 20 mm durchgeführt.

Eine interessante Beobachtung ist die Unabhängigkeit der Linienbreite von der Pulsenergie bei fixierter Verzögerungszeit in Abb. 6.4a) sowie von der Brennweite der Linse in Abb. 6.5a). Aus dem Verhältnis von Peakfläche zu Peakamplitude resultiert ein konstanter Wert von $2,02 \pm 0,04$ bzw. $2,01 \pm 0,03$. Das bedeutet, daß die Linienbreite hauptsächlich von der Meßzeitpunkt abhängt.

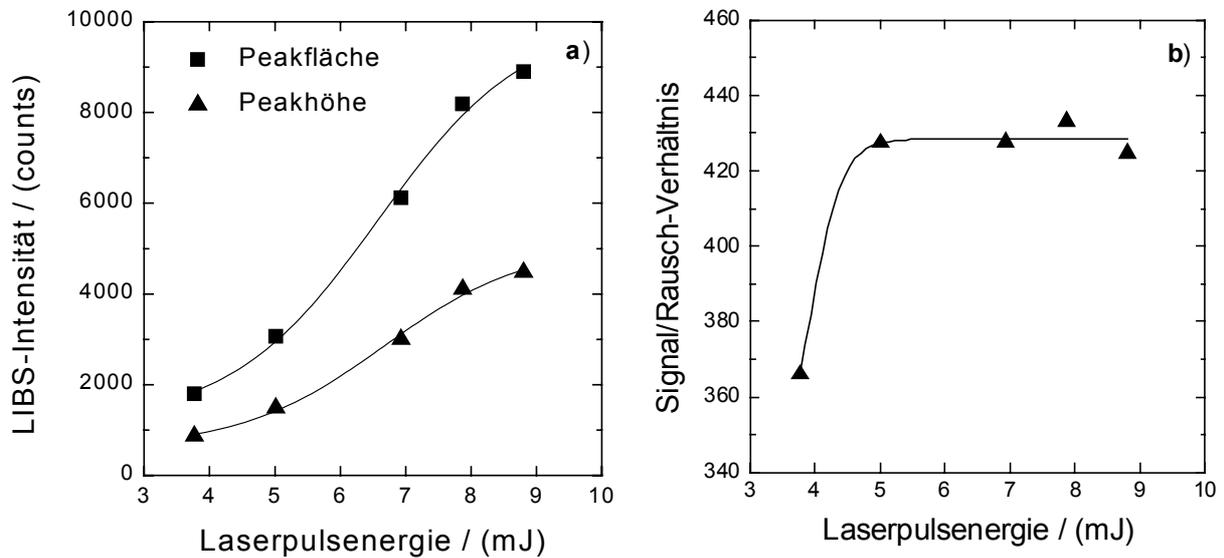


Abb. 6.4: a) LIBS-Intensität und b) Signal/Rausch-Verhältnis von Ba(II)_{455,40 nm} bei verschiedenen Laserpulsenergien. Das Rauschsignal wird im Spektralbereich von 424,3 bis 429,9 nm als eine Standardabweichung der Peakamplitude ermittelt.

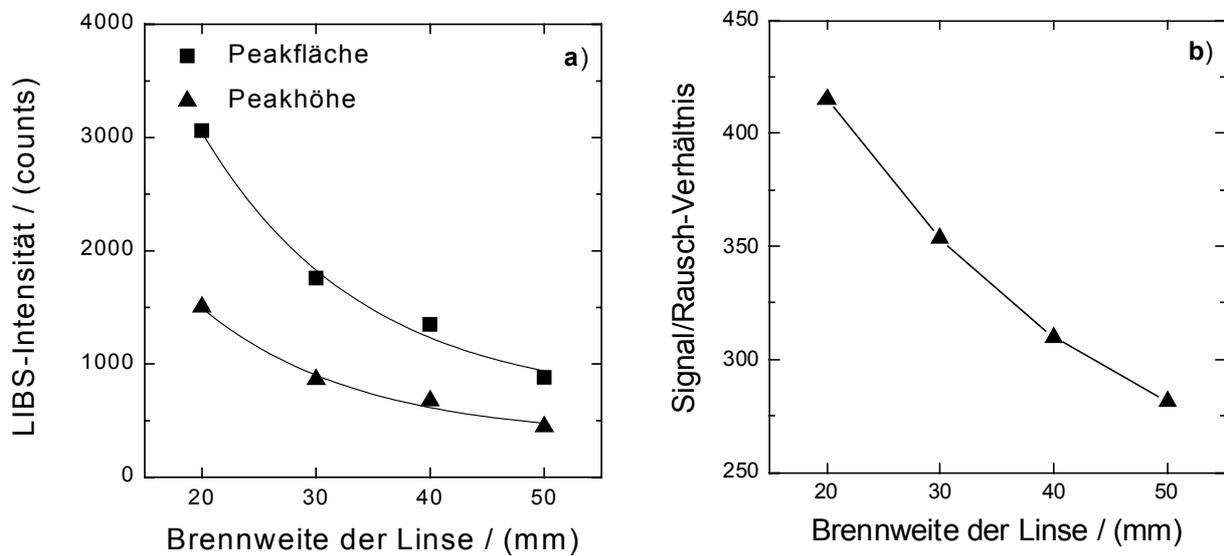


Abb. 6.5: a) LIBS-Intensität und b) Signal-Rausch-Verhältnis von Ba(II)_{455,40 nm} bei verschiedenen Brennweiten der Linse. Das Rauschsignal wird im Spektralbereich von 424,3 bis 429,9 nm als eine Standardabweichung der Peakamplitude ermittelt.

6.1.4 Bestimmung der Elektronendichte und Plasmatemperatur

Für eine angenommene Elektronendichte von $n_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und eine Temperatur $T = 20000 \text{ K}$ resultiert die Linienbreite (FWHM) von Ba(II) für den $6s^2S - 6p^2P^0$ Multiplettübergang von $0,050 \text{ nm}$ [Lak83] bzw. $0,043 \text{ nm}$ [Dim97]. Die gemessene Linienbreite für Ba(II)_{455,40 nm} in Lösung beträgt $1,77$ bis $1,37 \text{ nm}$ im Zeitraum von 50 bis 1000 ns (Abb. 6.2c)). Die Peakverbreiterung ist insbesondere durch die Auflösung des Spektrometers bedingt, nicht durch den Stark-Effekt, da sich aus den Messungen von Ba in Glasprodukten mittels des Echelle-Spektrometers eine mit den Werten von anderen Autoren vergleichbare Peakbreite von $0,038 \text{ nm}$ bei der Zeitverzögerung von 1000 ns ergibt. Damit ist der Einsatz der Gl. (2.38) für die Berechnung der Elektronendichte nicht möglich. Für die transiente Plasmaänderung nach der Plasmaentstehung kann die Elektronendichte n_e nach folgender Abschätzung gemacht werden [Hug75]:

$$N_e = \frac{10^{12}}{t}, \quad (6.2)$$

wobei die Verzögerungszeit t in sec und N_e in cm^{-3} gegeben sind. Aber diese Art der Berechnung ist unabhängig von den Meßbedingungen wie z.B. der Leistungsdichte des Laserstrahls, obwohl diese einen starken Einfluß auf die Plasmaparameter ausübt. Deshalb ist die Berechnung der Elektronendichte gemäß Gl.(6.2) nicht realitätsnah, aber in Ermangelung einer besseren Alternative wird die Elektronendichte gemäß der Formel abgeschätzt [Kno96]. Die Plasmatemperatur ist nach der Boltzmann-Gleichung für zwei einfach ionisierte Linien von Ba(II) entsprechend der Gl. (2.30) gegeben durch:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1} \exp\left\{-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right\}. \quad (6.3)$$

Das Intensitätsverhältnis von $455,40$ zu $493,40 \text{ nm}$ für das einfach ionisierte Ba(II) beträgt unabhängig von der Verzögerungszeit $1,967 \pm 0,092$. Andere spektroskopische Parameter werden der Literatur entnommen [Wie80]. Daraus ergibt sich die Temperatur von $8100 \pm 380 \text{ K}$ bei der Delayzeit von 100 ns . Zu bemerken ist, daß diese Art der Temperaturberechnung relativ große Unsicherheit bringt, wie in Kap 4.2.2 erläutert.

6.2 Untersuchung an aquatischen Metallionen und kolloidaler Suspension

6.2.1 LIBS-Anwendung auf aquatische Metallionen in Lösungen

LIBS-Spektren der Metallionen Ba, Ca und Pb werden unter den in Kap. 6.1 ermittelten Bedingungen (Meßdelayzeit von 100 ns, Linse mit einer Brennweite von 20 mm, Pulsenergie von 5 mJ/Puls) in Abhängigkeit von der Elementkonzentration gemessen. Exemplarisch sind jeweilige LIBS-Spektren mit einer Konzentration von 500 ppm in Abb. 6.6 dargestellt. Für die Erdalkalielemente Ca und Ba werden höhere Emissionsintensitäten und entsprechend niedrigere Nachweisgrenzen gegenüber Pb beobachtet. Die gemessenen Emissionsintensitäten der Elemente sind in Abb. 6.7 gegen die Elementkonzentration in doppellogarithmischer Skalierung aufgetragen. Die gefundenen Regressionsgeraden mit einer Steigung von annähernd 1 (s. Tab. 6.1) entsprechen einer Proportionalität zwischen den Emissionsintensitäten und den Elementkonzentrationen. Im Falle von Ca gilt die Proportionalität über 3 Größenordnungen. Aus den Kalibrierkurven ergibt sich die Nachweisgrenze von $[Ca] = 2,24 \times 10^{-6}$ mol/L (0,09 ppm) für Ca^{2+} -Aquoion, von $[Ba] = 3,57 \times 10^{-5}$ mol/L (4,9 ppm) für Ba^{2+} -Aquoion und von $[Pb] = 6,32 \times 10^{-5}$ mol/L (13,1 ppm) für Pb^{2+} -Aquoion. Die Nachweisgrenze für Ca liegt gegenüber Ba und Pb um ca. eine Größenordnung tiefer. Die hier bestimmten Nachweisgrenzen sind mit den Ergebnissen in Literatur vergleichbar (s. Tab. 6.1).

Die schweren Elemente, wie Lathanoiden und Actinoiden, mit einer Vielzahl von Übergängen weisen geringe Intensitäten für die einzelnen Emissionslinien auf. Dies führt vor allem zur schlechten Detektierbarkeit dieser Elemente, die für die Langzeitsicherheit der Endlagerung abgebrannter Brennelemente relevant und wichtig sind. Die LIBS-Messungen für die genannten Elemente zeigen, daß keine oder sehr geringe Emissionsintensitäten für die d- und f-Elemente mit einer Konzentration von mmol/L (1000 ppm) erfaßt werden, mit Ausnahme von Eu. Diese Aussage ist übereinstimmend mit Literaturdaten, wie z.B. Er in Lösung bis zu einer Konzentration von $1,61 \times 10^{-2}$ mol/L (2700 ppm) nicht gemessen werden konnte [Kno96]. Auch U in Lösung konnte in einer Konzentration bis zu 1,11 mol/L (300 000 ppm) nicht erfaßt werden [Wac87], obwohl eine vergleichsweise sehr hohe Pulsenergie von 260 mJ/Puls genutzt wurde. Ein weiterer Weg ist die Plasmaerzeugung an der Lösungsmitteloberfläche statt in Lösung [Wac87]. Damit konnte U in saurem HNO_3 als

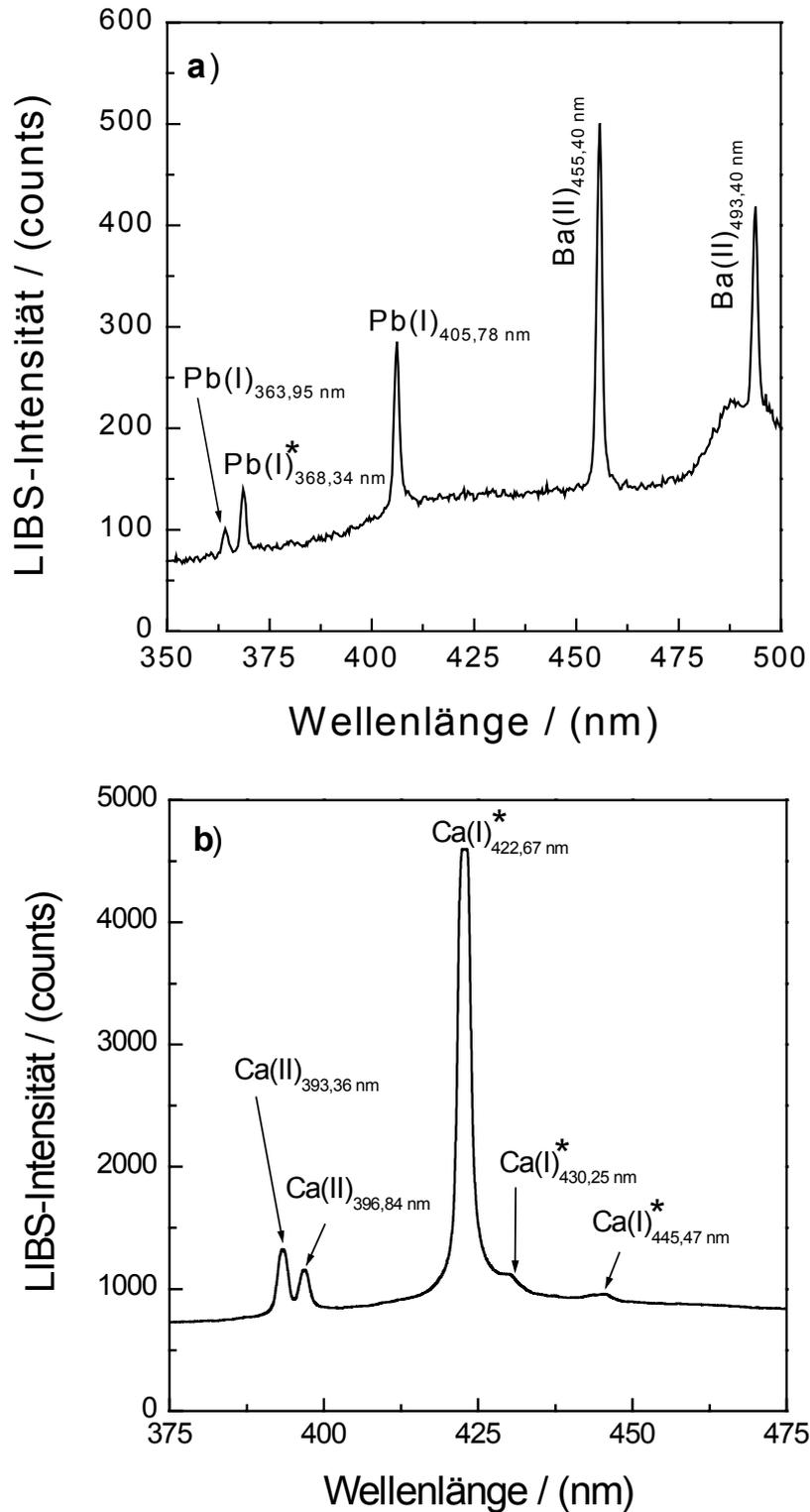


Abb. 6.6: a) LIBS-Spektrum von $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ und $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ mit einer Konzentration von $[\text{Pb}] = 2,41 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (500 ppm) bzw. $[\text{Ba}] = 3,64 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (500 ppm) und b) LIBS-Spektrum von $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ von $[\text{Ca}] = 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (500 ppm). (*Interferenz mit den Emissionslinien desselben Elements, vgl. Ca-Linien in der Glasschmelze mit Echelle-Spektrometer, s. Abb. 5.1 und 5.10)

UO_2^{2+} bis zu $3,70 \times 10^{-4}$ mol/L (100 ppm) detektiert werden. Die Anwendung der LIBS auf die Spektralanalyse von d- bzw. f-Elementen ist daher nur eingeschränkt möglich.

6.2.2 Vergleich der LIBS-Intensität zwischen $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ -Aquoion und $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Suspension in Lösung

Während die Empfindlichkeit der LIBS für ionisch gelöste Metalle gering ist, wird eine deutlich höhere Empfindlichkeit für kolloidal vorliegende Metalle beobachtet. So wurden bereits erhöhte Emissionsintensitäten für kolloidale Lösungen in verschiedenen Systemen wie Hg in Hg-Ascorbat, Ba in BaCO_3 oder als Suspension von $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Partikeln [Kno96] sowie Fe-Suspension in Wasser [Ito96, Nak95] gemessen. Es wird daher in den folgenden Untersuchungen die LIBS genutzt, um die Elementzusammensetzung von Kolloiden unter Diskriminierung der gelösten Metallspezies zu bestimmen. Hierfür werden $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ -Metallion und Suspension von Eu_2O_3 -Partikeln als Modellsubstanz eingesetzt.

Eine Stammlösung von 0,1 M Europium (15200 mg Eu /Liter) wird durch die Auflösung des hoch reinen Europiumoxids (99,9%) in einem 0,7 M konzentrierten HNO_3 (Merck GmbH) präpariert. Durch die Verdünnung mit 0,7 M Salpetersäure wird die Europiumkonzentration im Bereich von $2,0 \times 10^{-5}$ bis $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L (3 bis 3000 ppm) erhalten, die gewünschte Konzentration für die Suspension von $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Partikeln durch die Dispersion in ultrareinem Wasser aus MilliQ-UV-Plus-Apparatus (Millipore).

Für die Identifikation von Europiumlinien werden die intensiven Emissionslinien von neutralen Atomen und einfach geladenen Ionen ausgewählt: Eu(I)-Linien bei 459,4, 462,7 und 466,1 nm; Eu(II)-Linien bei 372,4, 381,9, 390,7, 393,0, 397,1, 412,9, 420,5, 443,5 und 452,2 nm. Noch höher ionisierte Spezies können im Rahmen dieser Arbeit wegen des höheren Ionisationspotentials nicht beobachtet werden. Die intensivsten Europiumlinien werden mit den Emissionsintensitäten und Spektralpositionen anhand der Datenbasis [Rea80] berechnet, unter der Annahme der Halbwertsbreite von 0,5 nm mit einem Gauß-Linienprofil (Abb. 6.8).

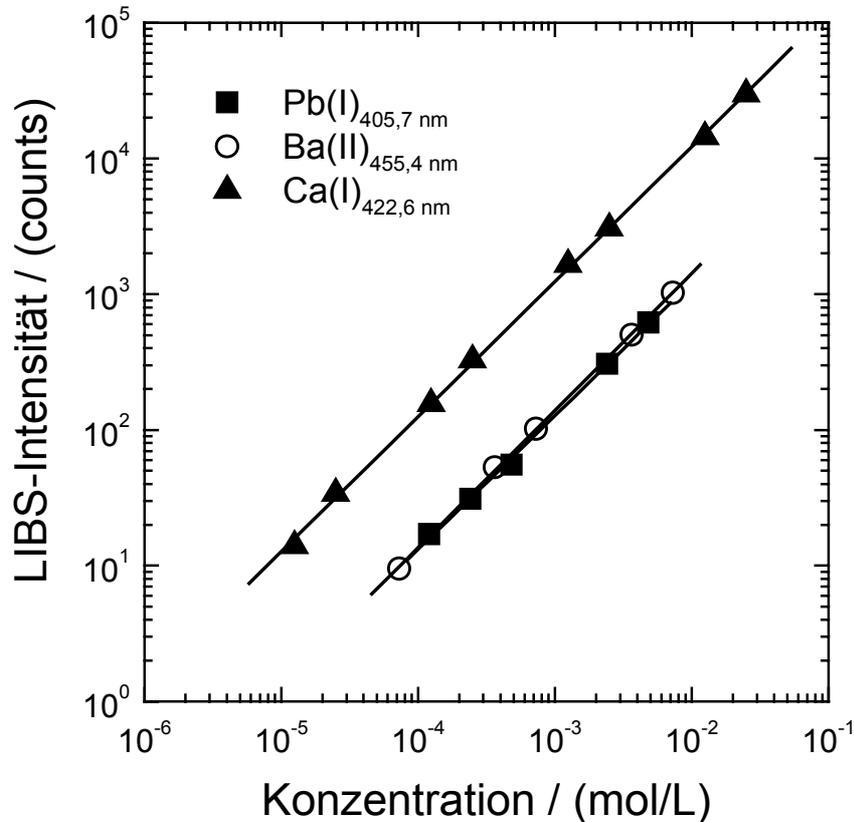


Abb. 6.7: Lineare Regression für $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ und $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ in doppellogarithmischer Skalierung

Tab. 6.1: Spektrallinien, Steigung für Kalibrierkurven in doppellogarithmischer Skalierung und Nachweisgrenze (NWG)

	Pb^{2+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}
Spektrallinie / (nm)	405,7	455,4	422,6
Steigung	$0,99 \pm 0,03$	$1,01 \pm 0,01$	$0,99 \pm 0,01$
NWG* / (mol/L)	$6,32 \times 10^{-5}$	$3,57 \times 10^{-5}$	$2,24 \times 10^{-6}$ (^a) $1,12 \times 10^{-5}$
NWG** / (mol/L)	$6,03 \times 10^{-5}$	$4,95 \times 10^{-5}$	$3,24 \times 10^{-6}$ (^a) $1,49 \times 10^{-5}$
NWG*** / (mol/L)	-	-	^a $1,99 \times 10^{-5}$
NWG**** / (mol/L)	-	-	^a $9,98 \times 10^{-6}$

* Diese Arbeit (Bestimmung der NWG für $S/R = 3\sigma$)

** Literaturdaten in [Kno 96] (für $S/R = 3\sigma$)

*** Literaturdaten in [Cre 84] (für $S/R = 2\sigma$)

**** Literaturdaten in [Arc 89] (für $S/R = 2\sigma$)

a) bezogen auf $\text{Ca}(\text{II})_{393,3 \text{ nm}}$

Das gemessene Emissionsspektrum einer Lösung von $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ in 0,7 M HNO_3 ($[\text{Eu}] = 6,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) zeigt neben der OH-Molekülbande die Emissionslinien von Eu, die gut mit dem berechneten Spektrum übereinstimmen (s. Abb. 6.8). Die Diskrepanz zwischen gemessener und berechneter Emissionsintensität, insbesondere für die Eu(I)-Linien bei 459,4, 462,7 und 466,1 nm, ist auf den unterschiedlichen Ionisationsgrad im Plasma zurückzuführen. Trotz allem lassen sich die gemessenen Eu-Linien durch den Vergleich mit den berechneten eindeutig identifizieren. Als Emissionsintensität für die Europiumkonzentration werden die Peakintegrale unter den drei intensivsten, neutralen Emissionslinien bei 459,4, 462,7 und 466,1 nm verwendet.

Um die Detektionsempfindlichkeit der LIBS in Abhängigkeit vom physiko-chemischen Zustand zu untersuchen, werden Suspensionen von $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Partikeln und das aquatische $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ -Ion über einen breiten Konzentrationsbereich gemessen. Die hierfür verwendete Suspension der $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Partikel (99,9 % Reinheit) wird durch Zugabe abgewogener Mengen in Milli-Q-Wasser und nach ca. 30 Min. Behandlung im Ultraschallbad erhalten. Mittels der PCS (Photon Correlation Spectrometry) ist die Größenverteilung der Suspension im Bereich von ca. 1 ~ 2 μm gegeben. Diese relativ breite Größenverteilung von Partikeln resultiert aus der Agglomerat-Bildung von der gealterten Suspension, wie durch die REM-Aufnahme (Rasterelektronenmikroskop) in Abb. 6.9 zu sehen ist. Die Verteilung der einzelnen Partikelgrößen erstreckt sich über einen Bereich von 100 bis 150 nm.

Das Emissionsspektrum von $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Suspension in Abb. 6.10 zeigt eine wesentlich höhere Emissionsintensität als das $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ -Aquoion, obwohl die Europiumkonzentration für beide Lösungen gleich ist. Dies deutet an, daß die Detektionsempfindlichkeit der LIBS von der mikroskopischen lokalen Elementkonzentration im Fokusbereich sehr stark abhängig ist. Außerdem beruht dies auch auf der kritischen Durchbruchschwelle (Breakdown-Schwelle), die von physiko-chemischem Zustand (Leistungsdichte: fest < flüssig < gasförmig) abhängt.

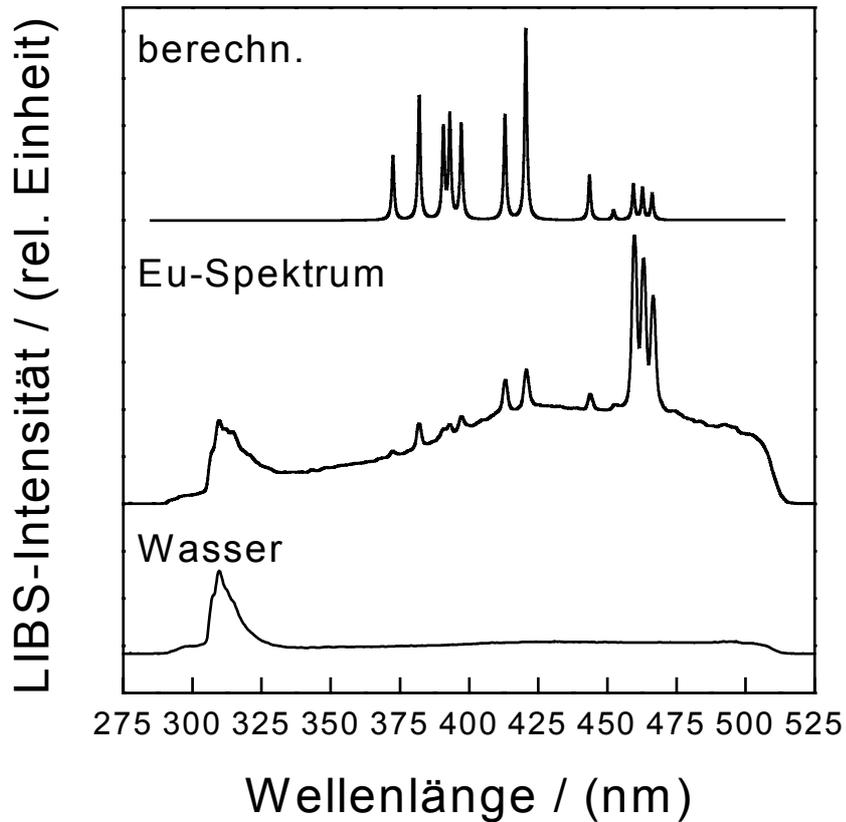


Abb. 6.8: Das berechnete LIBS-Spektrum von Eu mit 12 intensivsten Emissionslinien anhand der Datenbasis [Rea80] unter Annahme der Halbwertsbreite von 0,5 nm mit einer Gaußkurve, das gemessene LIBS-Spektrum von $c[\text{Eu}^{3+}] = 6,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (1000 ppm) bei $\text{pH} = 0,15$ in wässriger Lösung und die OH-Molekülbande aus dem wässrigen Lösungsmittel

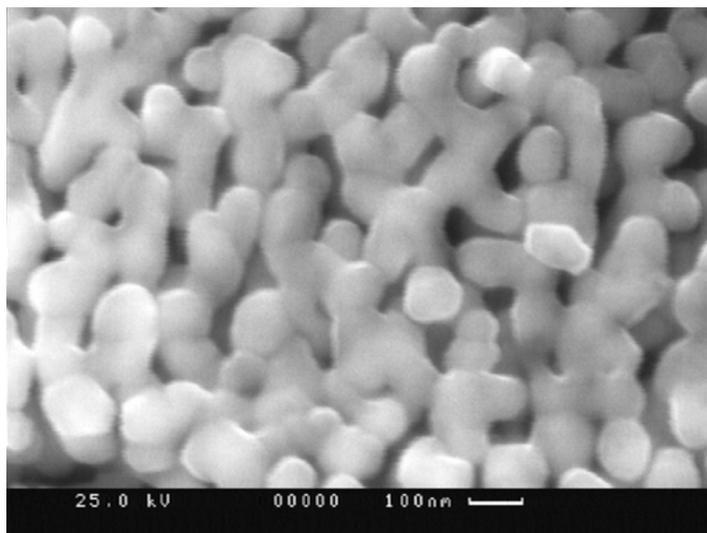


Abb. 6.9: REM-Aufnahme (Rasterelektronenmikroskop) einer $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Suspension

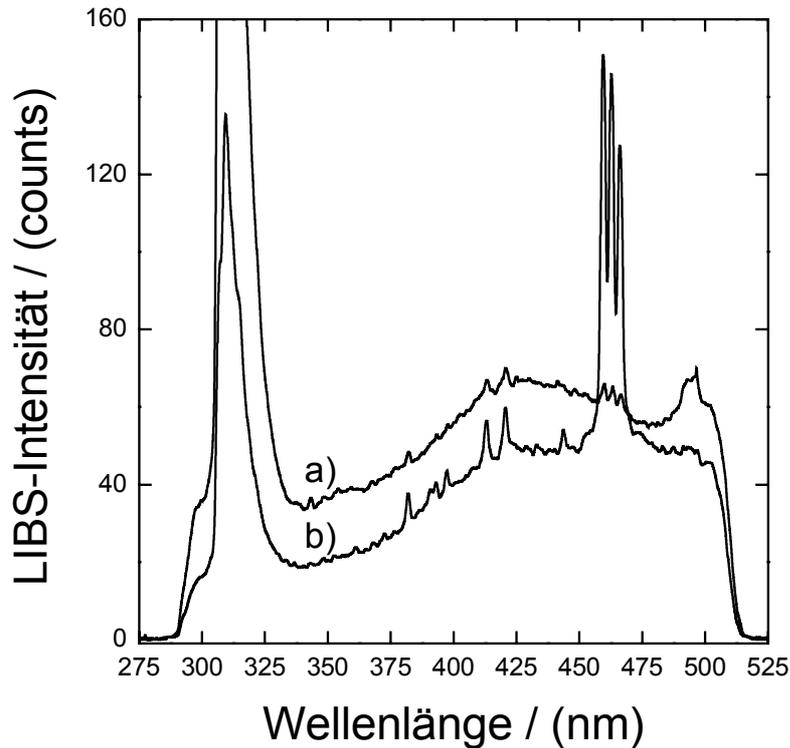


Abb. 6.10: LIBS-Spektren für die Eu-Konzentration von $1,97 \times 10^{-4}$ mol/L, a) $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ -Ion bei pH = 0,15 in 0,7 M HNO_3 -Lösung und b) Suspension von $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Partikeln bei pH = 5,8 in ultrareinem Wasser

Für die Kalibration der LIBS zwischen der Emissionsintensität und der Europiumkonzentration werden die Emissionsspektren im Bereich der Europiumkonzentration von $6,58 \times 10^{-7}$ bis $6,58 \times 10^{-4}$ mol/L (0,1 bis 100 ppm) für die $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Suspension und von $6,58 \times 10^{-5}$ bis $1,97 \times 10^{-2}$ mol/L (10 bis 3000 ppm) für das $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ -Ion gemessen. Wie in Abb. 6.11 gezeigt, ist die Nachweisgrenze für die Suspension von $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Partikeln um ca. zwei Größenordnungen besser als für das $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ -Aquoion. Die Nachweisgrenze für die $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Suspension und das $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ -Aquoion wird zu $1,97 \times 10^{-7}$ mol/L (0,03 ppm) bzw. $3,29 \times 10^{-5}$ mol/L (5 ppm) nach der IUPAC-Regel von 3σ [Iup75] berechnet. Für die Bestimmung der Nachweisgrenze wird die Standardabweichung vom Rauschsignal mit der Emissionsintensität von $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ -Aquoion bei einer Konzentration von $1,97 \times 10^{-5}$ mol/L (3 ppm) im untersuchten Meßbereich erhalten.

In einer doppelt-logarithmischen Skalierung zeigt Abb. 6.11a) den erwarteten linearen Zusammenhang zwischen Europiumkonzentration und Emissionsintensität für die $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Suspension und das $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ -Aquoion (Korrelationskoeffizient = 0,99). Die Steigung für die $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Suspension ist aber kleiner als 1. Diese sub-lineare Zunahme der Emissionsintensität ergibt sich aus einer starken Reduzierung der Laserpulsenergie sowie einer Defokussierung des Laserpulses im Fokusbereich durch die trübe Suspension von $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Partikeln. Ein sichtbarer Verlust der Laserpulsenergie in suspensierter $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Lösung läßt sich mittels Lichtstreuung (LS), insbesondere bei höheren Konzentrationen, beobachten. Um diesen Effekt zu demonstrieren, wird die Detektion der Lichtstreuung mit der unveränderten LIBS-Instrumentation durchgeführt. Hierfür wird die Laserpulsenergie so eingestellt, daß kein Breakdown in beiden Lösungen ausgelöst werden kann. Für die Intensitätsauswertung der Lichtstreuung wird das gestreute Laserlicht von 532 nm genutzt. In Abb. 6.11b) ist die Lichtstreuungsintensität für die wäßrige und suspendierte Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Wie erwartet, ist die Intensität der Lichtstreuung für das $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ -Aquoion vernachlässigbar gering und von der Eu-Konzentration unabhängig. Im Gegensatz dazu steigt die Intensität von Lichtstreuung für die Suspension von $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Partikeln mit der Konzentration linear an.

6.3 Bildung von $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ -Kolloiden und Bestimmung des Löslichkeitsprodukts

Aufgrund der unterschiedlichen Detektionsempfindlichkeit der LIBS ist die selektive Detektion von kolloidal vorliegenden $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Partikeln unter Diskriminierung von ionisch gelösten Spezies möglich. Diese Möglichkeit der LIBS wird auf die Verfolgung der Bildung von $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ -Kolloiden angewandt. Die Anfangslösung ($c[\text{Eu}] = 1.32 \times 10^{-4}$ mol/L in 10^{-3} M $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$ und bei $\text{pH} = 4,82$) wird aus der Eu_2O_3 -Stammlösung in Perchlorsäure präpariert. Der pH-Wert wird sukzessiv in kleinen Schritten durch Titration mit carbonatfreier NaOH-Lösung erhöht und mit einer kombinierten ROSS-Glaselektrode gemessen (Orion), die mit den Standardpufferlösungen (Merck) kalibriert ist. Dieses Titra-

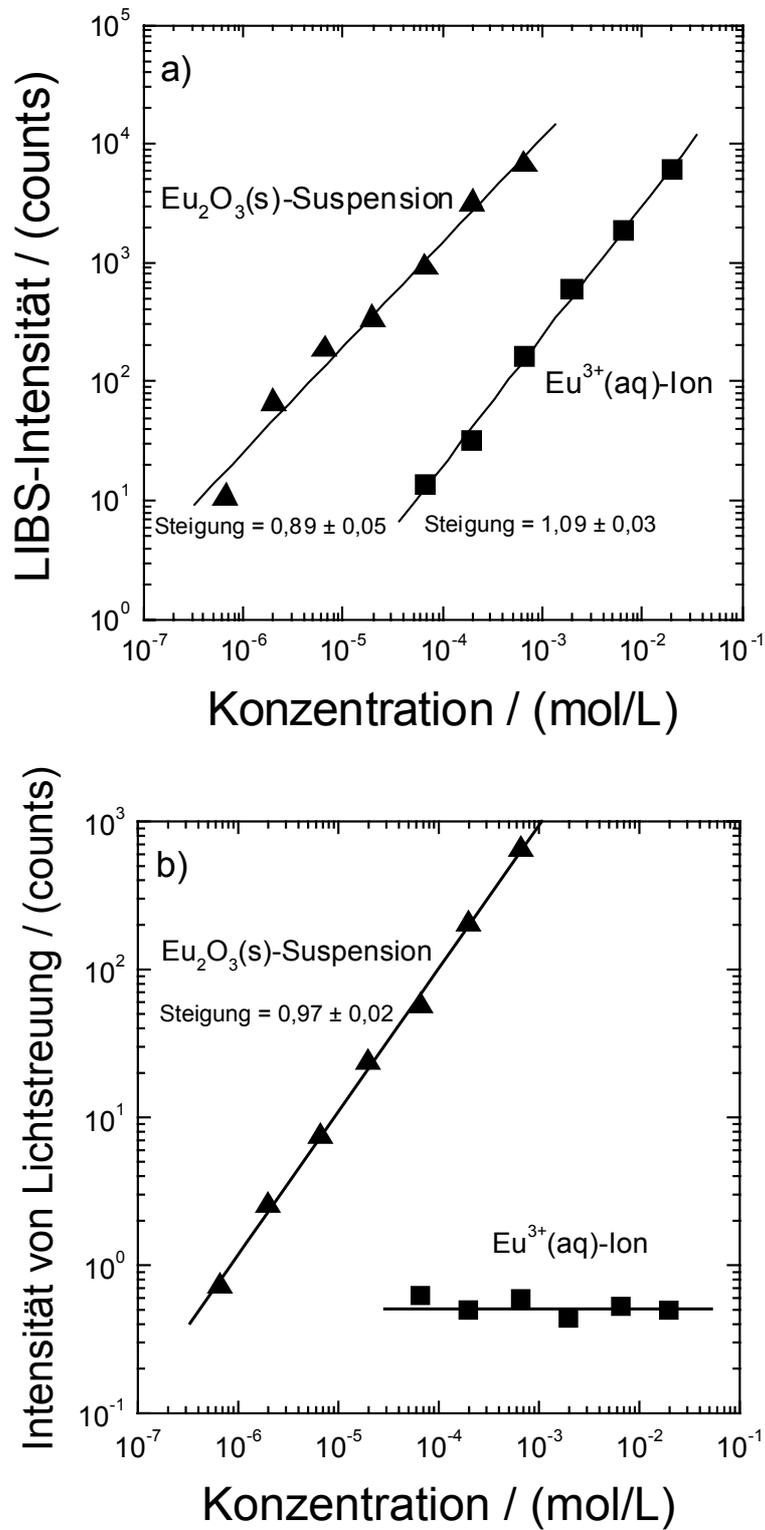


Abb. 6.11: a) LIBS-Intensität und b) Intensität der Lichtstreuung für die $\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{s})$ Suspension und das aquatische $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ -Ion in Abhängigkeit von der Eu-Konzentration

tionsexperiment wird bei Raumtemperatur unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt.

Abb. 6.12 zeigt die gemessenen LIBS-Spektren bei verschiedenen pH-Werten und Abb. 6.13 die Emissionsintensität von Eu in Abhängigkeit von pH. Bei einem initialen pH von 4,82 ist die Emissionsintensität mit der für die $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ -Konzentration von 1.32×10^{-4} mol/L in HNO_3 (Abb. 6.11a)) gleich und ändert sich nicht signifikant bis $\text{pH} = 6,89$. Erst ab $\text{pH} = 7,10$ steigt sie mit zunehmendem pH-Wert stark an. Dies ist eine eindeutige Indikation für die Bildung von kolloidalem Eu.

Wie in den kürzlich publizierten Arbeiten [Bun00, Kno99] gezeigt, bietet die Messung der anfänglichen Bildung von kolloidalen festen Partikeln eine Möglichkeit für die Bestimmung der thermodynamischen Löslichkeitsdaten, wenn die Metallionkonzentration der Löslichkeit der entsprechenden Hydroxide oder Oxide bei gegebenem pH erreicht oder gerade überschreitet. Im hier betrachteten Experiment mit einer gegebenen Eu-Konzentration von 1.32×10^{-4} mol/L bei einer niedrigen Ionenstärke von $I \approx 10^{-3}$ mol/L wird die Löslichkeit von Eu-Hydroxid bei $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$ überschritten.

Das experimentell bestimmte Löslichkeitsprodukt K'_{sp} von Eu-Hydroxid hängt mit der thermodynamischen Konstante K°_{sp} bei $I = 0$ durch den Aktivitätskoeffizienten γ_i von Eu^{3+} - und OH^- -Ionen zusammen:

$$K'_{\text{sp}} = [\text{Eu}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \quad (6.4)$$

$$K^{\circ}_{\text{sp}} = K'_{\text{sp}} \gamma_{\text{Eu}^{3+}} (\gamma_{\text{OH}^-})^3. \quad (6.5)$$

Über die SIT (engl.: specific ion interaction theory), die mit den in der NEA-TDB [Sil95] empfohlenen Ion-Ion-Wechselwirkungsparametern kombiniert ist, erfolgt die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten. Die OH^- -Konzentration bei $\text{pH} = 7,0$ ($\log [\text{OH}^-] = \log [\text{H}^+] = -6,985$) wird aus dem Ionenprodukt von Wasser ($\log K^{\circ}_{\text{w}} = -14,00$ [Sil98] und $\log K'_{\text{w}} = -13,97$ bei $I = 10^{-3}$ mol/L) errechnet.

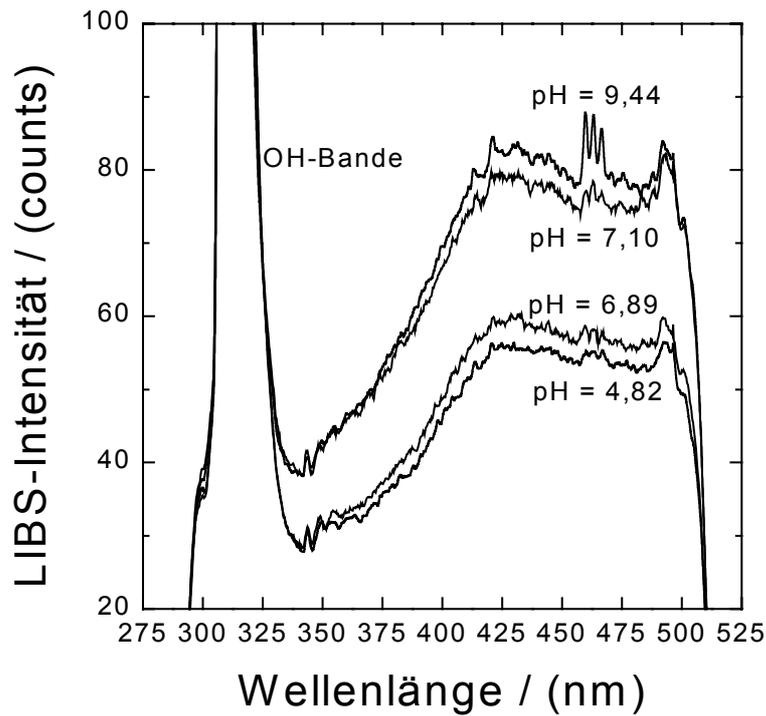


Abb. 6.12: LIBS-Spektren von $1,32 \times 10^{-4}$ M Eu in 10^{-3} M HClO₄/NaClO₄ bei verschiedenen pH-Werten

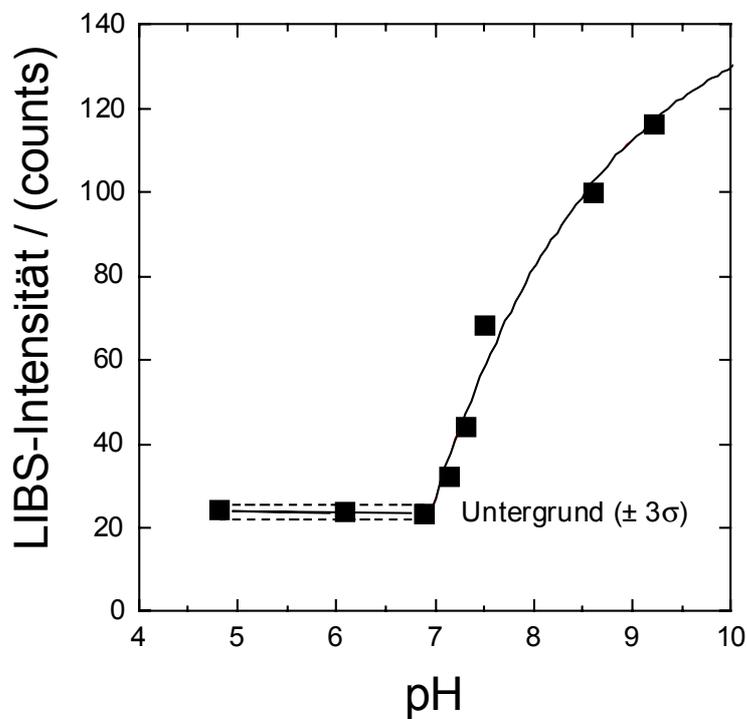


Abb. 6.13: Emissionsintensität von $1,32 \times 10^{-4}$ M Eu in 10^{-3} M HClO₄/NaClO₄ in Abhängigkeit von pH

Um die Konzentration des Eu^{3+} -Aquoions aus der gesamten Eu-Konzentration von $1,32 \times 10^{-4}$ mol/L unter gegebenen Bedingungen (pH = 7,0 unter aeroben Bedingungen, d.h. CO_2 -Partialdruck von $10^{-3,5}$ bar) zu bestimmen, ist insbesondere der Beitrag der Hydrolyse-Spezies EuOH^{2+} und des Carbonatkomplexes EuCO_3^+ zu berücksichtigen. Die Literaturdaten für die Hydrolysekonstante von Eu sind in Tab. 6.2 zusammenfassend aufgeführt. Für diese Berechnung wird der Mittelwert von $\log \beta_1^\circ = 6,5 \pm 0,4$ für EuOH^{2+} verwendet. Dieser Wert liegt geringfügig höher als der, welcher von Baes und Mesmer [Bae76] aus der vor 1976 publizierten Literatur ($\log \beta_1^\circ = 6,2$) verwendet wurde. Die Bildungskonstanten für den Carbonatkomplex von Eu sind im Gegensatz zu den Hydrolysekonstanten ziemlich genau bekannt, wie es aus den Review-Artikeln von Byrne und Sholkovitz [Byr96] und Neck et al. [Nec98] zu entnehmen ist: $\log \beta_1^\circ = 8,0 \pm 0,1$ für EuCO_3^+ und $\log \beta_2^\circ = 13,1 \pm 0,3$ für $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2$ bei $I = 0$ und 25°C . Bei der auf diesen Konstanten basierenden Umrechnung zu $I = 10^{-3}$ mol/L läßt sich folgende Speziesverteilung für pH = 7,0 und $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ bar berechnen: 34 % Eu^{3+} , 9 % EuOH^{2+} , 1,3 % $\text{Eu}(\text{OH})_2^+$, 56 % EuCO_3^+ und 0,2 % $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2$. Mit entsprechender Konzentration von $\log [\text{Eu}^{3+}] = -4,36 \pm 0,11$ läßt sich das Löslichkeitsprodukt für $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ bei $I = 0$ berechnen:

$$\log K_{\text{sp}}^\circ = -25,5 \pm 0,4.$$

Zu bemerken ist, daß sich dieser Wert auf frisch gebildete Kolloide von einer kleinen, aber unbekanntem Größe bezieht. Schindler [Sch67] entsprechend wird ein vergleichsweise kleineres Löslichkeitsprodukt für den Bodenkörper bestehend aus größeren Partikeln erwartet. Andererseits könnte der Effekt der Carbonatkomplexierung bei der obengenannten Berechnung überschätzt sein, da die Lösungen unter aeroben Bedingungen (im Kontakt mit Luft) wahrscheinlich nicht zu Gleichgewicht mit entsprechendem CO_2 -Partialdruck erreicht sind. Ohne Berücksichtigung von EuCO_3^+ -Bildung bei der Berechnung der Speziesverteilung (77 % Eu^{3+} , 20 % EuOH^{2+} und 3 % $\text{Eu}(\text{OH})_2^+$) steigt das berechnete Löslichkeitsprodukt um 0,4 in logarithmischer Einheit, was annähernd durch den Effekt der Partikelgröße kompensiert werden kann. Das im Rahmen der Arbeit berechnete Löslichkeitsprodukt basiert auf dem einzigen Experiment, welches durch zusätzliche Experimente bei verschiedenen Konzentrationen und auch unter genau definierten Meßbedingungen verifiziert werden sollte.

Tab. 6.2: Literaturdaten für die Hydrolysekonstanten für Eu^{3+} und das Löslichkeitsprodukt für $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ bei 20 - 25°C

Hydrolysekonstante^{a)}					
Autoren	Medium	Methode ^{b)}	$\log K'_1$	$\log K_1^\circ$	$\log \beta_1^\circ$
Baes, Mesmer [Bae76]	I = 0			-7,8	6,2
Usherenko, Skorik [Ush72]	I = 0,05 M	titr	$-8,03 \pm 0,03$	-7,7	6,3
Frolova et al. [Fro66]	0,3 M NaClO_4	titr	-8,33	-7,7	6,3
Lundqvist [Lun82]	1 M NaClO_4	extr	$-8,1 \pm 0,4$	-7,2	6,8
Nair et al. [Nai82]	1 M NaClO_4	titr	-8,12	-7,2	6,8
Caceci, Choppin [Cac83]	0,7 M NaCl	extr	$-7,3 \pm 0,2$	-6,7	7,3
Jiménez-Reyes et al. [Jim99]	2 M NaCl	titr	$-8,29 \pm 0,02$	-7,6	6,4
		extr	$-8,45 \pm 0,23$	-7,8	6,2
Bernkopf [Ber84]	0,1 M NaClO_4	sol	$\log \beta'_n$		$\log \beta_n^\circ$
		n = 1	$5,34 (5,84 \pm 0,47)^{c)}$		6,0 (6,5)
		n = 2	$11,61 (11,88 \pm 0,21)^{c)}$		12,7 (12,9)
		n = 3	$11,61 (11,88 \pm 0,21)^{c)}$		17,9 (18,3)
		n = 4	$18,30 (18,57 \pm 0,09)^{c)}$		19,5 (19,8)

Löslichkeitsprodukt			
Autoren	Medium	$\log K'_{\text{sp}}$	$\log K_{\text{sp}}^\circ$
Diese Arbeit	I = 0,001 M	$-25,3 \pm 0,4$	$-25,5 \pm 0,4$
Baes, Mesmer [Bae76]	I = 0		-24,5
Smith, Martell [Smi76]	I = 0		-25,6
Bernkopf [Ber84]	0,1 M NaClO_4	$-25,45 (-25,84 \pm 0,3)^{c)}$	$-26,7 (-27,1)$

- a) $\log K'_n$ -Werte für das Gleichgewicht $\text{Eu}^{3+} + n \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Eu}(\text{OH})_n^{3-n} + n \text{H}^+$ und $\log \beta'_n$ -Werte für $\text{Eu}^{3+} + n \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Eu}(\text{OH})_n^{3-n}$. Das Löslichkeitsprodukt mit einem Strich ist in einem gegebenen Medium experimentell bestimmt. Das berechnete Löslichkeitsprodukt bei unendlicher Verdünnung $I = 0$ ist aus den Aktivitätskoeffizienten der Ion-Ion-Wechselwirkungsparameter berechnet, die auf den Am^{3+} -Spezies in Lösungen von NaClO_4 [Bae76] und NaCl [Nec98] basiert.
- b) titr = potentiometrische Titration, extr = Flüssig-Flüssig-Extraktion, sol = Löslichkeit
- c) Die Werte in Klammern beziehen sich auf die thermodynamische Modellierung, die zusätzlich binäre und trinäre Spezies enthält.

Trotz allem steht das Löslichkeitsprodukt in guter Übereinstimmung mit den Werten in Review-Artikeln von Baes und Mesmer [Bae76] und Smith und Martell [Smi76] ($\log K_{sp}^{\circ} = -24,5$ bzw. $-25,6$). Diese Werte stammen aus wenigen Experimenten [Moe44, Moe51] für ein frisch gefälltes, amorphes $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ und noch unter nicht wohl definierten Bedingungen. Die Abschätzungen basieren auch auf der Korrelation zwischen meist intensiv studierten Hydroxiden von anderen trivalenten Lathanoiden [Aks63]. Das kleinere Löslichkeitsprodukt von Bernkopf [Ber84] weist auf ein stabiles, gealtertes oder wahrscheinlich kristallines $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ hin. Man findet auch ähnliche Diskrepanz in Löslichkeitsprodukten zwischen amorphen und kristallinen Hydroxiden von trivalentem Nd [Dia98] und Am [Sil95].

Außerdem demonstrieren die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, daß eine kürzlich publizierte Studie [Jim99] über Europium von 2×10^{-4} mol/L durch potentiometrische Titration bis $\text{pH} = 13$ nicht mit der Bildung von aquatischen Hydrolyse-Spezies $\text{M}(\text{OH})_n^{3-n}(\text{aq})$ interpretiert werden darf, sondern mit der Bildung von festen Hydroxid-Partikeln.

7 Anhang

7.1 Theorie zu den multivariaten Kalibrationsmethoden

Im folgenden sollen die grundlegenden Schritte mittels graphischer Darstellungen mit einer kurzen Zusammenfassung über die Vorgehensweise von PCR und PLS präsentiert werden. Um das Verständnis für die *bilinearen multivariaten Kalibrationsmethoden* zu erleichtern, wird eine Entwicklung von der *univariaten linearen Regression* (ULR) über die multivariate lineare Regression (MLR) zu PCR und PLS durchgeführt. Die hier verwendeten Formulierungen und Darstellungen sind der einschlägigen Literatur entnommen [Sjö83, Mar91, Hen95]. Die angegebenen Gleichungen beschreiben die Kalibrationsmodellbildung, die mit den Meßwerten x_{ik} ($k = 1, 2, 3, \dots, m$: gemessene Emissionsintensitäten) und Analytkonzentrationen y_{ij} ($j = 1, 2, 3, \dots, p$: zu bestimmende Analyte) in den Kalibrationsproben i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) durchgeführt wird.

Anhand der Abb. A.1 wird eine kurze Übersicht über ULR, MLS, PCR und PLS gegeben. Üblicherweise werden in LIBS-Analytik ungestörte, einzelne Emissionsintensitäten eines Analytelements zur Quantifizierung herangezogen. Bei der Kalibrationserstellung wird davon ausgegangen, daß die meßbare Größe x (z.B. Emissionsintensität) und die Analytkonzentration y in einer linearen Beziehung zueinander stehen. Die klassische und bekannteste Regressionsmethode heißt univariate lineare Regression (ULR). Bei der univariaten linearen Regression erfolgt die Regression einer Meßgröße x auf die Konzentration des Analyten y . Bei der multivariaten linearen Regression (MLR) werden mehrere selektive Intensitäten (Meßvariable $x_1, x_2, x_3 \dots$) des LIBS-Spektrums benutzt. Dadurch wird die Korrektur von spektralen Überlagerungen ermöglicht. Eine Voraussetzung zur Anwendung von MLR ist die lineare Unabhängigkeit der modellierten Meßvariablen. Besonders bei spektroskopischen Anwendungen sind aber Kollinearitätsprobleme üblich. Die *Hauptkomponentenregression* (engl.: Principal Component Regression (PCR)) komprimiert die Matrix der Meßvariablen auf orthogonale latente Variable (t_1, t_2, t_3, \dots) durch *Hauptkomponentenanalyse* (engl.: Principal Component Analysis (PCA)). Die Hauptkomponentenanalyse ist eines der wichtigsten multivariaten Verfahren, weil sie einerseits eine graphische Veranschaulichung der wesentlichen Struktur eines Datensatzes ermöglicht, und andererseits die Hauptkomponenten neue statistische Variablen mit günstigen Eigenschaften bil-

den, die sich vorteilhaft auch in einer Reihe anderer Probleme verwenden lassen. Die Hauptkomponenten sind optimale Linearkombination, d.h. eine gewichtete Summe der ursprünglichen gemessenen Variablen, die nicht direkt meßbar sind, sondern aus den gemessenen Variablen errechnet werden. Der Vorteil solcher künstlicher Größen besteht darin, daß sie mehr Information übertragen als jede einzelne Ausgangsvariable x . Bei der Faktorzerlegung durch PCA werden ausschließlich die Variationen in den Meßvariablen berücksichtigt, unabhängig von deren Relevanz für die Analytkonzentration y . Eine multivariate Kalibration, die diese Relevanz bereits bei der faktoriellen Zerlegung der Meßvariablen mit berücksichtigt, ist die Methode der *Partiellen Kleinsten Fehlerquadrate*, auch Projektion auf die latenten Strukturen genannt (engl.: Partial Least Squares Regression (PLS)). PLS kann auf zwei verschiedene Wege durchgeführt werden. Bei PLS wird jeweils die Konzentration eines Analyten modelliert, während die Konzentrationen mehrerer Analyte durch PLS2 simultan bestimmt werden. Das Diagramm in Abb. A.1 zeigt die verschiedenen Ansätze der Modellbildung durch ULR, MLR, PCR und PLS anhand eines Beispiels: Eine Y -Variable sei durch 4 X -Variablen bestimmbar. Die X -Variablen zeigen zwei unterschiedliche Arten von Variationen, die durch den Analyten und eine nichterkannte, kleinere Störung (spektrale Interferenz) bewirkt werden. Bei ULR wird angenommen, daß ein Sensor, z.B. x_1 , selektiv für den Analyten ist. Bei falscher Sensorauswahl, wobei die Selektivität nicht gewährleistet ist, wird die vorhandene Störung fälschlicherweise nicht berücksichtigt, wodurch falsche (systematisch zu große) Meßergebnisse resultieren. Der Ansatzpunkt der MLR ist, daß die beschriebenen X -Variablen vier unabhängige Arten von Information zur Y -Bestimmung beitragen. Da aber tatsächlich nur zwei physikalische Faktoren existieren, führt dies zu Kollinearitätsproblemen. PCR erkennt in der X - X -Kovarianzstruktur zwei Hauptregressionsfaktoren t_1 und t_2 . Die spektrale Störung wird erkannt und kann unter Umständen durch eine graphische Interpretation des Modells identifiziert werden. Die X - X - und X - Y -Kovarianzstrukturen beinhaltet, für PLS erkennbar, einen wichtigeren und einen minder wichtigen Regressionsfaktor t_1 und t_2 , d.h. die Störung wird erkannt und durch die Einbeziehung von Y in der Modellbildungsphase als nur weniger wichtig gewertet.

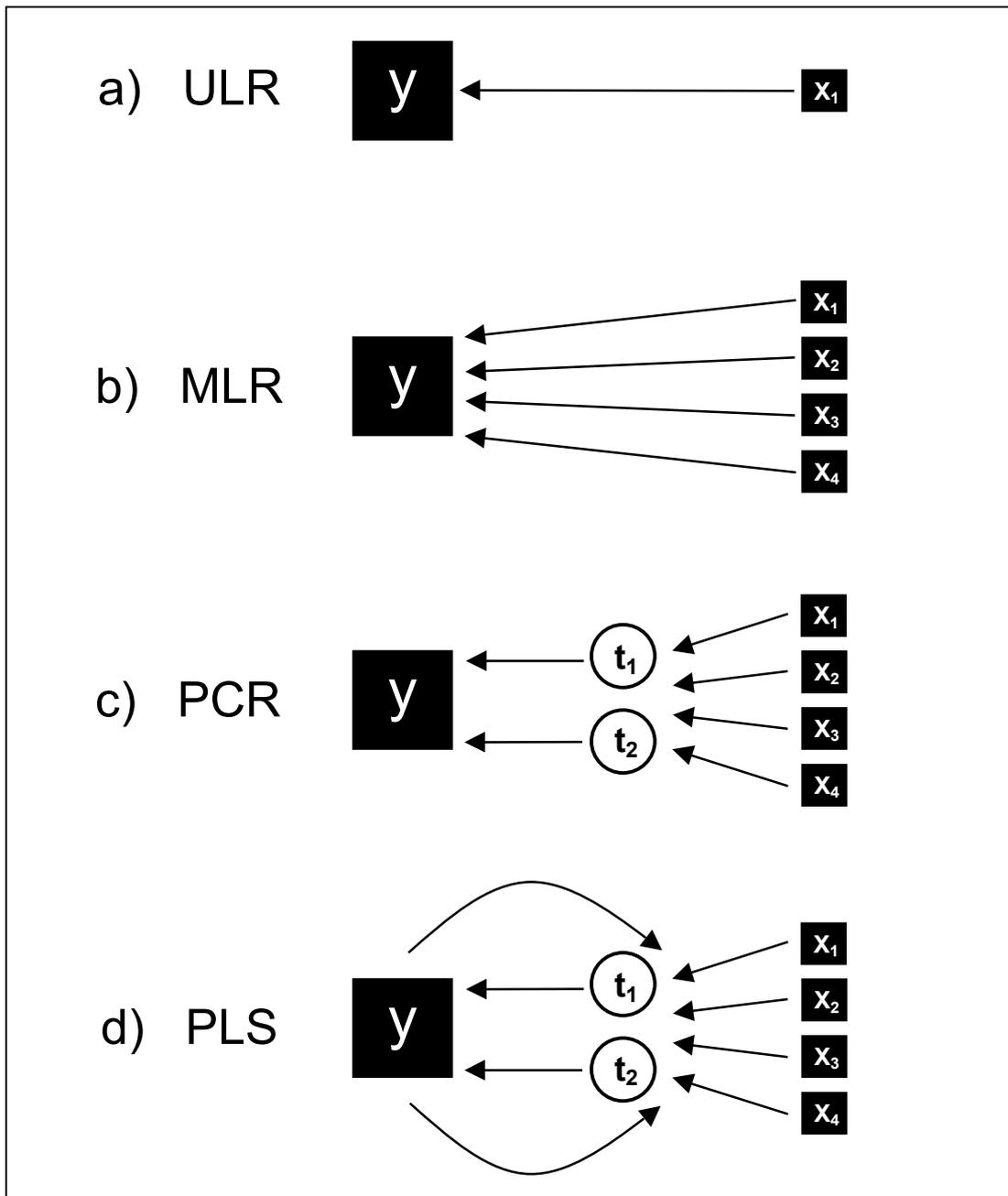


Abb. A.1: Diagramm der verschiedenen Annäherungen an univariaten bzw. multivariaten Kalibrationsmodellen. Eine y -Variable (Elementkonzentration) wird mit einer bzw. 4 x -Variablen (Emissionsintensität eines oder mehrerer Elemente) bestimmt.

7.1.1 Mathematische Formulierung von PCR und PLS

Allgemein ist die Kalibration eine Erstellung einer mathematischen Funktion, die abhängige Variable y (hier: Analytkonzentrationen) im Zusammenhang zu unabhängigen Variablen x (hier: Intensitäten der gemessenen Elementemission) setzt, so daß y aus x bestimmt werden kann:

$$y = f(x) \quad (\text{A.1})$$

Bei der LIBS-Analyse wird üblicherweise die univariate lineare Regression zur Kalibration genutzt. Dies ist die einfachste lineare Modellbildung mit nur einer unabhängigen Variablen $x_{k=1}$ (Sensor, Analytintensität). Es wird angenommen, daß sich die abhängige Variable $y_{j=1}$ als eine lineare Funktion der unabhängigen Variablen $x_{k=1}$ ausdrücken läßt. Die Gleichung für dieses statistische Modell ist:

$$E(y_i) = b_0 + b_{k=1}x_i, \quad (\text{A.2})$$

wobei $E(y_i)$ der Erwartungswert der Funktion ist, b_0 den Achsenabschnitt der Funktion (hier: Konzentration bei Intensität = 0) beschreibt und b_1 die Steigung der linearen Funktion (Meßempfindlichkeit). Da reale Messungen immer nur Stichproben sind, die mit Ungenauigkeiten behaftet sind, wird die Regression der paarweise bestimmten x_i und y_i einen Regressionskoeffizienten kleiner als 1 aufweisen, d.h. zwischen dem wahren Wert $E(y_i)$ und dem bestimmten y_i treten Abweichung (Residuen) auf:

$$\varepsilon_i = y_i - E(y_i) \quad (\text{A.3})$$

$$y_i = b_0 + b_{k=1}x_i + \varepsilon_i. \quad (\text{A.4})$$

Diese Regressionsgleichung lautet in Matrix-Schreibweise ausgedrückt:

$$\mathbf{y} = b_0\mathbf{1} + b_{k=1}\mathbf{x} + \mathbf{e}, \quad (\text{A.5})$$

wobei $\mathbf{1}$ der Einheitsvektor ist. Die Werte für b_0 und $b_{k=1}$ werden bei der univariaten linearen Regression bestimmt, indem die Fehlerquadratsumme ε_i (FQS) minimiert wird. Dies ist das Prinzip kleinster Fehlerquadrate:

$$\text{FQS} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - E(y_i))^2 = \text{Minimum} \quad (\text{A.6})$$

Aus Gln. (A.3) und (A.4) folgt:

$$\text{FQS} = \sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1x_i)^2 = \text{Minimum} \quad (\text{A.7})$$

Die partiellen Ableitungen der Funktion FQS nach b_0 bzw. b_1 müssen verschwinden.

$$\frac{\partial \text{FQS}}{\partial b_0} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \text{FQS}}{\partial b_1} = 0 \quad (\text{A.8})$$

Hierbei entstehen zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, die ohne weiteres gelöst werden:

$$nb_0 + b_1 \sum x_i - \sum y_i = 0 \quad (\text{A.9})$$

$$b_0 \sum x_i + b_1 \sum x_i^2 - \sum x_i y_i = 0 \quad (\text{A.10})$$

Die Lösungen zu Gln. (A.9) und (A.10) lauten:

$$b_0 = \frac{\sum y_i}{n} - b_1 \frac{\sum x_i}{n} = \bar{y} - b_1 \bar{x} \quad (\text{A.11})$$

$$b_1 = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (\text{A.12})$$

Bei ULR ist der Sensor $x_{k=1}$ selektiv für den Analyten $y_{j=1}$. Falls dies nicht der Fall ist, d.h. spektrale Überlagerungen auftreten, kann das Selektivitätsproblem gelöst werden, indem mehrere partiell selektive Sensoren $x_{k=1, 2, 3, \dots, m}$ zur Auswertung benutzt werden. Bei der multivariaten linearen Regression (MLR) entstehen m lineare Gleichungen. Der mathematische Algorithmus bei MLR ist dem von ULR analog. Die Regression entspricht einer Projektion des zentrierten Konzentrationsvektors \mathbf{y} auf die zentrierte Meßdatenmatrix \mathbf{X} durch den Regressionsvektor \mathbf{b} .

$$\mathbf{y} = \mathbf{Xb} + \mathbf{e} \quad (\text{A.13})$$

Dies ist auch zur simultanen Konzentrationsbestimmung mehrerer Analyte $y_{j=1, 2, 3 \dots p}$ anwendbar:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{XB} + \mathbf{E} \quad (\text{A.14})$$

Wie bei ULR wird die Regressionskoeffizientenmatrix \mathbf{B} durch die Minimierung der Summe der Fehlerquadrate bestimmt:

$$\text{SFQ} = \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n \epsilon_{ij}^2 = \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n (y_{ij} - E(y_{ij}))^2 = \text{Minimum} \quad (\text{A.15})$$

Diese Minimierung der Fehlerquadratsumme für die Gleichung $\mathbf{Y} = \mathbf{XB}$ führt ähnlich zum Fall einer einzigen Variable zu der optimalen Matrix geschätzter Regressionskoeffizienten [Gel86, Mar91]:

$$\mathbf{B} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y} \quad (\text{A.16})$$

Für MLR müssen neben der linearen Funktion zwei Bedingungen erfüllt sein. Die Anzahl der Kalibrierproben muß mindestens so groß sein, wie die Anzahl der unabhängigen Vari-

ablen ($n \geq m$). Die Matrixinversion in Gl. (A.16) setzt die lineare Unabhängigkeit (Singularität) der \mathbf{X} -Variablen voraus, da sie nur für diesen Fall definiert ist. In der Spektroskopie sind meist sehr viele Meßgrößen erhältlich, so daß aufgrund einer beschränkten Anzahl von Kalibrierproben eine Auswahl der \mathbf{X} -Variablen erfolgen muß.

Die Hauptkomponentenanalyse (PCA) ist der erste Schritt der Hauptkomponentenregression (PCR). Sie ist eine Methode zur Bestimmung der Hauptkomponenten der \mathbf{X} -Matrix durch Eigenwert- und Eigenvektorberechnung. Aus vielen, linear abhängigen \mathbf{X} -Variablen werden durch Linearkombination wenige orthogonale, latente \mathbf{T} -Variable gebildet, wodurch eine multivariate lineare Regression ermöglicht wird. Der erste Eigenvektor, der zum größten Eigenwert gehört, repräsentiert die Richtung im Raum (Unterraum, der durch die Spalten von \mathbf{X} definiert wird), die den maximalen Anteil an den Variationen innerhalb der Proben beschreibt. Der zweite Eigenvektor, der zum zweitgrößten Eigenwert gehört, beschreibt den maximalen Anteil, der durch den ersten Eigenvektor nicht beschrieben, restlichen Varianz (siehe Abb. A.2)

In Vektorschreibweise wird die erste Hauptkomponente als Linearkombination der ursprünglichen Variablen in folgender Weise ausgedrückt:

$$\mathbf{X}\mathbf{p} = \mathbf{t}, \quad (\text{A.17})$$

wobei \mathbf{p} der erste Eigenvektor der Kovarianzmatrix $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ und \mathbf{t} der sogenannte „Score-Vektor“ ist. \mathbf{t} ergibt sich durch die Projektion von \mathbf{X} auf \mathbf{p} (siehe Abb. A.3) und ein Faktor der Spalten in \mathbf{X} , da er als Linearkombination dieser beschrieben werden kann. Mathematisch gesehen ergibt dieser Faktor die kleinsten Fehlerquadrate, wenn er zur eindimensionalen Beschreibung der Originalvariablen benutzt wird. Werden m Eigenvektoren bestimmt und daraus die „Score-Matrix“ \mathbf{T} gebildet, kann \mathbf{X} als Linearkombination von Score ausgedrückt werden:

$$\mathbf{X}\mathbf{P} = \mathbf{T} \quad (\text{A.18})$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P}^T \quad (\text{A.19})$$

Die Elemente von \mathbf{P}^T werden als „Hauptkomponenten-Loadings“ bezeichnet. Die Loadingsmatrix ist der Cosinus des Winkels zwischen den Eigenvektoren und den Variablenachsen (siehe Abb. A.3). Je näher diese beieinander liegen und je kleiner also der Winkel ist, desto größer ist die Korrelation zwischen der Variable und dem Eigenvektor. Kein Zu-

sammenhang besteht dann bei 90°-Winkel. Physikalisch drücken die Loadingsmatrizen den Einfluß der jeweiligen Variablen auf die jeweilige Hauptkomponente aus.

Nachdem durch PCA \mathbf{X} auf die Eigenvektormatrix \mathbf{P} projiziert und damit als Score-Matrix \mathbf{T} beschrieben wird, wird nun mittels MLR eine Regression der Konzentrationsmatrix \mathbf{Y} auf die Scorematrix \mathbf{T} durchgeführt (Nomenklatur: \mathbf{B} bei MLR entspricht \mathbf{Q}^T bei PCR). D.h. Loadingsmatrix \mathbf{P} repräsentiert die Regressionskoeffizienten von \mathbf{X} auf \mathbf{T} und \mathbf{Q} die Regressionskoeffizienten von \mathbf{Y} auf \mathbf{T} . Schließlich können \mathbf{X} und \mathbf{Y} folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{F} \quad (\text{A.20})$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{TQ}^T + \mathbf{E}, \quad (\text{A.21})$$

wobei in den Residuen \mathbf{E} und \mathbf{F} die nicht systematischen Beiträge, verursacht durch Rauschen, Operatorfehler, vernachlässigbare Effekte etc. enthalten sind.

Die Loadingsmatrix von \mathbf{P}^T und \mathbf{Q}^T ergibt sich dann ähnlich zu dem Fall der MLR wie in Gl. (A.16):

$$\mathbf{P}^T = (\mathbf{T}^T\mathbf{T})^{-1}\mathbf{T}^T\mathbf{X} \quad (\text{A.22})$$

$$\mathbf{Q}^T = (\mathbf{T}^T\mathbf{T})^{-1}\mathbf{T}^T\mathbf{Y} \quad (\text{A.23})$$

Die Vorgehensweise bei PLS ist sehr ähnlich der bei PCR. Allerdings werden die Spalten in \mathbf{Y} benutzt, um die Faktoren in \mathbf{X} zu bestimmen. Abhängig davon, ob eine abhängige Variable (PLS) oder mehrere (PLS2) simultan bestimmt werden, ändert sich der PLS-Algorithmus. Bei PLS entstehen zusätzlich zu den Loadingsvektoren der Hauptkomponente \mathbf{p}_h Loadingsgewichtsvektoren \mathbf{w}_h , die die Kovarianz zwischen \mathbf{X}_{h-1} und \mathbf{y}_{h-1} maximieren. Im Gegensatz zu PCA sind die Loadingsvektoren \mathbf{p}_h nicht orthogonal zueinander, da sie zum Zweck der optimalen Beschreibung der abhängigen Variablen rotiert sind. In diesem System sind Loadingsgewichtsvektoren \mathbf{w}_h und Scorevektoren \mathbf{t}_h orthogonal. Der Unterschied des PLS2-Algorithmus zu PLS ist, daß die Vektoren \mathbf{y} , \mathbf{e} (Fehler bei der Beschreibung von \mathbf{y} durch das PLS-Modell) und \mathbf{q} durch die Matrizen \mathbf{Y} , \mathbf{E} und \mathbf{Q} ersetzt werden, und daß die Kovarianz von $\mathbf{X}_{h-1}\mathbf{w}_h$ ($=\mathbf{t}_h$) nicht zu \mathbf{y} sondern zu \mathbf{u}_h , einer Linearkombination von \mathbf{Y} (\mathbf{U} entspricht der \mathbf{Y} -Scorematrix), maximiert wird. Der PLS2-Algorithmus ist für jeden Faktor iterativ, da die zwei Linearkombinationen \mathbf{t}_h und \mathbf{u}_h unter gegenseitiger Berücksichtigung optimiert werden müssen. Bei der Analyse unbekannter

Proben nach PCR- bzw. PLS-Kalibration werden zunächst durch die ermittelten Faktorladungen bzw. auch Faktorladungsgewichte die latenten Variablen t_h der Meßwerte bestimmt:

$$\text{PCR: } \mathbf{T}_{\text{Probe}} = \mathbf{X}_{\text{Probe}} \mathbf{P} \quad (\text{A.24})$$

$$\text{PLS: } \mathbf{T}_{\text{Probe}} = \mathbf{X}_{\text{Probe}} \mathbf{W} (\mathbf{P}^T \mathbf{W})^{-1} \quad (\text{A.25})$$

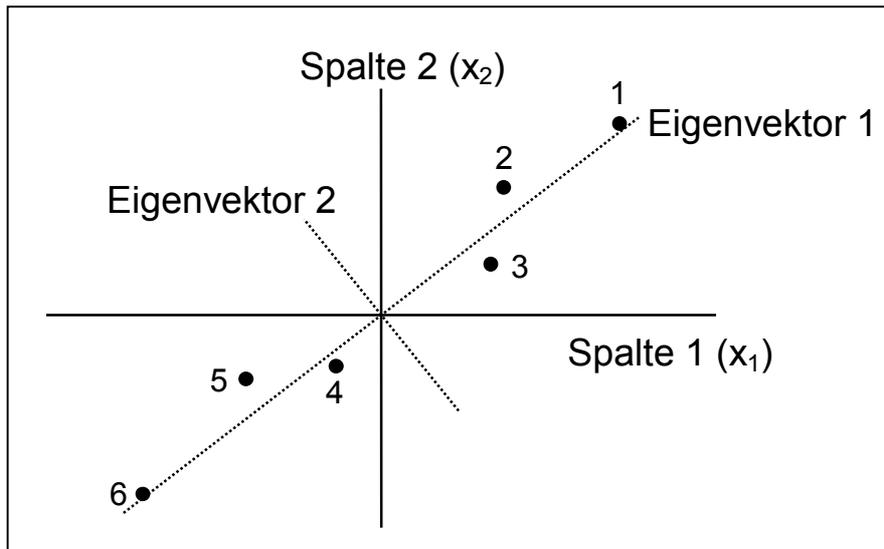


Abb. A.2: Graphische Darstellung des Prinzips von PCA: Zerlegung in Eigenvektoren von X

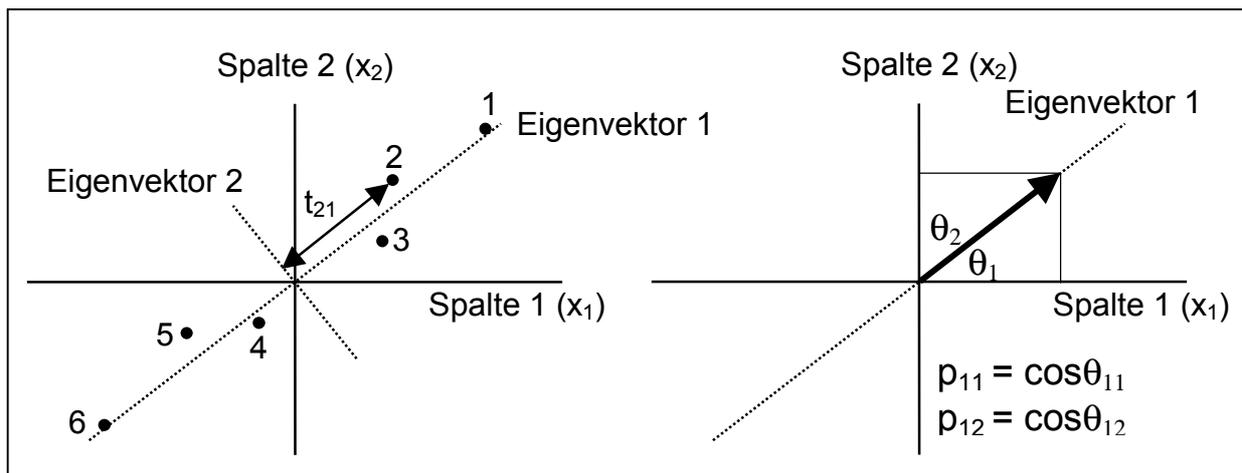


Abb. A.3: Graphische Darstellung des ersten Eigenvektors und der zugehörigen Scores und Loadings

Diese latenten Variablen der Analysenproben dienen abschließend zur Bestimmung der Analytkonzentration:

$$\mathbf{Y}_{\text{Probe}} = \mathbf{T}_{\text{Probe}}\mathbf{Q}^T \quad (\text{A.26})$$

Das numerische Verfahren, das bei der PCR-Modellbildung zur Eigenvektorzerlegung benutzt wird, ist üblicherweise die NIPALS-Methode (**N**onlinear **I**terative **P**artial **L**east **S**quares). Die detaillierten Beschreibungen über die Algorithmen für PCA, PCR, PLS und PLS2 sind in der Literatur zu finden [Man87, Mar91]. Ein kommerzielles Software-Paket wie UNSCRAMBLER (Fa. Camo, Trondheim, Norwegen), welches auf der NIPALS-Methode basiert, wird für die multivariate Kalibration mit mehreren Emissionslinien eines Elements verwendet. In der vorliegenden Arbeit wird das multivariate Kalibrationsmodell PLS zur Spektrenauswertung eingesetzt, da kein quantitativer Unterschied zwischen PCR und PLS besteht.

7.2 Herstellung von Referenzgläsern

Kommerziell erhältliche Referenzgläser können nur einen kleinen Konzentrationsbereich erfassen. Um diesen Bereich für die LIBS-Kalibrierung erweitern zu können, wurden verschiedene Referenz-Borosilikatgläser hergestellt. Die Chemikalien SiO_2 , B_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , MgO , CaCO_3 und TiO_2 wurden mit einer Analysenwaage ($\pm 0,01$ mg) in einen Plastikbehälter eingewogen und mit einer TURBULA-Maschine (Willy A. Bachofen) gut durchgemischt. Die Rohstoffe Li_2CO_3 , Na_2CO_3 und CaCO_3 wirken als Läutemittel, d.h. das Gemenge wird durch die Gasentwicklung bei der Carbonatzersetzung durchgemischt. Diese fünf Referenz-Borosilikatgläser wurden jeweils in einen Aluminiumsintertiegel auf 1200 °C (ca. 30 min lang) in einem Hochtemperaturofen (Nabertherm, HT 04/17) erhitzt. Die geschmolzenen Proben wurden in eine Formvorrichtung ausgegossen und mit Wasser abgeschreckt. Da bei einer Verarbeitungstemperatur von 1200 °C keine vollständige Verflüssigung der Gemenge zu erreichen war, wurden die erstarrten Proben mit einem „Klopper“ gemahlen und dann homogenisiert. Die homogenisierten Gemenge wurden nochmals im Hochtemperaturofen auf 1200 °C für 2 Stunden lang erhitzt. Die erstarrten Proben wurden dann wieder gemahlen und homogenisiert. Diese Vorgehensweise wurde 4 mal wiederholt, um möglichst homogene Referenz-Borosilikatgläser zu erhalten. Die Zusammensetzung der Referenz-Borosilikatgläser wurde durch eine anschließende

Referenzanalyse mittels klassischer Glasanalytik von RFA bzw. ICP-AES bestimmt (s. Tab. 5.1)

Um die Zusammensetzung von HAW-Simulatglas aus der PVA mittels LIBS bestimmen zu können, wurden 12 Mischungen mit unterschiedlichen Gehalten an 27 Elementen vermengt und maschinell durchgemischt (s. Tab. A.4): Diese Referenz-Simulatgläser wurden 2 Stunden lang im Hochtemperaturofen bei 1250 °C gehalten und dann in die Vorrichtung ausgegossen, mit Wasser abgeschreckt, gemahlen und homogenisiert. Dieser Vorgang zur Herstellung von homogenisierten Gläsern wurde auch 4 mal wiederholt. Diese Referenz-Simulatgläser wurden später für die LIBS-Kalibrierung eingesetzt.

7.3 Tabellierte Daten der abgebildeten Messungen

Tab. A1: Die Zusammensetzung der Glasfritte GG-WAK mit deren vorgegebenen Herstellungstoleranzen

Oxide	Gew.-%
SiO ₂	60,0 ± 0,5
B ₂ O ₃	17,6 ± 0,6
Al ₂ O ₃	3,1 ± 0,2
Li ₂ O	3,5 ± 0,2
Na ₂ O	7,1 ± 0,4
MgO	2,2 ± 0,4
CaO	5,3 ± 0,4
TiO ₂	1,2 ± 0,2
Σ	100,0

Tab. A2: Die Zusammensetzung des Glasproduktes GP-WAK

Oxide	Gew.-%
SiO ₂	50,4
B ₂ O ₃	14,8
Al ₂ O ₃	2,6
Li ₂ O	2,9
Na ₂ O	6 (+4,3*)
MgO	1,8
CaO	4,5
TiO ₂	1,0
WAK-HAWC-Simulatlösung	16,0
Σ	100,0

* Anteil an Natrium aus der WAK-HAWC-Simulatlösung

Tab. A3: Die HAWC-Zusammensetzung und vorgegebene Simulation

OZ	Element	Oxid	HAWC-Referenz			HAWC-Simulat		
			Element	Oxid		Element	Oxid	
				g/L	g/L		Gew.-%	g/L
34	Se	SeO ₂	0,08	0,12	0,10	0,08	0,12	0,10
37	Rb	Rb ₂ O	0,38	0,42	0,35	0,38	0,42	0,35
38	Sr	SrO	1,05	1,25	1,03	1,05	1,25	1,04
39	Y	Y ₂ O ₃	0,77	0,97	0,80	0,77	0,97	0,81
40	Zr	ZrO ₂	3,35	4,53	3,75	3,35	4,53	3,77
42	Mo	MoO ₃	4,70	7,06	5,84	4,70	7,06	5,87
43	Tc	TcO ₂	1,22	1,81	1,50	⁻¹⁾	-	-
44	Ru	RuO ₂	3,00	3,95	3,27	3,00	3,95	3,28
45	Rh	Rh ₂ O ₃	0,78	0,96	0,79	⁻²⁾	-	-
46	Pd	PdO	1,81	2,08	1,72	2,05	2,36	1,96
47	Ag	Ag ₂ O	0,17	0,18	0,15	0,17	0,18	0,15
48	Cd	CdO	0,11	0,13	0,11	0,11	0,13	0,11
50	Sn	SnO ₂	0,08	0,11	0,09	0,08	0,11	0,09
51	Sb	Sb ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
52	Te	TeO ₂	0,70	0,88	0,73	0,70	0,88	0,73
55	Cs	Cs ₂ O	4,20	4,46	3,69	4,20	4,46	3,71
56	Ba	BaO	3,10	3,46	2,86	3,10	3,46	2,88
57	La	La ₂ O ₃	2,74	3,21	2,65	11,78	13,82	11,49
58	Ce	CeO ₂	4,02	4,94	4,09	4,02	4,94	4,11
59	Pr	Pr ₂ O ₃	1,88	2,21	1,83	1,88	2,21	1,84
60	Nd	Nd ₂ O ₃	6,73	7,86	6,50	6,73	7,86	6,54
61	Pm	PmO ₂	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
62	Sm	Sm ₂ O ₃	1,49	1,73	1,43	1,49	1,73	1,44
63	Eu	Eu ₂ O ₃	0,17	0,20	0,17	0,17	0,2	0,17
64	Gd	Gd ₂ O ₃	0,51	0,59	0,49	0,51	0,59	0,49
92	U	UO ₂	7,63	9,00	7,44	⁻³⁾	-	-
93	Np	Np ₂ O ₃	0,61	0,67	0,55	⁻³⁾	-	-
94	Pu	PuO ₂	0,25	0,28	0,23	⁻³⁾	-	-
95	Am	Am ₂ O ₃	0,57	0,62	0,51	⁻³⁾	-	-
96	Cm	Cm ₂ O ₃	0,02	0,03	0,02	⁻³⁾	-	-
24	Cr	Cr ₂ O ₃	2,29	3,34	2,76	2,29	3,34	2,78
25	Mn	MnO ₂	0,29	0,46	0,38	0,29	2,27	1,89
26	Fe	Fe ₂ O ₃	8,86	12,66	10,47	8,86	12,66	10,53
28	Ni	NiO	1,83	2,32	1,92	1,83	2,32	1,93
29	Cu	CuO	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03
30	Zn	ZnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
82	Pb	PbO	-	-	-	-	-	-
11	Na	Na ₂ O	24,36	32,84	27,16	24,36	32,84	27,31
12	Mg	MgO	0,55	0,90	0,74	0,55	0,9	0,75
13	Al	Al ₂ O ₃	0,08	0,14	0,12	0,08	0,14	0,12
19	K	K ₂ O	0,29	0,35	0,29	0,29	0,35	0,29
20	Ca	CaO	0,47	0,66	0,55	0,47	0,66	0,55
9	F	F	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02
17	Cl	Cl	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
15	P	P ₂ O ₅	1,49	3,42	2,83	1,49	3,42	2,84
Σ				120,94	100,02		120,27	100,00

¹ Ersetzt durch Mn² Ersetzt durch Pd (teilweise)³ Ersetzt durch La

Tab. A4: Die gemessene Zusammensetzung der Simulatgläser mittels RFA in Gew.-%

	SiO₂	B₂O₃	Al₂O₃	NaO	CaO	MgO	TiO₂	P₂O₅	SrO
GPP 1	55,129	14,833	2,698	11,054	4,670	1,793	1,093	0,480	0,070
GPP 2	58,989	13,116	2,469	10,39	4,255	1,463	0,889	0,481	0,070
GPP 3	50,765	16,844	3,033	11,759	4,647	2,019	1,220	0,481	0,070
GPP 4	51,895	13,963	2,540	10,444	4,396	1,687	1,029	0,456	0,166
GPP 5	50,171	13,499	2,455	11,032	4,250	1,631	0,995	0,538	0,196
GPP 6	52,315	14,076	2,560	10,529	4,431	1,701	1,038	0,459	0,167
GPP 7	54,240	15,092	2,733	9,434	4,674	1,781	1,122	0,321	0,117
GPP 8	55,523	12,345	2,324	9,818	4,005	1,377	0,837	0,456	0,166
GPP 9	47,800	15,86	2,856	11,111	4,361	1,901	1,149	0,456	0,166
GPP 10	51,189	14,242	2,580	10,834	4,411	1,681	1,059	0,454	0,165
GPP 11	50,298	14,754	2,599	11,058	4,443	1,844	1,006	0,453	0,165
GPP 12	45,482	13,341	2,350	12,192	4,018	1,668	0,910	0,712	0,259
	Y₂O₃	ZrO₂	MoO₃	RuO₂	PdO	TeO₂	Cs₂O	BaO	La₂O₃
GPP 1	0,054	0,254	0,395	0,222	0,116	0,050	0,617	0,484	0,776
GPP 2	0,054	0,254	0,396	0,222	0,116	0,050	0,618	0,485	0,777
GPP 3	0,054	0,254	0,395	0,222	0,116	0,050	0,617	0,485	0,777
GPP 4	0,129	0,602	0,938	0,526	0,276	0,118	0,586	0,460	1,842
GPP 5	0,152	0,711	1,107	0,622	0,326	0,139	0,692	0,543	2,176
GPP 6	0,130	0,607	0,945	0	0	0,119	0,590	0,464	1,857
GPP 7	0,090	0,424	0,660	0,370	0,194	0,083	0,412	0,324	1,296
GPP 8	0,129	0,603	0,939	0,527	0,276	0,118	0,587	0,461	1,845
GPP 9	0,129	0,603	0,939	0,527	0,276	0,118	0,586	0,460	1,844
GPP 10	0,128	0,600	0,934	0,524	0,275	0,117	0,583	0,458	1,835
GPP 11	0,128	0,598	0,932	0,523	0,274	0,117	0,582	0,457	1,830
GPP 12	0,201	0,94	1,464	0,822	0,431	0,184	0,914	0,718	2,876
	CeO₂	Pr₂O₃	Nd₂O₃	Sm₂O₃	Gd₂O₃	Cr₂O₃	MnO₂	Fe₂O₃	NiO
GPP 1	0,276	0,123	0,439	0,097	0,033	0,187	0,127	0,708	0,130
GPP 2	0,277	0,124	0,440	0,097	0,033	0,187	0,127	0,709	0,131
GPP 3	0,277	0,124	0,440	0,097	0,033	0,187	0,127	0,709	0,131
GPP 4	0,656	0,293	1,044	0,231	0,078	0,444	0,302	1,681	0,310
GPP 5	0,775	0,346	1,233	0,272	0,092	0,524	0,356	1,986	0,366
GPP 6	0,662	0,295	1,052	0,232	0,078	0,447	0,304	1,695	0,312
GPP 7	0,462	0,206	0,734	0,162	0,055	0,312	0,212	1,183	0,218
GPP 8	0,657	0,293	1,045	0,231	0,078	0,444	0,302	1,684	0,310
GPP 9	0,657	0,293	1,045	0,231	0,078	0,444	0,302	1,683	0,310
GPP 10	0,654	0,292	1,039	0,230	0,077	0,442	0,301	1,674	0,308
GPP 11	0,652	0,291	1,037	0,229	0,077	0,441	0,300	1,670	0,308
GPP 12	1,025	0,458	1,629	0,360	0,121	0,693	0,471	2,625	0,483

Tab. A5: Vergleich der mittels LIBS und PLS bestimmten Konzentrationsverhältnisse mit den RFA-Referenzanalysen für die Simulatgläser (s. Abb. 5.11)

	Referenzanalytik MgO / SiO₂	LIBS + PLS MgO / SiO₂ (n = 3 Linien)	Referenzanalytik Al₂O₃ / SiO₂	LIBS + PLS Al₂O₃ / SiO₂ (n = 4 Linien)
GPP1	0,0325	0,0327 ± 0,0012	0,0489	0,0469 ± 0,0023
GPP2	0,0248	0,0284 ± 0,0012	0,0419	0,0399 ± 0,0019
GPP3	0,0398	0,0367 ± 0,0019	0,0597	0,0595 ± 0,0029
GPP4	0,0325	0,0279 ± 0,0028	0,0489	0,0546 ± 0,0032
GPP5	0,0325	0,0324 ± 0,0038	0,0489	0,0489 ± 0,0029
GPP6	0,0325	0,0309 ± 0,0027	0,0482	0,0421 ± 0,0020
GPP7	0,0328	0,0364 ± 0,0019	0,0486	0,0428 ± 0,0022
GPP8	0,0248	0,0255 ± 0,0025	0,0419	0,0421 ± 0,0026
GPP9	0,0398	0,0431 ± 0,0032	0,0570	0,0552 ± 0,0043
GPP10	0,0328	0,0330 ± 0,0025	0,0504	0,0508 ± 0,0029
GPP11	0,0367	0,0320 ± 0,0030	0,0517	0,0556 ± 0,0032
GPP12	0,0367	0,0369 ± 0,0040	0,0517	0,0648 ± 0,0050
	Referenzanalytik CaO / SiO₂	LIBS + PLS CaO / SiO₂ (n = 11 Linien)	Referenzanalytik TiO₂ / SiO₂	LIBS + PLS TiO₂ / SiO₂ (n = 7 Linien)
GPP1	0,0847	0,0774 ± 0,0018	0,0198	0,0180 ± 0,0029
GPP2	0,0721	0,0743 ± 0,0017	0,0151	0,0161 ± 0,0017
GPP3	0,0915	0,0844 ± 0,0034	0,0240	0,0200 ± 0,0024
GPP4	0,0847	0,0825 ± 0,0039	0,0198	0,0196 ± 0,0023
GPP5	0,0847	0,0893 ± 0,0022	0,0198	0,0243 ± 0,0042
GPP6	0,0847	0,0830 ± 0,0041	0,0198	0,0195 ± 0,0039
GPP7	0,0862	0,0798 ± 0,0026	0,0207	0,0189 ± 0,0034
GPP8	0,0721	0,0795 ± 0,0028	0,0151	0,0180 ± 0,0026
GPP9	0,0912	0,0898 ± 0,0043	0,0240	0,0230 ± 0,0041
GPP10	0,0862	0,0866 ± 0,0042	0,0207	0,0206 ± 0,0052
GPP11	0,0883	0,0873 ± 0,0047	0,0200	0,0218 ± 0,0046
GPP12	0,0883	0,0962 ± 0,0044	0,0200	0,0251 ± 0,0032

Tab. A6: Die gemessene Zusammensetzung der Glasprodukte aus PVA-Anlage mittels RFA in Gew.-%

	SiO₂	B₂O₃	Al₂O₃	NaO	CaO	MgO	TiO₂	P₂O₅	SrO
Soll	50,40	14,78	2,63	9,71	4,52	2,04	1,01	0,67	0,19
PVA1	51,00	14,67	2,68	10,21	4,06	0,92	1,02	0,60	0,11
PVA2	49,36	13,85	2,51	9,45	4,24	1,73	0,97	0,65	0,11
PVA3	49,91	14,40	2,60	9,90	4,31	1,79	0,98	0,66	0,11
PVA4	51,93	14,99	2,71	10,40	4,55	1,85	1,05	0,68	0,11
PVA5	50,73	13,89	2,51	9,48	4,38	1,75	1,03	0,60	0,11
	Y₂O₃	ZrO₂	MoO₃	RuO₂	PdO	TeO₂	Cs₂O	BaO	La₂O₃
Soll	0,13	0,88	1,16	0,46	0,43	0,13	0,55	0,40	1,48
PVA1	0,12	0,49	0,70	1,44	0,94	0,10	0,54	0,43	1,34
PVA2	0,13	1,01	1,56	1,18	0,75	0,10	0,55	0,44	1,34
PVA3	0,12	0,77	0,92	1,54	0,99	0,10	0,55	0,43	1,42
PVA4	0,12	0,20	0,40	0,27	0,19	0,17	0,68	0,56	1,56
PVA5	0,10	0,23	0,30	1,08	0,68	0,11	0,67	0,58	1,47
	CeO₂	Pr₂O₃	Nd₂O₃	Sm₂O₃	Gd₂O₃	Cr₂O₃	MnO₂	Fe₂O₃	NiO
Soll	0,75	0,29	1,26	0,32	0,07	0,41	0,28	1,57	0,28
PVA1	0,57	0,27	1,33	0,36	0,07	0,64	0,26	1,59	0,24
PVA2	0,56	0,27	1,32	0,35	0,07	0,63	0,26	1,58	0,24
PVA3	0,59	0,27	1,37	0,36	0,07	0,65	0,28	1,59	0,26
PVA4	0,78	0,35	1,59	0,41	0,08	0,63	0,32	2,05	0,30
PVA5	0,63	0,31	1,45	0,38	0,07	0,66	0,30	1,84	0,28

Tab. A7: Die für die multivariate Regression verwendeten Spektrallinien von PVA-Glasprodukten

Mg (n=3)	Al (n=4)	Ca (n=11)	Ti (n=7)	Sr (n=2)	Fe (n=4)	Zr (n=4)	Nd (n=3)
383,829	308,215	396,847	365,350	407,771	358,119	383,596	401,225
517,268	309,271	428,301	375,288	421,552	374,948	423,931	490,184
518,361	394,400	428,936	399,864		382,242	468,780	492,453
	396,112	430,253	453,324		404,581	471,008	
		430,774	498,173				
		431,865	499,107				
		442,544	501,419				
		445,478					
		558,876					
		585,745					
		612,222					
		616,217					
La (n=5)	Ru (n=7)	Mo (n=5)	Pd (n=1)	Cr (n=4)	Ni (n=4)	Ba (n=4)	
375,908	349,894	313,259	360,955	357,869	313,259	455,403	
379,478	372,693	317,035		360,553	317,035	493,409	
398,852	372,803	319,397		425,435	319,397	614,172	
412,323	373,043	379,825		520,844	379,825	649,690	
433,374	379,890	386,411					
	379,935						
	419,990						

Tab. A8: Vergleich der mit LIBS bestimmten Konzentrationsverhältnisse der Hauptbestandteile mit der Referenzanalyse von der Glasfritte GG-WAK (s. Abb. 5.8)

Oxid	Sollwert	LIBS + PLS	RFA	ICP-AES
MgO	0,0367	0,0376 ± 0,0011	0,0248 ± 0,0002	0,03095
Al₂O₃	0,0517	0,0522 ± 0,0007	0,0567 ± 0,0006	0,05029
CaO	0,0863	0,0872 ± 0,0007	0,0853 ± 0,0007	0,08511
TiO₂	0,0200	0,0214 ± 0,0007	0,0219 ± 0,0002	0,02063
Li₂O	0,0583	0,0586 ± 0,0005	-	0,05641

Tab. A9: Vergleich der mit LIBS und PLS bestimmten Konzentrationsverhältnisse der Hauptbestandteile mit der Referenzanalyse von den Glasprodukten aus PVA-Anlage (s. Abb. 5.17)

	Referenzanalytik MgO / SiO ₂	LIBS + PLS MgO / SiO ₂ (n = 3 Linien)	Referenzanalytik Al ₂ O ₃ / SiO ₂	LIBS + PLS Al ₂ O ₃ / SiO ₂ (n = 4 Linien)
PVA1	0,0180	0,0316 ± 0,0020	0,0525	0,0474 ± 0,0007
PVA2	0,0351	0,0309 ± 0,0022	0,0508	0,0455 ± 0,0010
PVA3	0,0359	0,0320 ± 0,0064	0,0521	0,0438 ± 0,0005
PVA4	0,0356	0,0298 ± 0,0016	0,0522	0,0396 ± 0,0005
PVA5	0,0345	0,0311 ± 0,0035	0,0495	0,0438 ± 0,0008
Mittelwert	0,0353 ± 0,0006	0,0311 ± 0,0008	0,0514 ± 0,0013	0,0440 ± 0,0029
	Referenzanalytik CaO / SiO ₂	LIBS + PLS CaO / SiO ₂ (n = 11 Linien)	Referenzanalytik TiO ₂ / SiO ₂	LIBS + PLS TiO ₂ / SiO ₂ (n = 7 Linien)
PVA1	0,0796	0,0748 ± 0,0051	0,0200	0,0189 ± 0,0030
PVA2	0,0859	0,0708 ± 0,0038	0,0197	0,0178 ± 0,0029
PVA3	0,0864	0,0717 ± 0,0045	0,0196	0,0179 ± 0,0030
PVA4	0,0876	0,0683 ± 0,0037	0,0202	0,0172 ± 0,0024
PVA5	0,0863	0,0701 ± 0,0040	0,0203	0,0174 ± 0,0032
Mittelwert	0,0852 ± 0,0032	0,0711 ± 0,0024	0,0200 ± 0,0003	0,0178 ± 0,0007

Tab. A10: Vergleich der mit LIBS und PLS bestimmten Konzentrationsverhältnisse der Nebenbestandteile mit der Referenzanalyse von den Glasprodukten aus PVA-Anlage (s. Abbn. 5.18 und 5.19)

	Referenzanalytik SrO / SiO ₂	LIBS + PLS SrO / SiO ₂ (n = 2 Linien)	Referenzanalytik Fe ₂ O ₃ / SiO ₂	LIBS + PLS Fe ₂ O ₃ / SiO ₂ (n = 4 Linien)
PVA1	0,0022	0,0025 ± 0,0004	0,0312	0,0396 ± 0,0012
PVA2	0,0022	0,0023 ± 0,0004	0,0320	0,0355 ± 0,0022
PVA3	0,0022	0,0025 ± 0,0003	0,0319	0,0363 ± 0,0019
PVA4	0,0021	0,0021 ± 0,0006	0,0395	0,0307 ± 0,0017
PVA5	0,0022	0,0024 ± 0,0005	0,0363	0,0324 ± 0,0009
Mittelwert	0,0022	0,0024	0,0342	0,0349
	Referenzanalytik ZrO ₂ / SiO ₂	LIBS + PLS ZrO ₂ / SiO ₂ (n = 4 Linien)	Referenzanalytik Nd ₂ O ₃ / SiO ₂	LIBS + PLS Nd ₂ O ₃ / SiO ₂ (n = 3 Linien)
PVA1	0,0096	0,0084 ± 0,0006	0,0261	0,0293 ± 0,0003
PVA2	0,0205	0,0156 ± 0,0010	0,0267	0,0286 ± 0,0023
PVA3	0,0154	0,0127 ± 0,0021	0,0274	0,0294 ± 0,0010
PVA4	0,0039	0,0089 ± 0,0006	0,0306	0,0260 ± 0,0021
PVA5	0,0045	0,0051 ± 0,0014	0,0286	0,0261 ± 0,0014
Mittelwert	0,0108	0,0101	0,0279	0,0279
	Referenzanalytik La ₂ O ₃ / SiO ₂	LIBS + PLS La ₂ O ₃ / SiO ₂ (n = 5 Linien)	Referenzanalytik RuO ₂ / SiO ₂	LIBS + PLS RuO ₂ / SiO ₂ (n = 7 Linien)
PVA1	0,0263	0,0280 ± 0,0012	0,0282	0,0250 ± 0,0046
PVA2	0,0271	0,0272 ± 0,0015	0,0239	0,0172 ± 0,0030
PVA3	0,0280	0,0303 ± 0,0010	0,0309	0,0376 ± 0,0041
PVA4	0,0300	0,0269 ± 0,0015	0,0052	0,0091 ± 0,0031
PVA5	0,0289	0,0288 ± 0,0004	0,0213	0,0149 ± 0,0034
Mittelwert	0,0281	0,0282	0,0219	0,0208
	Referenzanalytik MoO ₃ / SiO ₂	LIBS + PLS MoO ₃ / SiO ₂ (n = 5 Linien)	Referenzanalytik PdO / SiO ₂	LIBS PdO / SiO ₂ (n = 1 Linie)
PVA1	0,0138	0,0148 ± 0,0023	0,0184	0,0160 ± 0,0013
PVA2	0,0315	0,0194 ± 0,0032	0,0152	0,0148 ± 0,0028
PVA3	0,0185	0,0179 ± 0,0031	0,0198	0,0246 ± 0,0012
PVA4	0,0077	0,0116 ± 0,0015	0,0037	0,0046 ± 0,0008
PVA5	0,0059	0,0077 ± 0,0009	0,0134	0,0139 ± 0,0027
Mittelwert	0,0155	0,0136	0,0141	0,0148
	Referenzanalytik Cr ₂ O ₃ / SiO ₂	LIBS + PLS Cr ₂ O ₃ / SiO ₂ (n = 4 Linien)	Referenzanalytik NiO / SiO ₂	LIBS + PLS NiO / SiO ₂ (n = 4 Linien)
PVA1	0,0125	0,0101 ± 0,0010	0,0047	0,0048 ± 0,0011
PVA2	0,0128	0,0085 ± 0,0011	0,0049	0,0043 ± 0,0002
PVA3	0,0130	0,0121 ± 0,0013	0,0052	0,0049 ± 0,0006
PVA4	0,0121	0,0070 ± 0,0008	0,0058	0,0037 ± 0,0004
PVA5	0,0130	0,0078 ± 0,0010	0,0052	0,0042 ± 0,0007
Mittelwert	0,0127	0,0090	0,0052	0,0044

(Fortsetzung von Tab. A10)

	Referenzanalytik BaO / SiO ₂	LIBS + PLS BaO / SiO ₂ (n = 4 Linien)
PVA1	0,0084	0,0081 ± 0,0018
PVA2	0,0089	0,0075 ± 0,0011
PVA3	0,0086	0,0079 ± 0,0008
PVA4	0,0108	0,0074 ± 0,0009
PVA5	0,0114	0,0086 ± 0,0029
Mittelwert	0,0096	0,0079

7.4 Liste der verwendeten Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie	NIPAL	Nonlinear Iterative Partial Least Squares
AES	Atomemissionsspektroskopie		
ARC	Acton Research Corporation	Nd:YAG-Laser	
CCD	charge coupled device		Festkörperlaser mit Nd-dotiertem Yttrium-Aluminium-Granat Wirtskristall (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)
C++	Programmiersprache		
FWHM	Halbwertsbreite		
FZK	Forschungszentrum Karlsruhe	PAMELA	Pilotanlage Mol zur Erzeugung lagerfähiger Abfälle
GG-WAK	Glasfritte für Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe	PCA	Hauptkomponentenanalyse
GP-WAK	HAW-Glasprodukt	PCR	Hauptkomponentenregression
HAWC	High Active Waste Concentrate	PCS	Photonkorrelations-spektroskopie
ICP	induktiv gekoppeltes Hochfrequenzplasma	PI	Princeton Instruments
INE	Institut für Nukleare Entsorgung des Forschungszentrums Karlsruhe	Pixel	Bildpunkt (picture element)
		PLS	Partial Least Squares Regression
		PVA	Prototypverglasungsanlage des INE am FZK
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	PM	Platinmetallgruppe
LA	Laserablation	REM	Rasterelektronmikroskop
LIBS	Laser-induced Breakdown-Spektroskopie	RFA	Röntgenfluoreszenzanalytik
LS	Lichtstreuung	ULR	univariate lineare Regression
LLA	Laser labor Adlershof Berlin	VEK	Verglasungseinrichtung Karlsruhe
LTG	lokales thermodynamisches Gleichgewicht	VTG	vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht
MIP	Mikrowellen-induziertes Plasma	RT	Raumtemperatur
MCP	Bildverstärker	S/R	Signal/Rausch-Verhältnis
MLR	multivariate lineare Regression	S/U	Signal-Untergrund-Verhältnis
MS	Massenspektrometrie	WAA	Wiederaufarbeitungsanlage
		WAK	Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe

7.5 Liste der verwendeten Symbole

A, B	Einstein-Koeffizienten (Übergangswahrscheinlichkeiten für spontane, induzierte Emission oder induzierte Absorption)	P	Linienprofil (Intensitätsprofil)
		Q	latente Verdampfungskapazität
		R	Regressionskoeffizient
		s	fest (solid)
aq	aquo	s	Gitterkonstante
c	Lichtgeschwindigkeit	S	Spinquantenzahl
c _p	spezifische Wärmekapazität	t	Zeit
D	Durchmesser eines Laserstrahls	T	Temperatur
E	Energie oder Energiedichte	W	Elektronenstoßbreite durch den Stark-Effekt
f	Fokusslänge	z	elektrische Ladung
g	statisches Gewicht (Entartungsgrad)	Z	Zustandsumme
h	Plancksches Quantum	α	Absorptionsgrad
I	Spektralintensität	β ^o ₁	Bildungskonstante für den ersten Komplex
(I)	neutrale Atome im Plasma		
(II)	einfach ionisierte Atome im Plasma	β ^o ₂	Bildungskonstante für den zweiten Komplex
J	Gesamtquantenzahl		
k	Boltzmann-Konstante	Δλ ^N _{1/2}	natürliche Linienbreite
K' _{sp}	für Medium spezifisches Löslichkeitsprodukt	Δλ ^D _{1/2}	Linienbreite durch den Doppler-Effekt
K ^o _{sp}	Löslichkeitsprodukt bei Ionenstärke I = 0	Δλ ^S _{1/2}	Linienbreite durch den Stark-Effekt
L	Bahnquantenzahl	ε	Emissionsgrad
L _D	Debye-Hückel-Länge	ε ₀	absolute Dielektrizitätskonstante
m	Atomgewicht	λ	Wellenlänge
M	Konzentration in mol/L	ν	Frequenz
n	Hauptquantenzahl	θ _B	Blaze-Winkel
N	Anzahldichte der Teilchen	σ	Stefan-Boltzmann-Konstante
N _D	Teilchenanzahl in der Debye-Sphäre	ω ₀	Tailenradius im Strahlfokus
p	Absorptionsparameter der Emissionslinien	ω _p	Plasma(eigen)frequenz

7.6 Liste der verwendeten Indizes

m, p	nieder angeregte Energiezustände (evtl. Grundzustand)	0, a	Atom
		1, i	Ion
n, q	höher angeregte Energiezustände	e	Elektron
IA	induzierte Absorption	m	Molekül
IE	induzierte Emission		
SE	spontane Emission		

8 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Kapitel 2

- Abb. 2.1:** Aufspaltung der Dublettlinien von Na
- Abb. 2.2:** Selbstumkehr im Linienzentrum der Dublettlinien von Na mit 9,7 Gew.-% in einer Glasschmelze bei einer Temperatur von 1200 °C (gemittelt über 100 Laserpulse)
- Abb. 2.3:** Temperaturabhängigkeit der Anzahldichten n der verschiedenen Teilchensorten in einem Stickstoffplasma beim Druck $p = 10^5$ Pa (N_m : Moleküle, N_a : Atome, N_e : Elektronen, $N_{i,z}$: z -fach geladene Ionen, N_{ges} : Summe aller Anzahldichten) [Sei92]
- Abb. 2.4:** Prinzipielle Darstellung zur Plasmaerzeugung und Plasmaemission für die optische Spektralanalyse

Kapitel 3

- Abb. 3.1:** Aufbau der LIBS mit Czerny-Turner-Spektrometer zur Untersuchung an Glasschmelzen
- Abb. 3.2:** Schematische Darstellung des Czerny-Turner-Spektrometers mit einer intensivierten CCD-Kamera
- Abb. 3.3:** Aufbau der LIBS für Untersuchungen an kolloidalen, wäßrigen Lösungen
- Abb. 3.4:** Aufbau der LIBS mit Echelle-Spektrometer zur Untersuchung an Glasschmelzen
- Abb. 3.5:** Schematische Darstellung der Anordnung des Echelle-Spektrometers
- Abb. 3.6:** Prinzipielle Funktionsweise des Echelle-Gitters in Verbindung mit einem Quarzprisma

Kapitel 4

- Abb. 4.1:** Emissionsspektren von Al, Si, Mg und Ca in KCl-Preßlingen sowie von BK7 Glas mit dem Czerny-Turner-Spektrometer (300 Striche/mm)
- Abb. 4.2:** a) Das berechnete Ca-Emissionsspektrum mit 30 intensiven Linien anhand der NIST-Datenbasis [Rea80] und b) das gemessenes LIBS-Spektrum eines mit Ca dotierten KCl-Preßlings mit dem Czerny-Turner-Spektrometer (300 Striche/mm) (* für einfach ionisierte Spezies)
- Abb. 4.3:** Zeitabhängigkeit der Plasmaemission eines BK7 Glases bei Raumtemperatur und bei einer Gitterposition von 290 nm ((a): 50 ns, (b): 100 ns, (c): 150 ns, (d): 200 ns, (e): 250 ns, (f): 350 ns)
- Abb. 4.4:** Zeitabhängigkeit der Plasmaemission eines BK7 Glases bei Raumtemperatur und bei einer Gitterposition von 290 nm für weitere Verzögerungszeit
- Abb. 4.5:** Intensitätsänderung und Signal/Untergrund-Verhältnis der Si(I)_{288,159nm}-Linie eines BK7 Glases in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit

- Abb. 4.6:** Unterschiedliche Anregungscharakteristik der Plasmaspezies im GG-WAK Glas (Glasfritte) bei 1200 °C in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie ((a): 9,0 mJ, (b): 7,0 mJ, (c): 5,0 mJ) (* Interferenz von Magnesium mit gleicher Ionisationsstufe)
- Abb. 4.7:** Optische Eigenschaften eines Borosilikatglases (Glasfritte) in Abhängigkeit von den Anregungswellenlängen im Spektralbereich von 284 bis 290 nm ((a): $E = 3,5 \pm 0,2$ mJ bei 266 nm, (b): $E = 5,0 \pm 0,1$ mJ bei 355 nm, (c): $E = 35,0 \pm 1,0$ mJ bei 532 nm mit 200facher Intensitätsverstärkung)
- Abb. 4.8:** LIBS-Spektrum eines Borosilikatglases mit dem Echelle-Spektrometer bei 1200 °C (Ausschnitt des gesamten LIBS-Spektrum im Spektralbereich von 200 bis 780 nm)
- Abb. 4.9:** Anpassung der gemessenen Linienform mit einem Voigt-Profil (FWHM = 0,039 nm, Meßpunkte mit dem Echelle-Spektrometer, durchgezogene Anpassungslinie und Basislinie mit den Residuen)
- Abb. 4.10:** LIBS-Spektren von Ca bei verschiedenen Verzögerungszeiten im Bereich von 315,0 bis 319,5 nm
- Abb. 4.11:** Zeitliche Änderung der Linienbreite durch die Stark-Verbreiterung von $\text{Ca(II)}_{315,887\text{nm}}$
- Abb. 4.12:** Elektronendichte von $\text{Ca(II)}_{315,887\text{nm}}$ in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit nach Gl. 2.38
- Abb. 4.13:** Boltzmann-Plot nach Gl. (2.31) (gestrichelte Linie) und Saha-Boltzmann-Plot nach Gl. (2.33) (durchgezogene Linie) für die Ca-Linien bei der Verzögerungszeit von 1000 ns.
- Abb. 4.14:** Boltzmann-Plot nach Gl. (2.31) (gestrichelte Linie) und Saha-Boltzmann-Plot nach Gl. (2.33) (durchgezogene Linie) für die Mg-Linien bei der Verzögerungszeit von 1000 ns.
- Abb. 4.15:** Trend der Plasmatemperatur in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit nach Gl. (2.33)
- Abb. 4.16:** LIBS-Spektrum eines technischen Simulatglases aus der PVA-Anlage mit dem Czerny-Turner-Spektrometer
- Abb. 4.17:** Ausschnitt aus den LIBS-Spektren eines HAW-Simulatglases bei 1200 °C im Bereich von 277,5 nm bis 282,0 nm. a): Czerny-Turner- und b): Echelle-Spektrometer
- Abb. 4.18:** Ausschnitt aus den LIBS-Spektren eines HAW-Simulatglases bei 1200 °C im Bereich von 298,0 nm bis 303,0 nm. a): Czerny-Turner- und b): Echelle-Spektrometer
- Abb. 4.19:** Korrelation zwischen den gemessenen und den aus den Referenzdaten genommenen Emissionswellenlängen einiger Elemente in einer Glasfritte ($R \approx 1$; Zahl der Emissionslinien $n = 41$)
- Abb. 4.20:** Flußdiagramm für die Durchführung einer LIBS-Analyse

Kapitel 5

- Abb. 5.1:** Vergleich der LIBS-Spektren von der Glasfritte GG-WAK bei verschiedenen Temperaturen in linearer Skalierung ($T = 20$ und 1200 °C; Die LIBS-Intensität für beide Temperaturen wird auf die Si(I)-Linie normiert)
- Abb. 5.2:** Effekt der Probertemperatur auf die LIBS-Intensität ausgewählter Elemente a): $\text{Ca(II)}_{396,847\text{ nm}}$; b): $\text{Al(I)}_{396,152\text{ nm}}$; c): $\text{Si(I)}_{390,552\text{ nm}}$; d): $\text{Ti(I)}_{394,867\text{ nm}}$.

- Abb. 5.3:** Effekt der Proben­temperatur auf das LIBS-Intensitätsverhältnis bezogen auf Si-Linie a): Ca(II)_{396,847 nm}; b): Al(I)_{396,152 nm}; c): Ti(I)_{394,867 nm}
- Abb. 5.4:** Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse MgO zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik (R = 0,999, n = 4, Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen; a): 383,829 nm; b): 383,230 nm; c): 518,361 nm; d): 517,218 nm)
- Abb. 5.5:** Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse Al₂O₃ zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik (R = 0,980, n = 4, Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen; a): 396,112 nm; b): 394,400 nm; c): 309,271 nm; d): 308,215 nm)
- Abb. 5.6:** Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse CaO zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik (R = 0,993; n = 11; Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen)
- Abb. 5.7:** Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse TiO₂ zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik (R = 0,999; n = 7; Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen)
- Abb. 5.8:** Vergleich der ermittelten Elementzusammensetzung der Glasfritte GG-WAK durch LIBS, RFA und ICP-AES
- Abb. 5.9:** Übersichtsspektrum eines HAW-Simulat­glases im Spektralbereich von 200 bis 780 nm mit dem Echelle-Spektrometer (bestehend aus mehr als 700 Emissionslinien)
- Abb. 5.10:** Vergleich zwischen der Glasfritte GG-WAK und einem HAW-Simulat­glas in linearer Skalierung aus zwei ausgewählten Wellenlängenbereichen
- Abb. 5.11:** Vergleich der mittels LIBS und PLS bestimmten Konzentrationsverhältnisse mit den RFA-Referenzanalysen der für die RFA-Kalibrierung hergestellten Simulat­gläser
- Abb. 5.12:** Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse SrO zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik (R = 0,995, n = 2, Mittelwerte aus jeweils 10 Messungen, gestrichelte Linie für den Sollwert)
- Abb. 5.13:** Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse Fe₂O₃ zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik (R = 0,992, n = 4, Mittelwerte aus jeweils 10 Messungen, gestrichelte Linie für den Sollwert)
- Abb. 5.14:** Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse La₂O₃ zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik (R = 0,996; n = 5; Mittelwerte aus jeweils 10 Messungen, gestrichelte Linie für den Sollwert)
- Abb. 5.15:** Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse Nd₂O₃ zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik (R = 0,991; n = 3; Mittelwerte aus jeweils 10 Messungen, gestrichelte Linie für den Sollwert)
- Abb. 5.16:** Vergleich der mit dem PLS-Modell berechneten Konzentrationsverhältnisse ZrO₂ zu SiO₂ mit den bekannten Konzentrationsverhältnissen aus der Referenzanalytik (R = 0,977, n = 4, Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen, gestrichelte Linie für den Sollwert)
- Abb. 5.17:** Vergleich der mit LIBS und PLS bestimmten Konzentrationsverhältnisse von MgO, Al₂O₃, CaO und TiO₂ mit der Referenzanalyse von RFA für die PVA-

Glasprodukte(a: hypothetischer Sollwert bei homogener Verteilung, b: Mittelwert durch LIBS und c: Mittelwert durch RFA)

Abb. 5.18: Vergleich der mit LIBS und PLS bestimmten Konzentrationsverhältnisse von SrO, Fe₂O₃, Nd₂O₃ und La₂O₃ mit der Referenzanalyse von RFA für die PVA-Glasprodukte (a: hypothetischer Sollwert bei homogener Verteilung, b: Mittelwert durch LIBS und c: Mittelwert durch RFA)

Abb. 5.19: Vergleich der mit LIBS und PLS bestimmten Konzentrationsverhältnisse von RuO₂, PdO, ZrO₂ und MoO₃ mit der Referenzanalyse von RFA für die PVA-Glasprodukte (a: hypothetischer Sollwert bei homogener Verteilung)

Kapitel 6

Abb. 6.1: LIBS-Spektrum von ultrareinem Wasser (Milli-Q-Wasser)

Abb. 6.2: a) Das LIBS-Spektrum von Ba mit einer Konzentration von $7,3 \times 10^{-3}$ mol/L in 0,7 M HNO₃, b) LIBS-Spektren in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit, c) LIBS-Intensität, Untergrundsignal und das Signal/Untergrund-Verhältnis (S/U-Verhältnis) und d) Halbwertsbreite der Spektrallinie von Ba(II) bei 455,40 nm bei verschiedenen Verzögerungszeiten

Abb. 6.3: Signal/Rausch-Verhältnis für Ba(II)_{455,40 nm} bei verschiedenen Verzögerungszeiten. Das Rauschsignal wird als Standardabweichung der Peakamplitude im Spektralbereich von 424,3 bis 429,9 nm ermittelt.

Abb. 6.4: a) LIBS-Intensität und b) Signal/Rausch-Verhältnis von Ba(II)_{455,40 nm} bei verschiedenen Laserpulsenergien. Das Rauschsignal wird im Spektralbereich von 424,3 bis 429,9 nm als eine Standardabweichung der Peakamplitude ermittelt.

Abb. 6.5: a) LIBS-Intensität und b) Signal-Rausch-Verhältnis von Ba(II)_{455,40 nm} bei verschiedenen Brennweiten der Linse. Das Rauschsignal wird im Spektralbereich von 424,3 bis 429,9 nm als eine Standardabweichung der Peakamplitude ermittelt.

Abb. 6.6: a) LIBS-Spektrum von Pb²⁺(aq) und Ba²⁺(aq) mit einer Konzentration von $c[\text{Pb}] = 2,41 \times 10^{-3}$ mol/L (500 ppm) bzw. $c[\text{Ba}] = 3,64 \times 10^{-3}$ mol/L (500 ppm) und b) LIBS-Spektrum von Ca²⁺(aq) von $c[\text{Ca}] = 1,25 \times 10^{-2}$ mol/L (500 ppm). (* Interferenz mit den Emissionslinien desselben Elements)

Abb. 6.7: Lineare Regression für Ca²⁺(aq), Ba²⁺(aq) und Pb²⁺(aq) in doppellogarithmischer Skalierung

Abb. 6.8: Das berechnete LIBS-Spektrum von Eu mit 12 intensivsten Emissionslinien anhand der Datenbasis [Rea80] unter Annahme der Halbwertsbreite von 0,5 nm mit einer Gaußkurve, das gemessene LIBS-Spektrum von $c[\text{Eu}^{3+}] = 6,6 \times 10^{-3}$ mol/L (1000 ppm) bei pH = 0,15 in wäßriger Lösung und die OH-Molekülbande aus dem wäßrigen Lösungsmittel

Abb. 6.9: REM-Aufnahme (Rasterelektronenmikroskop) einer Eu₂O₃(s)-Suspension

Abb. 6.10: LIBS-Spektren für die Eu-Konzentration von $1,97 \times 10^{-4}$ mol/L, a) Eu³⁺(aq)-Ion bei pH = 0,15 in 0,7 M HNO₃-Lösung und b) Suspension von Eu₂O₃(s)-Partikeln bei pH = 5,8 in ultrareinem Wasser

Abb. 6.11: a) LIBS-Intensität und b) Intensität der Lichtstreuung für die Eu₂O₃(s) Suspension und das aquatische Eu³⁺(aq)-Ion in Abhängigkeit von der Eu-Konzentration

Abb. 6.12: LIBS-Spektren von $1,32 \times 10^{-4}$ mol/L Eu in Perchlorsäurelösung bei verschiedenen pH-Werten

Abb. 6.13: Emissionsintensität von $1,32 \times 10^{-4}$ mol/L in Perchlorsäurelösung in Abhängigkeit von pH

Kapitel 7

Abb. A.1: Diagramm der verschiedenen Annäherungen an univariaten bzw. multivariaten Kalibrationsmodellen. Eine y-Variable (Elementkonzentration) wird mit einer bzw. 4x-Variablen (Emissionsintensität eines oder mehrerer Elemente) bestimmt.

Abb. A.2: Graphische Darstellung des Prinzips von PCA: Zerlegung in Eigenvektoren von X

Abb. A.3: Graphische Darstellung des ersten Eigenvektors und der zugehörigen Scores und Loadings

Tabellenverzeichnis

Kapitel 3

Tab. 3.1: Kenngrößen und verwendete Meßparameter der Spektrometersysteme

Kapitel 4

Tab. 4.1: Vergleich des Intensitätsverhältnisses zweier Linien mit gleicher bzw. unterschiedlicher Ionisationsstufe eines Elements bzw. verschiedener Elemente in Abhängigkeit von der Pulsenergie (* Interferenz mit demselben Element)

Tab. 4.2: Verhältnis von Signal zu Rauschen (S/R-Verhältnis (3σ)) in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge

Tab. 4.3: Verzeichnis der ausgewählten Spektrallinien eines Borosilikatglases zur Überprüfung optischer Dichte im Plasma im unterschiedlichen Spektralbereich a): Unsicherheiten innerhalb von 10 %, b): innerhalb von 25 % [Rea80]

Tab. 4.4: Vergleich der Intensitätsverhältnisse zweier Emissionslinien gleicher Ionisationsstufe eines Elements mit den theoretisch berechneten Werten

Kapitel 5

Tab. 5.1: Zusammensetzung der für die Erstellung der Kalibrierung verwendeten Referenz-Borosilikatgläser mit verschiedenen Konzentrationen (Die angegebenen Konzentrationen werden mittels RFA bzw. ICP-AES ermittelt; cf. Herstellung von Referenzgläsern im Anhang)

Kapitel 6

Tab. 6.1: Spektrallinien, Steigung für Kalibrierkurven in doppellogarithmischer Skalierung und Nachweisgrenze (NWG)

Tab. 6.2: Literaturdaten für die Hydrolysekonstanten für Eu^{3+} und das Löslichkeitsprodukt für $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ bei 20 - 25°C

Kapitel 7

Tab. A1: Die Zusammensetzung der Glasfritte GG-WAK mit deren vorgegebenen Herstellungstoleranzen

Tab. A2: Die HAWC-Zusammensetzung und vorgegebene Simulation

Tab. A3: Die Zusammensetzung des Glasproduktes GP-WAK

Tab. A4: Die gemessene Zusammensetzung der Simulatgläser mittels RFA in Gew.-%

Tab. A5: Vergleich der mittels LIBS und PLS bestimmten Konzentrationsverhältnisse mit den RFA-Referenzanalysen für die Simulatgläser (s. Abb. 5.11)

Tab. A6: Die gemessene Zusammensetzung der Glasprodukte aus PVA-Anlage mittels RFA in Gew.-%

Tab. A7: Die für die multivariate Regression verwendeten Spektrallinien von PVA-Glasprodukten

Tab. A8: Vergleich der mit LIBS und PLS bestimmten Konzentrationsverhältnisse der Hauptbestandteile mit der Referenzanalyse von der Glasfritte GG-WAK (s. Abb. 5.8)

Tab. A9: Vergleich der mit LIBS und PLS bestimmten Konzentrationsverhältnisse der Hauptbestandteile mit der Referenzanalyse von den Glasprodukten aus PVA-Anlage (s. Abb. 5.17)

Tab. A10: Vergleich der mit LIBS und PLS bestimmten Konzentrationsverhältnisse der Nebenbestandteile mit der Referenzanalyse von den Glasprodukten aus PVA-Anlage (s. Abbn. 5.18 und 5.19)

9 Literatur

- [Agu 92] Aguilera, J.A., Aragon, C., Campos, J., Determination of Carbon Content in Steel Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **46**, 1382 (1992)
- [Aks 63] Aksel'rud, N.V., Hydroxide Chlorides and Hydroxides of Elements of the Scandium Subgroup and of the Lanthanides, *Russ. Chem. Rev.*, **32**, 353 (1963)
- [Arc 88] Archontaki, H.A., Crouch, S.R., Evaluation of an Isolated Droplet Sample Introduction System for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **42**, 741 (1988)
- [Arc 97] Arca, G., Ciucci, A., Palleschi, V., Rastelli, S., Tognoni, E., Trace Element Analysis in Water by the Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Technique, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1102 (1997)
- [All 72] Allemand, C.D., Spectroscopy of Single-Spike Laser-Generated Plasmas, *Spectrochim. Acta*, **B27**, 185 (1972)
- [Bae 76] Baes, C.F., Mesmer, R.E., "The Hydrolysis of Cations", John Wiley & Sons, New York (1976)
- [Ban 98] Bange, K., Persönliche Mitteilung, Firma Schott Glas
- [Bar 62] Baranger, M., „Spectral Line Broadening“ in Atomic and Molecular Processes, eds. Bates, D.R., Academic Press, New York (1962)
- [Bar 93] Barefield, J.E., Ferran, M.D., Elemental Analysis of Actinide Materials via Atomic Emission from Laser-Initiated Microplasmas, **LA-UR 93/337** (1993)
- [Bec 97] Becker-Ross, H., Florek, S.V., Echelle Spectrometers and Charge-Coupled Devices, *Spectrochim. Acta*, **B52**, 1367 (1997)
- [Bek 76] Bekefi, G., Deutsch, C., Yaakobi, B., „Principles of Laser Plasmas“ eds. Bekefi, G., John Wiley & Sons (1976)
- [Ber 84] Bernkopf, M.F., Hydrolysereaktionen und Karbonatkomplexierung von Dreiwertigem Americium in Natürlichen Aquatischen Systemen, Dissertation der TU München (1984) und Bernkopf, M.F., und Kim, J.I., **Report RCM 02884**, Inst. für Radiochemie, TU München (1984)
- [Ber 92] Bermann, L., Schäfer, C., „Vielteilchen-Systeme“ in Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 5, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1992)

-
- [Ber 98] Berman, L.M., Wolf, P.J., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Liquids: Aqueous Solution of Nickel and Chlorinated Hydrocarbons, *Appl. Spectrosc.*, **52**, 438 (1998)
- [Bet 92] Bettis, J.R., Correlation Among the Laser-Induced Breakdown Thresholds in Solids, Liquids and Gases, *Appl. Opt.*, **31**, 3448 (1992)
- [Bla 92] Blacic, J.D., Pettit, D.R., Cremers, D.A., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Remote Elemental Analysis of Planetary Surfaces, **LA-UR-92-3940** (1992)
- [Bou 66] Boumans, P.W.J.M., "Theory of Spectrochemical Excitation", Hilger & Watts Ltd., London (1966)
- [Bre 62] Brech, F., Cross, L., Optical Microemission Stimulated by a Ruby Maser, *Appl. Spectrosc.* **16**, 59 (1962)
- [Bro 96] Brown, S.D., Sum, S.T., Despagne, F., Chemometrics, *Anal. Chem.*, **68**, 21R (1996)
- [Bun 00] Bundschuh, T., Knopp, R., Müller, R., Kim, J.I., Neck, V., Fanghänel, Th., Application of LIBD to the Determination of the Solubility Product of Thorium(IV)-Colloids, *Radiochim. Acta*, **88**, 625 (2000)
- [Bun 01] Bundschuh, T., Knopp, R., Kim, J.I., Laser-Induced Breakdown Detection (LIBD) of Aquatic Colloids with Different Laser Systems, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **177**, 47 (2001)
- [Bus 90] Busch, K.W., Busch, M.A., „Multielement Detection Systems for Spectrochemical Analysis“, John Wiley & Sons, New York (1990)
- [Byr 96] Byrne, R.H., Sholkovitz, E.R., "Marine Chemistry and Geochemistry of the Lanthanides" in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, eds.: K.A. Gschneidner Jr, L. Eyring, Vol. 23 (Chapter 158), S. 497, North Holland, Amsterdam (1996)
- [Cac 83] Caceci, M. S., Choppin, G. R., The Determination of the First Hydrolysis Constant of Eu(III) and Am(III), *Radiochim. Acta*, **33**, 101 (1983)
- [Cas 97] Castle, B.C., Visser, K., Smith, B.W., Winefordner, J.D., Spatial and Temporal Dependence of Lead Emission in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1017 (1997)
- [Caz 00] Cazalet, J., Uranium Enrichment by Laser: A Technology for the Future, *Atw* **45**, 32 (2000)

- [Ces 94] Cespedes, E.R., Miles, B.H., Lieberman, S.H., „Development of Optical Sensors for the Site Characterization and Analysis Petrometer System (SCAPS)“ in *Optical Sensing for Environmental Monitoring: Proceedings of an International Specialty Conference*, Air and Waste Management Association, Pittsburgh, Pennsylvania, 621 (1994)
- [Cla 96] Clara, M., „Untersuchungen der Inertisierung von Flug- und Kesselaschen mit Laserinduzierter Breakdown-Spektroskopie (LIBS)“, Diplomarbeit der TU München (1996)
- [Cor 77] Corney, A., „Atomic and Laser Spectroscopy“, Clarendon Press, Oxford (1977)
- [Cow 48] Cowan, R.D., Dieke, G.H., Self-Absorption of Spectrum Lines, *Rev. Mod. Phys.*, **20**, 418 (1948)
- [Cre 84] Cremers, D.A., Radziemski, L.J., Loree, T.R., Spectrochemical Analysis of Liquids Using the Laser Spark, *Appl. Spectrosc.*, **38**, 721 (1984)
- [Cre 87] Cremers, D.A., Radziemski, L.J., „Laser Plasmas for Chemical Analysis“ in *Laser Spectroscopy and Its Applications*, eds.: Radziemski, L.J., Solarz, R.W., Paisner, J.A., Marcel Dekker, Inc. (1987)
- [Dia 98] Diakonov, I.I., Tagirov, B.R., Ragnarsdottir K.V., Standard Thermodynamic Properties and Heat Capacity Equations for Rare Earth Element Hydroxides. I. $\text{La}(\text{OH})_3(\text{s})$ and $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$. Comparison of Thermochemical and Solubility Data, *Radiochim. Acta*, **81**, 107 (1998)
- [Dem 00] Demtroeder, W., „Experimentalphysik“, Springer, Berlin (2000)
- [Dim 93] Dimitrijević, M.S., Sahal-Bréchet, S., Stark Broadening of Ca II Spectral Lines, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **49**, 157 (1993)
- [Dim 97] Dimitrijević, M.S., Sahal-Bréchet, S., Stark Broadening of Ba I and Ba II Spectral Lines, *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, **122**, 163 (1997)
- [Dra 71] Drawin, H.W., „Thermodynamic Properties of the Equilibrium and Nonequilibrium States of Plasmas“ in *Reactions Under Plasma Conditions*, eds. Venugopalan, M., Wiley, New York (1971)
- [Dud 98] Dudragne, L., Adam, ph., Amouroux, J., Time-Resolved Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Application for Qualitative and Quantitative Detection of Fluorine, Chlorine, Sulfur and Carbon in Air, *Appl. Spectrosc.*, **52**, 1321 (1998)

- [Epp 96] Eppler, A.S., Cremers, D.A., Hickmott, D.D., Ferris, M.J., Koskelo, A.C., Matrix Effects in the Detection of Pb and Ba in Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **50**, 1175 (1996)
- [Fon 82] Fontana, P.R., „Atomic Radiative Processes“, Academic Press (1982)
- [Fro 66] Frolova, U.K., Kumok, V.N., Serebnikov, V.V., Hydrolysis of Ions of Rare Earth Elements and Yttrium in Aqueous Solutions (in russisch), *Khim. I. Khim. Tekhnol.* **9**, 176 (1966)
- [Gel 86] Geladi, P., Kowalski, B.R., Partial Least Squares Regression: A Tutorial, *Anal. Chim. Acta*, **185**, 1 (1986)
- [Ger 99] Gerthsen, C., Vogel, H., „Gerthsen Physik“, Springer, Berlin (1999)
- [Gle 97] Glezer, E.N., Schaffer, C.B., Nishimura, N., Mazur, E., Minimally Disruptive Laser-Induced Breakdown in Water, *Opt. Lett.*, **22**, 1817 (1997)
- [Gri 64] Griem, H.R., „Plasma Spectroscopy“, McGraw-Hill, New York (1964)
- [Gri 74] Griem, H.R., „Spectral Line Broadening by Plasmas“, Academic Press (1974)
- [Gri 97] Griem, H.R., „Principles of Plasma Spectroscopy“, Cambridge University Press (1997)
- [Hah 97] Hahn, D.W., Flower, W.L., Hencken, K.R., Discrete Particle Detection and Metal Emission Monitoring Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1836 (1997)
- [Hah 98] Hahn, D.W., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Sizing and Elemental Analysis of Discrete Aerosol Particles, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2960 (1998)
- [Hai 96] Haisch, C., Niessner, R., Matveev, O.I., Panne, U., Omenetto, N., Element-Specific Determination of Chlorine in Gases by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *Fresenius J. Anal. Chem.*, **356**, 21 (1996)
- [Hen 95] Henrion, R., Henrion, G., *Multivariate Datenanalyse: Methodik und Anwendung in der Chemie und verwandten Gebieten*, Springer, Berlin, Heidelberg (1995)
- [Hug 75] Hughes, T.P., „Plasmas and Laser Light“, Adam Hilger Pub. (1975)
- [Ito 95] Ito, Y., Ueki, O., Nakamura, S., Determination of Colloidal Iron in Water by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Anal. Chim. Acta*, **299**, 401 (1995)
- [Iup 75] IUPAC (International Union Pure and Applied Chemistry), *Nomenclature, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis II. Data Interpretation*, *Spectrochim. Acta*, **33**, 241 (1975)

- [Jac 81] Jackson, D.J., „Klassische Electrodynamik“, Walter de Gruyter & Co, Berlin (1981)
- [Jim 99] Jiménez-Reyes, M., Solache-Rios, M., Rojas-Hernández, A., Behaviour of Europium(III) and Its Hydroxo and Carbonate Complexes in a Solvent Extraction System with HDBM in 2M NaCl at 303 K, *Radiochim. Acta*, **87**, 125 (1999)
- [Jos 94] Joseph, M.R., Xu, N., Majidi, V., Time-Resolved Emission Characteristic and Temperature Profiles of Laser-Induced Plasmas in Helium, *Spectrochim. Acta*, **B49**, 89 (1994)
- [Kim 97] Kim, D.E., Yoo, K.Y., Park, H.K., Oh, K.J., Kim, D.W., Quantitative Analysis of Aluminium Impurities in Zinc Alloy by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 22 (1997)
- [Kir 60] Kirchhoff, G., Bunsen, R.W., Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen, *Pogg. Ann.*, **110**, 161 (1860)
- [Kit 88] Kittel, C., „Einführung in die Festkörperphysik“, Oldenbourg Verlag, München (1988)
- [Kit 89] Kitamori, T., Yokose, K., Sakagami, M., Sawada, T., Detection and Counting of Ultrafine Particles in Ultrapure Water Using Laser Breakdown Acoustic Method, *Japanese J. Appl. Phys.*, **28**, 1195 (1989)
- [Kni 00] Knight, A.K., Scherbarth, N.L., Cremers, D.A., Ferry, M.J., Characterization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Application to Space Exploration, *Appl. Spectrosc.*, **54**, 331 (2000)
- [Kno 96] Knopp, R., Scherbaum, F.J., Kim, J.I., Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) As an Analytical Tool for the Detection of Metal Ions in Aqueous Solutions, *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 16 (1996)
- [Kno 99] Knopp, R., Neck, V., Kim, J. I., Solubility, Hydrolysis and Colloid Formation of Plutonium(IV), *Radiochim. Acta*, **86**, 101 (1999)
- [Kon 99] Konjevi, N., Plasma Broadening and Shifting of Non-Hydrogenic Spectral Lines: Present Status and Applications, *Physics Reports* **316**, 339 (1999)
- [Köp 79] Köpf, U., „Laser in der Chemie“, Salle & Sauerländer Verlag, Aarau, Frankfurt (1979)
- [Kra 91] Krause, Ch., Luckscheiter, B., Properties and Behavior of the Platinum Group Metals in the Glass Resulting from the Vitrification of Simulated Nuclear Fuel Reprocessing Waste, *J. Mater. Res.*, **6**, 2535 (1991)

-
- [Kuz 93] Kuzuya, M., Matsumoto, H., Takechi, H., Mikami, O., Effects of Laser Energy and Atmosphere on the Emission Characteristics of Laser-Induced Plasmas, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1659 (1993)
- [Lak 83] Lakicević, I.S., Estimated Stark Widths and Shifts of Neutral Atom and Singly Charged Ion Resonance Lines, *Astron. Astrophys.*, **127**, 37 (1983)
- [Lee 97] Lee, Y.-I., Song, K., Cha, H.-K., Lee, J.-M., Park, M.-C., Lee, G.-H., Sneddon, J., Influence of Atmosphere and Irradiation Wavelength on Copper Plasma Emission Induced by Excimer and Q-Switched Nd:YAG-Laser Ablation, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 959 (1997)
- [Loc 68] Lochte-Holtgreven, W.; „Evaluation of Plasma Parameters“ in *Plasma Diagnostics*, ed. Lochte-Holtgreven, North Holland, Amsterdam (1968)
- [Lor 81] Loree, T.R., Radziemski, L.J., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Time-Integrated Applications, *J. Plasma Chem. Plasma Processing*, **1**, 271 (1981)
- [Lor 92] Lorenzen, C.J., Carlhoff, C., Hahn, U., Jogwich, M., Applications of Laser-Induced Emission Spectral Analysis for Industrial Process and Quality Control, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 1029 (1992)
- [Luc 96] Luckscheiter, B., Nesovic, M., Langzeitsicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle: Entwicklung und Charakterisierung eines Glasprodukts für den HAWC der WAK, **FZKA 5825**, Forschungszentrum Karlsruhe (1996)
- [Lun 82] Lundqvist, R., Hydrophilic Complexes of Actinides. I. Carbonates of Trivalent Americium and Europium, *Acta Chem. Scand. A* **36**, 741 (1982)
- [Lut 93] Lutze, W., Verglasung von toxischen, insbesondere hochradioaktiven Abfällen, **KfK 5267**, Forschungszentrum Karlsruhe (1993)
- [Mac 84] Macwhirter, R.W.P., Summers, H.P., „Atomic Radiation from Low Density Plasma“, in *Plasmas*, eds. Barnett, C.F., Harrison, M.F.A., Academic Press (1984)
- [Man 87] Manne, R., Analysis of Two Partial Least Squares Algorithms for Multivariate Calibration, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **2**, 187 (1987)
- [Mar 91] Martens, H., Naes, T., „Multivariate Calibration“, John Wiley & Sons, Chichester (1991)
- [Mas 88] Massart, P.L., Vandegiste, B.G.M., Deming, S.N., Michotte, Y., Kaufman, L., „Chemometrics: A Text Book“, Elsevier Publ., Amsterdam (1988)

- [Mcw 65] McWhirter, R.W.P., „Spectral Intensities“ in Plasma Diagnostic Techniques, eds. Huddlestone, R.H., Leonard, S.L., Academic Press (1965)
- [Moe 44] Moeller, T., Kremers, H.E., Observations on the Rare Earths. Li: An Electro-metric Study of the Precipitation of Trivalent Hydrous Rare Earth Oxides or Hydroxides, *J. Phys. Chem.*, **48**, 395 (1944)
- [Moe 51] Moeller, T., Fogel, N., Observations on the Rare Earths. LXI: Precipitation of Hydrous Oxides or Hydroxides from Perchlorate Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4481 (1951)
- [Mul 96] Multari, R.A., Foster, L.E., Cremers, D.A., Ferris, M.J., Effect of Sampling Geometry on Elemental Emissions in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **50**, 1483 (1996)
- [Nai 82] Nair, G. M., Chander, K., Joshi, J.K., Hydrolysis Constant of Plutonium(III) and Americium(III), *Radiochim. Acta.* **30**, 37 (1982)
- [Nak 96] Nakamura, S., Ito, Y., Sone, K., Hiraga, H., Kaneko, K., Determination of an Iron Suspension in Water by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with Two Sequential Laser Pulses; *Anal. Chem.*, **68**, 2981 (1996)
- [Nec 98] Neck, V., Fanghänel, Th., Kim, J.I., Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden, *Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6110*, Forschungszentrum Karlsruhe, Germany (1998)
- [Nem 95] Németh, B., Kozma, L., Time-Resolved Optical Emission Spectrometry of Q-Switched Nd:YAG Laser-Induced Plasmas from Copper Targets in Air at Atmospheric Pressure, *Spectrochim. Acta*, **B50**, 1869 (1995)
- [Ott 89] Otteson, D.K., Wang, J.C.F., Radziemski, L.J., Real-Time Laser Spark Spectroscopy of Particulates in Combustion Environments Analyses, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 967 (1989)
- [Pak 96a] Paksy, L., Németh, B., Lengyel, A., Kozma, L., Czékkel, J., Production Control of Metal Alloys by Laser Spectroscopy of the Molten Metals. Part 1. Preliminary Investigation, *Spectrochim. Acta*, **B51**, 279 (1996)
- [Pak 96] Pakhomov, A.V., Nichols, W., Borysow, J., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Detection of Lead in Concrete Emission Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **50**, 880 (1996)

-
- [Pal 99] Palanco, S., Cabalin, L.M., Romero, D., Laserna, J.J., Infrared Laser Ablation and Atomic Emission Spectrometry of Stainless Steel at High Temperature, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1883 (1999)
- [Pan 98] Panne, U., Clara, M., Haisch, C., Niessner, R., Analysis of Glass and Glass Metals during the Vitrification Process of Fly and Bottom Ashes by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. Part II. Process Analysis, *Spectrochim. Acta*, **B53**, 1957 (1998)
- [Pea 76] Pearse, R.W.B., Gayson, A.G., „The Identification of Molecular Spectra“, Chapman and Hall, S. 247, London, New York (1976)
- [Rad 81] Radziemski, L.J., Loree, T.R., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Time-Resolved Spectrochemical Applications, *J. Plasma Chem. Plasma Processing*, **1**, 281 (1981)
- [Rad 83] Radziemski, L.J., Loree, T.R., Cremers, D.A. Hoffman, N.M., Time-Resolved Laser-Induced Breakdown Spectrometry of Aerosols, *Anal. Chem.*, **55**, 1246 (1983)
- [Rea 80] Reader, J., Coriss, C.H., Wiese, W.L., Martin, G.A., Wavelengths and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions, Part I. Wavelengths, Part II. Transition Probabilities, NSRDS-NBS 68 (1980) und Reader, J., Coriss, C.H., NIST Spectroscopic Properties of Atoms and Atomic Ions Database 38, Disketten-Version 1.0, U.S. Department of Commerce, NIST, Gaithersburg (1992)
- [Ric 68] Richter, J., „Radiation of Hot Gases“ in *Plasma Diagnostics*, eds. Lochte-Holtgreven, W., North-Holland, Amsterdam (1968)
- [Rös 91] Rösler, H.J., „Lehrbuch der Mineralogie“, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1991)
- [Rot 95] Roth, G., INE's HLLW Vitrification Technology, *Atw* **40**, 174 (1995)
- [Rot 96] Roth, G., Grünewald, W., Weisenburger, S., Fleisch, J., Verglasung Hochradioaktiver Abfälle, *Atw* **41**, 638 (1996)
- [Sch 67] Schindler, P.W., „Heterogeneous Equilibria Involving Oxides, Hydroxides, Carbonates, and Hydroxide Carbonates“ in: *Advances in Chemistry Ser.* **67**, 196 (1967)
- [Sch 83] Schwebel, A.H., Ronn, A.M., Spectroscopy of Laser-Induced Dielectric Breakdown in Gas Mixtures, *Chem. Phys. Lett.*, **100**, 178 (1983)
- [Sch 88] Scholze, H., „Glas Natur, Struktur und Eigenschaften“, Springer, Berlin (1988)

- [Sch 96] Scherbaum, F.J., Knopp, R., Kim, J.I., Counting of Particles in Aqueous Solutions by Laser-Induced Photoacoustic Breakdown Detection, *Appl. Phys.*, **B63**, 299 (1996)
- [Sco 78] Scott, R.H., Strasheim, A., „Laser Emission Excitation and Spectroscopy in Applied Atomic Spectroscopy“, ed. Grove, E.L., Plenum Press, New York (1978)
- [Sdo 89] Sdorra, W., Quentmeier, A., Niemax, K., Basic Investigations for Laser Microanalysis: II. Laser-Induced Fluorescence in Laser-Produced Sample Plumes, *Microchim. Acta*, **II**, 201 (1989)
- [Sdo 92] Sdorra, W., Brust, J., Niemax, K., Basic Investigations for Laser Microanalysis: IV. The Dependence on the Laser Wavelength in Laser Ablation, *Microchim. Acta*, **108**, 1 (1992)
- [Sei 92] Seidel, J., Wende, B., „Plasmen“ in Vielteilchen Systeme, Bergmann Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 5, Kap. 2, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1992)
- [Sil 95] Silva, R.J., Bidoglio, G., Rand, M.H., Robouch, P., Wanner, H., Puigdomenech, I., (OECD, NEA-TDB), „Chemical Thermodynamics of Americium“ in *Chemical Thermodynamics*, Vol. 2, Elsevier Science Publ., North-Holland, Amsterdam (1995)
- [Sjö 83] Sjöström, M., Wold, S., Lindberg, W., Persson, J.A., Martens, H., A Multivariate Calibration Problem in Analytical Chemistry Solved by Partial Least-Squares Models in Latent Variables, *Anal. Chim. Acta*, **150**, 61 (1983)
- [Smi 76] Smith, R.M., Martell, A.E., „Critical Stability Constants“, Vol. 4, Plenum Press, New York (1976)
- [St 97] St-Onge, L., Sabsabi, M., Cielo, P., Quantitative Analysis of Additives in Solid Zinc Alloys by Laser-Induced Plasma Spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **12**, 997 (1997)
- [Su 00] Su, C.F., Feng, S., Singh, J.P., Yueh, F.Y., Rigsby, J.T., Monts, D.L., Cook, R.L., Glass Composition Measurement Using Laser Induced Breakdown Spectrometry, *Glass Technol.*, **41**, 16 (2000)
- [The 95] Theriault, G.A., Lieberman, S.H., Remote In-Situ Detection of Heavy Metal Contamination in Soils Using a Fiber Optic Laser Induced Breakdown Spectroscopy (FOLIBS) System, *SPIE* **2504**, 75 (1995)

-
- [Thi 94] Thiem, T.L., Salter, R.H., Gardner, J.A., Lee, Y.I., Sneddon, J., Quantitative Simultaneous Elemental Determinations in Alloys Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in an Ultra-High Vacuum, *Appl. Spectrosc.*, **48**, 58 (1994)
- [Tho 90] Thomas, E.V., Haaland, D.M., Comparison of Multivariate Calibration Methods for Quantitative Spectral Analysis, *Anal. Chem.*, **62**, 1091 (1990)
- [Ush 72] Usherenko, L.N., Skorik, N.A., Hydrolysis of Rare Earth Metal, Yttrium, Scandium, and Thorium Ions in Water and in Water-Ethanol Mixtures, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **17**, 1533 (1972)
- [Vek 99] Versuchsbericht: Betrieb der Prototypverglasungsanlage PVA, Institut für Nukleare Entsorgung des Forschungszentrums Karlsruhe, unveröffentlicht (1999)
- [Wac 87] Wachter, J.R., Cremers, D.A., Determination of Uranium in Solution Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, **41**, 1042 (1987)
- [Wey 89] Weyl, G.M., „Physics of Laser-Induced Plasma: An Update“ in *Laser-Induced Plasmas and Applications*, eds. Radziemski, L.J., Cremers, D.A., Marcel Dekker Inc. (1989)
- [Wie 66] Wiese, W.L., „Plasma Diagnostic Techniques“ eds. Huddleston R.H. and Leonard, S.L., Academic Press, New York (1966)
- [Wis 94] Wisbrun, R., Schechter, I., Niessner, R., Schröder, H., Kompa, K.L., Detector for Trace Elemental Analysis of Solid Environmental Samples by Laser Plasma Spectroscopy, *Anal. Chem.*, **66**, 2964 (1994)
- [Yam 96] Yamamoto, K.Y., Cremers, D.A., Ferris, M.J., Foster, L.E., Detection of Metals in the Environment Using a Portable Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Instrument, *Appl. Spectrosc.*, **50**, 222 (1996)
- [Zha 95] Zhang, H., Singh, J.P., Yueh, F.-Y., Cook, R.T., Laser-Induced Breakdown Spectra in a Coal-Fired MHD Facility, *Appl. Spectrosc.*, **49**, 1617 (1995)