

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5875

Bestimmung von Spurenelementen in simulierten hochaktiven Abfallgläsern mittels Laserablation-ICP-Massenspektrometrie

E. Fanghänel, K. Gompper, H. Geckeis

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1997

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Optimierung der Laserablations-ICP-Massen-spektrometrie (LA-ICP-MS) zur Multielementbestimmung im Spurenbereich am Beispiel oxidbeladener Gläser aus der Verglasung von simulierten hochradioaktiven Abfalllösungen (WAK-Gläser) beschrieben.

Bei der Laserablation wird mittels eines Laserstrahles punktuell eine geringe Menge eines Feststoffes verdampft. Die verdampften Partikel werden mit einem Argon-Gasstrom in die Plasmafackel eines ICP-Massenspektrometers überführt, dort ionisiert und die gebildeten Ionen anschließend entsprechend ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis im Massenspektrometer analysiert. Die LA-ICP-MS zeichnet sich durch eine einfache Meßprozedur aus, die schnelle Elementbestimmungen erlaubt. Eine zeitaufwendige Probenaufarbeitung, wie z. B. Aufschluß der Probe, ist nicht erforderlich. Wegen der zur Analyse gelangenden sehr geringen Materialmenge bietet sich der Einsatz der LA-ICP-MS bei der Analytik von radioaktiven Proben an.

Im ersten Teil der Arbeit wurden die Laserparameter hinsichtlich effektivem und reproduzierbarem Probenabtrag optimiert. Im zweiten Teil schlossen sich Untersuchungen an Referenzgläsern (RFA-, NIST-Standardgläser) zur Reproduzierbarkeit der Meßwerte an. Im Anschluß daran wurde ein technisches Glas (WAK-Glas) analysiert und Kalibrierungsmöglichkeiten untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei einer Kalibrierung mit optisch gleichen Gläsern gute Wiederfindungsraten erreicht werden, hingegen bei einer Kalibrierung mit optisch ungleichen Gläsern die Wiederfindungsrate schlechter ist. Der Grund dafür liegt in der unterschiedlichen Absorption der verwendeten Laserstrahlung bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$.

Bezüglich der Reproduzierbarkeit konnte festgestellt werden, daß bei homogenen Gläsern (Referenzgläser) eine gute Reproduzierbarkeit erreichbar ist, bei technischen Gläsern hingegen ist sie bedingt durch die größere Inhomogenität schlechter.

Eine Verbesserung der Analyseergebnisse kann von der Erhöhung der Ablationseffizienz durch Verwendung von Laserlicht mit höherer Frequenz und durch den Einsatz speziell hergestellter optisch angepaßter Kalibrierstandards erwartet werden.

Analysis of trace elements in simulated high radioactive waste glasses by means of laserablation-ICP-mass spectrometry

Summary

The present report describes the optimization of the laserablation-ICP-mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the analysis of trace elements in simulated glasses from the vitrification of high radioactive liquid waste (WAK-glass).

By means of a focused laser beam small quantities of material are evaporated from the surface of a solid sample. These particles are transported by an Argon gas stream into the plasma torch of an ICP-mass spectrometer, where they are ionized and detected in accordance with their mass to charge ratio. The laserablation is characterized by a relatively simple procedure of measurement, which allows a rapid element analysis. Time consuming sample preparation, as for example the digestion of the sample, is not necessary. Because of the small amount of material required by the LA-ICP-MS, this method is suited for the analyses of radioactive samples.

The first part of this work the laser parameters were optimized for the effective and reproducible sample evaporation. The second part presents results of the investigation of standard reference glasses and technical glasses.

The results show that acceptable recovery rates are obtained if glasses with similar optical properties are used for the calibration, while the recovery rates are much smaller, if glasses have different optical properties.

This is caused by the different absorption properties of the laser beam at

$\lambda = 1064 \text{ nm}$.

A good reproducibility was observed in the case of the standard glasses. The technical glasses showed lower reproducibility because of their inhomogeneity.

Better results are expected if a laser beam with higher frequency and standards with adapted optical properties for the calibration are applied.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Stand der Technik	2
2.1. Kalibrierung	3
2.2. Signalschwankungen bei der Laserablation.....	4
2.3. Optimierung des Ablationsprozesses	5
2.3.1. Wellenlänge.....	5
2.3.2. Pulsenergie und Pulsdauer des Laserstrahles.....	5
2.4. Beschreibung der Meßmethode	6
3. Optimierung der Laserparameter.....	7
3.1. Vorbemerkungen	8
3.2. Variation der Laserparameter	9
3.2.1. Fokussierung.....	10
3.2.2. Blitzlampenenergie	11
3.2.3. Q-switch Delay	12
3.2.4. Ablationsdauer.....	13
3.3. Optimale Laserparameter	14
3.4. Messung der tatsächlichen Laserenergien.....	14
4. Analyse von Gläsern.....	17
4.1. Experimentelles	18
4.2. Messung der RFA-Standards	18
4.3. Messung der NIST-Standards.....	21
4.4. Messung des WAK-Glases.....	25
5. Schlußfolgerungen und Ausblick	31
6. Literaturverzeichnis.....	32

Einleitung und Problemstellung

Die in der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) gelagerten ca. 80 m³ hochradioaktive Spaltproduktlösungen (HAWC) mit einem Radioaktivitätsinventar von rund 8.9E17 Bq (ca. 25 Mio Curie) sollen in Glas verfestigt werden. Der Verglasungsprozeß sieht einen keramischen Schmelzofen mit innerer Widerstandsheizung vor, in den kontinuierlich sowohl HAWC als auch Glasfritte zudosiert werden und ein abfallhaltiges Glas erschmolzen wird.

Dieses Glas, das als Schmelze in endlagerfähige Kokillen abgefüllt wird, ist mit etwa 15 Gew.-% Bestandteilen aus dem HAWC, hauptsächlich in oxidischer Form, beladen. Bei der Verglasung wird eine homogene Verteilung der Abfallbestandteile angestrebt, um eine gleichmäßige Qualität des Glases hinsichtlich seiner Langzeitstabilität zu gewährleisten. Weiterhin werden an die Glasschmelze Anforderungen bezüglich Schmelztemperatur, Viskosität, Leitfähigkeit usw. gestellt, um eine konstante Prozeßführung sicherzustellen.

Die Qualität des Glasproduktes wird durch die Analyse seiner Zusammensetzung überprüft. Rückschlüsse auf die Prozeßführung sind möglich, indem beispielsweise die Homogenität der Verteilung verschiedener Abfallbestandteile untersucht wird.

Bis jetzt wurden nur Gläser aus Versuchskampagnen mit simulierten HAWC analysiert, entweder nach einem Aufschluß mittels elementspektroskopischer Methoden (ICP-AES, ICP-MS, AAS) aus der resultierenden Lösung oder durch die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an homogenisierten Feststoffproben. Beide Methoden setzen eine Vorbehandlung voraus und geben die Bestandteile der gesamten Probe (sog. "Bulk" -Analysen) an. Sie sind jedoch nicht in der Lage, Aussagen über ihre Verteilung zu machen. Zur Analyse des hochaktiven Glasproduktes ist bis jetzt der Aufschluß und die Elementbestimmung aus der Aufschlußlösung vorgesehen.

Die Laserablation (LA) in Verbindung mit der ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS; ICP: induktiv gekoppeltes Plasma) hat sich in den letzten Jahren als effektive Analysenmethode zur Elementbestimmung in Feststoffen erwiesen. Sie verbindet die Möglichkeit des direkten Einsatzes der Proben ohne Vorbehandlung mit der hohen Nachweisempfindlichkeit der ICP-MS. Darüber hinaus erlaubt die LA die Analyse ausgewählter Bereiche der Probe.

Ziel der in diesem Bericht beschriebenen Arbeiten war es, die Eignung der Laserablation für die Analyse von WAK-Glasprodukt zu untersuchen.

2. Stand der Technik

Die direkte Analyse von Feststoffen ohne vorherigen Aufschluß gewinnt in der Spurenanalytik zunehmend an Bedeutung. Sie hat den Vorteil, daß auf zeitintensive Vorbereitungen, wie z. B. Aufschlußverfahren, verzichtet werden kann. Von großem Interesse sind auch in-situ Untersuchungen an ausgewählten Segmenten geologischer Proben bezüglich eingeschlossener Körner und Verunreinigungen /1/, /2/, /3/, /4/.

Im Zusammenhang mit der Entwicklung der ICP-MS (Massenspektrometrie, bei der die Ionen mittels eines induktiv gekoppeltem Plasmas erzeugt werden) hat in den letzten Jahren die Laserablation (LA) Anwendung gefunden. Die Kopplung von Laserablation und ICP-MS (LA-ICP-MS) kombiniert die Vorteile der ICP-MS (einfache Massenspektren, hohe Empfindlichkeit, geringe Untergrundsignale) mit der direkten Zuführung von durch einen Laser verdampften Proben aus Feststoffen bei Normaldruck. Im Gegensatz dazu sind andere massenspektrometrische Verfahren bei der Probenzuführung auf die Vakuumtechnik angewiesen.

Das Prinzip der Laserablation besteht darin, daß durch die Einwirkung eines fokussierten Laserstrahls auf die Probenoberfläche Teile der Probe verdampft werden, die dann mittels eines Argon-Gasstromes zum ICP-MS transportiert werden. Dort wird das ablatierte Material im Argonplasma (ICP-Teil) atomisiert und ionisiert und anschließend im Massenspektrometer analysiert. (s. Abschnitt : Methodenbeschreibung). Die LA-ICP-MS gestattet neben der Bulkanalyse auch die Bestimmung von Flächen- und Tiefenprofilen, da gute laterale (25-50 µm) und spatiale (1-10 µm) Auflösungen erreichbar sind /6/. Diese Möglichkeiten sind besonders für kleine Proben und Proben mit Einschlüssen von Bedeutung.

Die LA-ICP-MS eignet sich vor allem für die Messung im Spurenbereich. Die Nachweisgrenzen liegen im sub-ppm-Bereich /7/. Die Genauigkeiten der Analysen liegen im Bereich von ± 5 bis ± 20 % /8/, /9/, /10/, /11/.

Die LA-ICP-MS findet trotz ihrer Vorteile, wie einfache Probenpräparation durch direkte Atomisierung fester Proben, geringe Probenmengen und kurze Analysenzeit nur zögernde Anwendung in der Analytik. Grund dafür sind die immer wieder in der Literatur beschriebenen Schwierigkeiten bei der Verfahrenskalibrierung einerseits und andererseits die oftmals mangelhaften Signalreproduzierbarkeiten, die auf die Vorgänge während der Ablation zurückzuführen sind /12/.

2.1. Kalibrierung

Die Voraussetzung für eine erfolgreiche Messung mit der LA-ICP-MS ist die Kalibrierung mit geeigneten Standards, deren Matrix annähernd der zu analysierenden Probe entspricht. Denn unterschiedlich zusammengesetzte Proben können verschiedene physikalische (Siedepunkt, thermische Leitfähigkeit) und optische Eigenschaften (Reflexion, Absorption und Transparenz für Licht) aufweisen und damit unterschiedliches Ablationsverhalten zeigen. Ein solcher matrixangepaßter Standard ist jedoch meist nicht verfügbar. In der Literatur werden z.T. recht unterschiedliche Wege zur Durchführung der Kalibrierung beschrieben.

Eine häufig beschriebene Vorgehensweise bei der Messung von geologischen Proben und Gläsern ist die externe Kalibrierung unter Verwendung eines synthetischen Glasstandards, wie z.B. NIST 610 oder 612 /13/, /5/, /14/, /10/, /11/, /15/, /16/. Dieser vom National Institute of Standards and Technology (NIST) in Gaithersburg (USA) ursprünglich für die Electron-Microprobe-Analyse (EMP) entwickelte Standard, wurde erstmals von Jackson et al. /1/ für die Laserablation angewendet. Die Standards enthalten 61 Elemente mit einer nominellen Konzentration von 50 ppm (NIST612) bzw. 500 ppm (NIST610), die homogen im Glas verteilt sind. Die Untersuchungen von Stix et al. /13/, Jackson et al. /1/, Fedorowich et al. /11/ und Jenner et al. /16/ zeigen, daß für unterschiedliche Proben (geologische Proben, Gläser) eine gute Kalibrierung für einen großen Konzentrationsbereich mit dem NIST-Standard erreicht werden kann.

Eine weitere Möglichkeit, die Kalibrier- und Analysenproben in chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften ähnlich zu gestalten, ist die Herstellung von synthetischen Standards in Form von Tabletten wie bei der Röntgenfluoreszenzanalyse. Dazu werden pulverförmige Referenzmaterialien (z. B. Geostandards) unter Zugabe eines Bindemittels bei einem bestimmten Druck zu Tabletten verpreßt, die dem Beschuß mit dem Laser standhalten müssen /14/, /17/, /18/, /19/, /20/, /21/, /22/, /23/. Außerdem wird die Methode des Schmelzen eines pulverförmigen Standards mit Natrium- oder Lithiumborat zu einem Glastarget angewendet. Die Targets sollen dabei eine bessere Homogenität aufweisen als Tablettenstandards /14/, /11/, /24/. Für beide Methoden werden Genauigkeiten zwischen ± 5 bis ± 20 % angegeben. Bei diesen beiden Verfahrensweisen muß beachtet werden, daß spatiale Analysen von Einschlüssen nicht durchgeführt werden können. Auch besteht durch die Bindemittelzugabe die Gefahr der Analytverdünnung bzw. durch das Aufmahlen des Pulvers eine Kontamination durch den Abrieb im Zerkleinerungsapparat, was sich besonders im Hinblick auf die Spurenanalytik negativ auswirken kann und deshalb Beachtung finden muß.

Eine andere Kalibrationstechnik erfordert die Zudosierung von Standardlösungen über einen Zerstäuber direkt in die sogenannte Quarzfackel, wo das induktiv gekoppelte Plasma des ICP-

MS erzeugt wird /9/. Die Fackel muß dabei so gestaltet sein, daß zwei Zuführungskanäle vorhanden sind, sowohl für die zerstäubte Standardlösung als auch für das mit dem Argon-Gasstrom zugeführte ablatierte Material. Diese Methode ist jedoch, bezüglich der allgemeinen Regel der Ähnlichkeit von Standard und Probe in den physikalischen Eigenschaften, als sehr kritisch zu bewerten.

2.2. Signalschwankungen bei der Laserablation

Ein weiteres Problem bei der Analyse mit der LA-ICP-MS ist neben dem Fehlen geeigneter Kalibrierstandards das Auftreten von Signalschwankungen (Intensitätsschwankungen). Diese können durch eine Drift der Geräteempfindlichkeit oder differierende Materialmengen, die das Plasma erreichen und hauptsächlich durch den Ablationsprozeß selbst bedingt sind, hervorgerufen werden.

Vorhandene Inhomogenitäten der Probe führen zu Unterschieden in der räumlichen Konzentrationsverteilung der Elemente und damit auch zu inhomogenen physikalischen Stoffeigenschaften (Siedepunkt, thermische Leitfähigkeit, Absorption, Transparenz für Licht), woraus unterschiedlich ablatierten Probemengen pro Laserschuß resultieren können. Die dabei entstehenden Signalschwankungen können unter Verwendung eines Elements mit bekannter Konzentration als interner Standard korrigiert werden, indem die Intensitäten der zu bestimmenden Elemente durch die Intensität des internen Standards dividiert werden /11/, /17/, /19/. Der interne Standard soll folgende Forderungen erfüllen /25/:

- gleiche oder zumindest bekannte Konzentration in allen Proben (Kalibrierstandard und unbekannte Probe)
- möglichst monoisotopisch
- keine prägnanten spektralen Masseninterferenzen

Eine weitere Möglichkeit zur Senkung der Signalschwankungen, die durch Inhomogenitäten bedingt sind, ist die Homogenisierung der Probe durch mechanische Zerkleinerung bzw. Herstellung einer Schmelze /12/. Dies bedeutet aber wieder einen zusätzlichen Probevorbereitungsschritt.

2.3. Optimierung des Ablationsprozesses

Darüber hinaus läßt sich die Reproduzierbarkeit bei der Laserablation durch die Optimierung der Laserparameter: Wellenlänge, Pulsdauer und Pulsenergie erhöhen /12/.

2.3.1. Wellenlänge

Die vorwiegend für die Laserablation eingesetzten Nd:YAG-Laser operieren bei einer Wellenlänge von 1064 nm. Diese Wellenlänge wird i.a. als optimal angesehen, da die meisten Materialien in diesem Wellenlängenbereich die Laserstrahlung absorbieren und keine Transparenz auftritt /26/.

Von einigen Autoren werden seit einiger Zeit auch UV-Laser eingesetzt bzw. mit Hilfe eingebauter Kristalle (z.B. Kaliumdihydrogenphosphatkristalle) die Grundwellenlänge von 1064 nm frequenzverdoppelt (532 nm), -verdreifacht (355 nm) oder -vervierfacht (266 nm), um die Absorption des Laserstrahles durch das Probenziel zu erhöhen und damit die Qualität der Laserablation zu steigern /2/, /12/, /16/.

2.3.2. Pulsenergie und Pulsdauer des Laserstrahles

Bei Nd:YAG-Lasern werden diese Parameter vor allem durch den Pulstyp bestimmt, wobei zwischen q-switched (Güte geschaltet) und free-running (freilaufend) gewählt werden kann. Der markante Unterschied zwischen beiden Lasermoden liegt in der Pulsdauer. Beim q-switched-Modus produziert der Laser kurze Pulse (2,5 - 8 ns) mit hohen Energien. Als Ergebnis der hohen Energiedichte des Laserpulses kommt es zu einer Explosion von Mikropartikeln aus der Oberfläche bevor diese verdampft werden können, womit die Gefahr einer selektiven Verdampfung der Probenbestandteile reduziert wird. Es bildet sich direkt über der Probe ein Plasma aus, welches das Target vor weiterem Laserlicht abschirmt und dadurch, im Vergleich zum freilaufenden Modus, die Ablation von weniger Material erlaubt. Dies ist besonders wichtig, um mögliche Ablagerungen am Einlaßsystem (Skimmer, Sampler) des ICP-MS zu verhindern, die durch zu hohe Materialbeladungen des Argonstromes entstehen und zu Memory-Effekten führen, bzw. die Öffnungen ganz blockieren können. Die beim q-switched Modus auf der Meßprobe entstehenden Krater sind flach und ausgedehnt, weshalb sich diese Laserbetriebsart besonders für Bulkanalysen eignet /25/, /28/, /29/, /11/, /30/, /31/, /20/, /1/, /12/, /23/.

Im freilaufenden Modus produziert der Laser lange, stetige Pulse mit Pulsdauern bis zu 200 µs. Da die Pulsenergie zu gering ist, um ein laserinduziertes Plasma über der Probe zu erzeugen, kann der Laserstrahl während der gesamten Pulsdauer auf das Target einwirken. Infolge dieser längeren Wechselwirkung entstehen tiefere Krater mit geringeren Durchmessern, aus de-

nen 20-30 mal mehr Material ablatiert wird als beim q-switched betriebenen Laser. Diese Betriebsart wird besonders für die Tiefenanalyse von Einschlüssen und Verunreinigungen empfohlen. Zu beachten ist allerdings, daß im freilaufenden Modus neben der Verdampfung auch Schmelzprozesse eine Rolle spielen, die zu Inhomogenitäten innerhalb der Probe führen und sich auf die Reproduzierbarkeit der Analyse negativ auswirken können /32/, /28/, /27/, /23/.

2.4. Beschreibung der Meßmethode

Die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Untersuchungen wurden mit einem ICP-Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ Elan 5000 in Kombination mit einem Lasersampler Modell 320 der Firma Perkin-Elmer Sciex durchgeführt. Der Aufbau der Lasersablations-Apparatur ist schematisch in der Abbildung 1 dargestellt. Die Optik und die Ablationszelle mit Proben-tisch des Lasersamplers befinden sich in einer Handschuhbox, um auch radioaktive Proben unter-

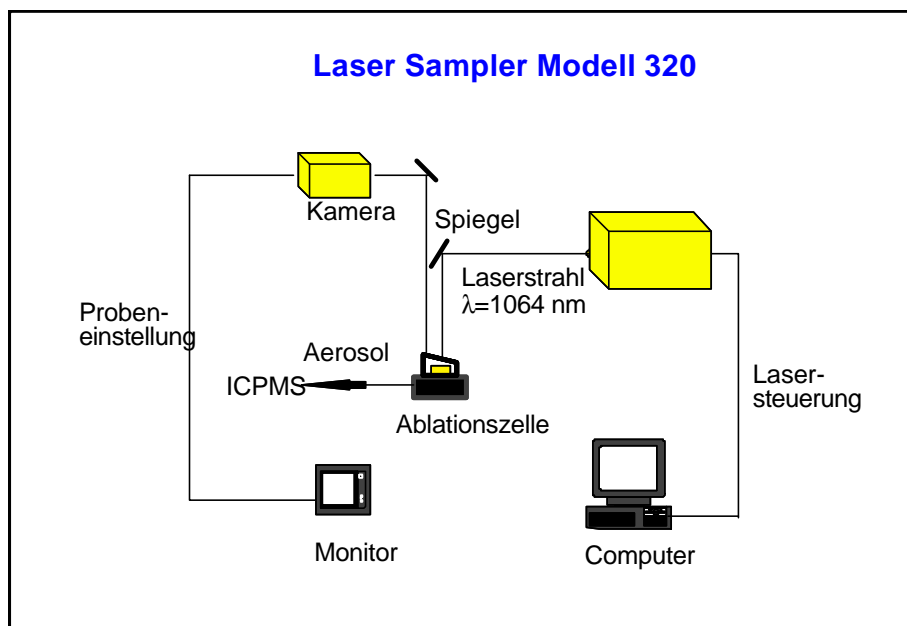


Bild 1: Schematischer Aufbau der Laserablations-Apparatur

suchen zu können.

Der Lasersampler besteht aus einem blitzlampengepumpten Nd:YAG Laser (Neodym dotierter Yttrium Aluminium Granat), der bei der Grundwellenlänge von 1064 nm und einer Pulsfrequenz von 10 Hz Pulsenergien bis zu maximal 500 mJ erzeugen kann. Es sind mit diesem Laser 2 Pulstypen realisierbar: freilaufend und q-switched. Im freilaufenden Modus ist die Pulsdauer bis

zu 200 μs lang und es kann eine maximale Energie von 500 mJ erreicht werden. Im q-switched Betrieb betragen die Pulslängen 2-8 ns bei einer Maximalenergie von 350 mJ /32/.

Der Laserstrahl gelangt über einen Umlenkspiegel und eine Fokulinse auf die Probe, die sich in der gasdichten Quarzglaszelle auf einem verfahrbaren Probenstisch befindet. Durch Variation des Abstandes zwischen Linse und Probe kann der Laserstrahl auf die gewünschte Position der Probenoberfläche fokussiert werden, wobei die Größe des auf der Probenoberfläche entstehenden Kraters zwischen 50-2000 μm variiert werden kann. Es besteht die Möglichkeit den Laserstrahl in einem Punkt auf die Probenoberfläche treffen zu lassen, bzw. entlang einer Linie oder Fläche zu ablatieren, je nach beabsichtigtem Ziel der Analyse.

Die Lasersteuerung und die Positionierung der Probe werden per Computer durchgeführt. Dazu ist der Lasersampler Modell 320 mit einer Videokamera und einem Monitor mit Fadenkreuz ausgerüstet, welches es ermöglicht, die mit dem Laserstrahl zu beschießende Stelle des Targets zu markieren. Die örtliche Fixierung der Probe erfolgt mit Hilfe eines softwaregesteuerten Stufenmotors, der den Probenstisch in die gewünschte Position bezüglich der X-Y-Z-Richtung verfahren kann.

Nach der, durch die Einwirkung des Laserstrahles auf die Probenoberfläche, erfolgten Materialverdampfung wird das Feststoffaerosol mit Hilfe eines durch die Ablationszelle fließenden Argon-Gasstromes über eine etwa 3 m lange Schlauchleitung in das ICP-MS gefördert. Da bei Aerosolen von einem laminaren Fließprofil ausgegangen werden kann, ist nicht anzunehmen, daß es in der Transferleitung zu Feststoffablagerungen kommt.

In der ICP-Fackel kommt es zu einer erneuten Verdampfung, Atomisierung und Ionisierung des ablatierten Materials. Die dann ins Quadropolmassenspektrometer gelangenden Ionen werden entsprechend ihres Masse/Ladungs-Verhältnisses analysiert und über die Gerätesoftware ausgewertet.

Eine Rejustierung des ICP-Massenspektrometers, speziell der Ionenoptik, bei Wechsel von Lösungsanalysen zur Laserablation ist nicht nötig. Im allgemeinen unterscheiden sich die optimalen Instrumentenparameter bei Flüssiganalysen und Laserablation nicht, da die PlasmalokTM Interface -Technologie Unterschiede im elektrischen Potential zwischen Plasma und Interface eliminiert /33/.

3. Optimierung der Laserparameter

3.1. Vorbemerkungen

Am Anfang der experimentellen Arbeiten standen Untersuchungen zum Einfluß der Laserparameter auf die Signalintensitäten verschiedener Elemente. Laser weisen eine Vielzahl von Betriebsparametern auf, deren entsprechende Variation zu optimalen Resultaten führen kann. Für die Untersuchung von Gläsern wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Parameter variiert.

Tabelle 1: Variierbare Laserparameter

Einflußgrößen	Niveau
Blitzlampenenergie in J	30; 50; 60
Q-switch Delay in μ s	100; 200; 300; 400; 500
Laserablationszeit in s	15; 30; 60; 90
Fokussierung in mm	57; 57.8; 58.5; 58.9

Die Betriebsparameter der ICP-MS, die für alle Versuche mit der Laserablation konstant gehalten wurden, sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2 : ICP-MS Betriebsparameter

Leistung	1050 W
Plasmagasstrom	15 L / min
Nebulizer Gasstrom	0.9 L / min
Auxiliary Gasstrom	0.9 L / min
Scanning Mode	Peak Hop
Massenbereich	6...254 amu

Zur Optimierung der Laserparameter wurde das Grundglas GG-WAK eingesetzt, dessen Zusammensetzung in Tabelle 3 zusammengefaßt ist.

Das ablatierte Material wurde wie oben beschrieben ins ICP-MS geleitet und die gemessenen Intensitäten mit dem Grafikprogramm der integrierten Software dargestellt. Im Anschluß daran wurden mit einem Meßgerät vom Typ Mentor (Firma Scientech) die Laserenergien gemessen, um diese den Einstellungen der Blitzlampenenergie und des q-switch Delay per Computer entsprechend zuordnen zu können. Die für die einzelnen Lasereinstellungen erzielten Ergebnisse sind in Abschnitt 5.1. erläutert.

Tabelle 3 : Zusammensetzung von Grundglas GG-WAK

Oxide	Oxid / Gew-%	Element / Gew-%
SiO ₂	60.0	28.0
B ₂ O ₃	17.6	5.5
Al ₂ O ₃	3.1	1.6
Li ₂ O	3.5	1.6
Na ₂ O	7.1	5.3
MgO	2.2	1.3
CaO	5.3	3.8
TiO ₂	1.2	0.7

3.2. Variation der Laserparameter

Bei den Untersuchungen wurden die Einstellungen des ICP-MS (s. Tabelle 2) stets konstant gehalten und nur die Betriebsparameter des Lasers variiert, um optimale Signalintensitäten (ca. 2000-4000 Impulse pro Sekunde) zu erzielen. Vorversuche zeigten, daß die Variation der ICP-MS-Parameter, wie Generatorleistung (Plasmaanregung) und Argongasstrom, keine nennenswerten Änderungen der Empfindlichkeiten bewirkten. Deshalb wurden in das Versuchsprogramm nur die Variation der Laserparameter:

- Blitzlampenenergie
- q-switch Delay
- Ablationszeit
- Fokussierung

aufgenommen. Für Blitzlampenenergie und q-switch Delay sind im Manual des Lasers Richtwerte angegeben, die zunächst bei der Variation der anderen Parameter Ablationszeit und Fokussierung konstant gehalten wurden. Für die Blitzlampenenergie sind das 40 J und für das q-switch Delay 240 µs. Die Optimierungsprozedur wird am Beispiel des GG-WAK erläutert. Es handelt sich dabei um ein weißes, homogen geschmolzenes Glas (Zusammensetzung s. Tabelle 3), das für den Laserstrahl eine höhere Transparenz aufweist als vergleichsweise dunkles Glas. Diese Transparenz, die durch schlechtere Absorptionseigenschaften für den Laserstrahl gekennzeichnet ist, bildet sicher einerseits einen Nachteil für die Effizienz der Ablation, andererseits jedoch einen Vorteil bezüglich der zu messenden Intensitäten der Hauptkomponenten. Diese sind aufgrund der Transparenz dieses Glases nicht so hoch, so daß sie nicht zum Overflow des Meßsignals im Massenspektrometer führen. Es ist jedoch klar, daß die Op-

timierung der Lasereinstellungen für jedes neu zu analysierende Probenmaterial neu durchzuführen ist, da die optischen Eigenschaften der Probe den Haupteinfluß auf die Ablationseffizienz ausüben.

3.2.1. Fokussierung

Als erste Einflußgröße wurde die Fokussierung des Laserstrahles variiert. Sie ergibt sich aus dem Abstand zwischen Fokuslinse und Oberfläche der Glasprobe und ist variabel einstellbar. Der Einstellungsbereich liegt zwischen 56 und 62,6 mm, wobei 62,6 mm der größten Entfernung zwischen Probe und Fokuslinse entspricht.

Es wurden vier Fokuseinstellungen untersucht :

- 58.9 mm
- 58.5 mm
- 57.8 mm
- 57.0 mm

Die für die Hauptkomponenten Li, B, Mg, Al, Si und Ca erhaltenen Intensitäten sind in Abhängigkeit von der Zeit in Bild 2 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß bei einem Abstand von

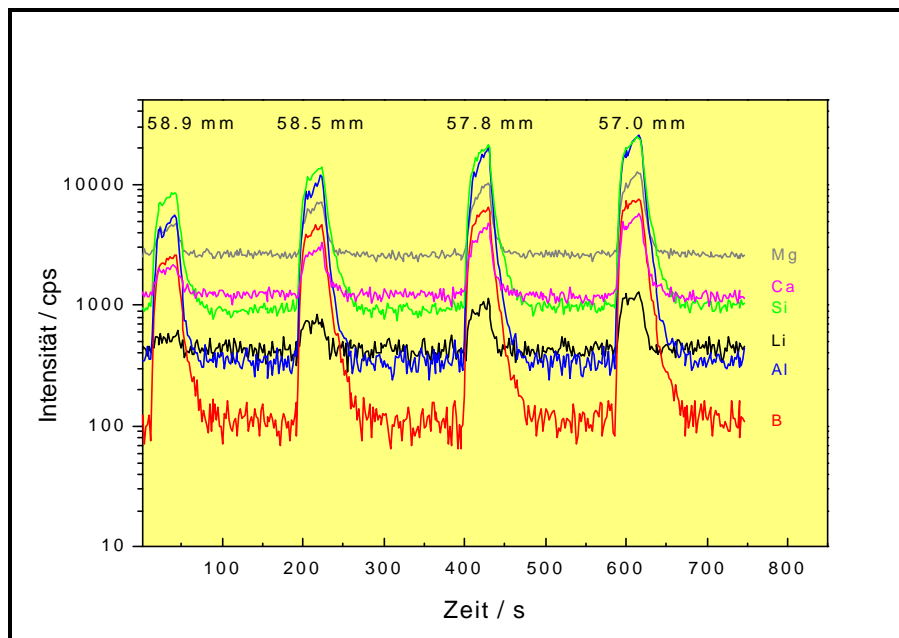


Bild 2: Optimierung der Intensitäten für GG-WAK durch Fokussierung des Laserstrahles im Bereich von 57-58.9 mm

58.9 mm die gemessenen Intensitäten am geringsten sind. Hier ist die Effizienz der Ablation zu gering, um genügend Material zu verdampfen. Grund dafür ist die Fokussierung des Laser-

strahles, die zu weit über der Probenoberfläche liegt, und damit eine effiziente Wechselwirkung der Laserstrahlung mit der Probe nicht möglich ist. Bei Verlagerung des Fokus auf die Probenoberfläche und unter diese, was bei den Einstellungen von 58.5 mm bzw. 57.8 mm und 57.0 mm der Fall ist, steigt die Intensität der Meßsignale. Die Maximalwerte, die sich zahlenmäßig kaum unterscheiden, liegen bei den Einstellungen von 57.8 und 57.0 mm,. Eine Fokussierung im Bereich dieser beiden Werte erscheint deshalb für das GG-WAK- Glas als optimal.

Wie aus Bild 2 ersichtlich gehen die Meßsignale nach dem Ende jedes Ablationszyklusses wieder auf die Ausgangswerte zurück. Das ist ein Zeichen dafür, daß es an keiner Stelle im Transferschlauch oder Kupplungsstück zwischen Ablationszelle und ICP-MS zu Ablagerungen kommt, die zu Kontaminationen oder Memoryeffekten führen könnten.

3.2.2. Blitzlampenenergie

Ein weiterer Parameter, der auf die Menge an ablatiertem Material und damit auf die zu messenden Ionen Einfluß ausübt, ist die Blitzlampenenergie. Über sie kann die Höhe der, auf die Probe einwirkenden, Laserenergie festgelegt werden. Ihre Einstellung erfolgt über den steuernden Computer, indem die Energiewerte zwischen 10-70 J variiert werden können. Dem Bild 3 sind die Ergebnisse zu entnehmen, die aus der Änderung der Blitzlampenenergie auf dem Niveau: 30 J, 40 J, 50 J und 60 J resultieren.

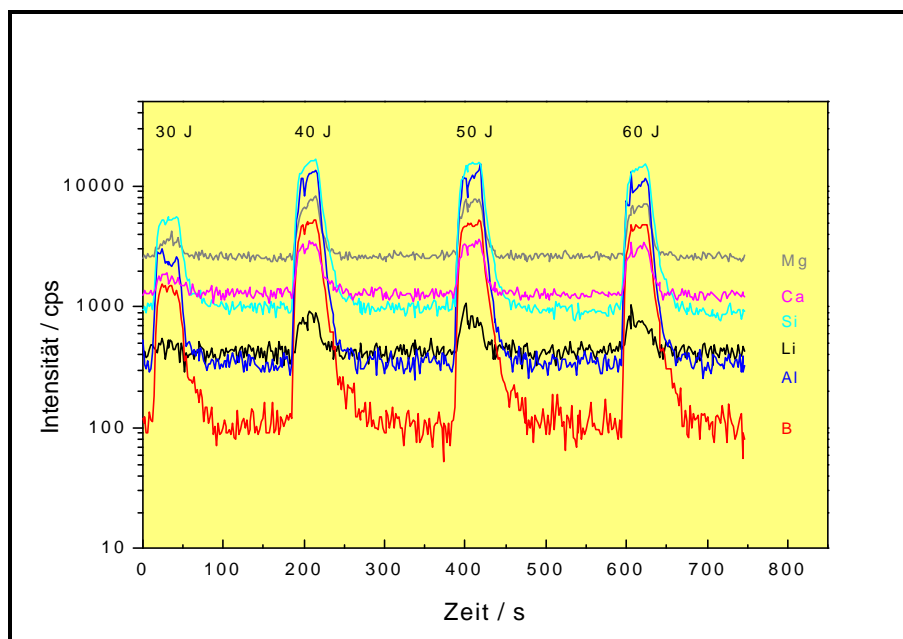


Bild 3: Optimierung der Intensitäten für GG-WAK durch Änderung der Blitzlampenenergie im Bereich von 30 bis 60 J

Es ist zu erkennen, daß die gemessenen Signale für die Blitzlampenenergie von 30 J deutlich niedriger liegen, als die für die drei anderen Energiewerte. Offensichtlich reicht die bei dieser Einstellung einwirkende Laserenergie nicht aus, ausreichend viel Material zu verdampfen. Zwischen 40, 50 und 60 J Blitzlampenenergie ist dagegen keine gravierende Änderung der registrierten Impulse festzustellen. Damit könnten alle drei als optimal angesehen werden. Vom Hersteller wird ein Energiebereich für die Blitzlampe von 35 - 45 J empfohlen wird. Der Grund ist, daß zu hohe Energien zu Rückreflektionen des Laserstrahles durch das Glasfenster der Ablationszelle führen können, was eine potentielle Schädigung der Fokulinse zur Folge haben kann. Im Falle des hier gemessenen GG-WAK-Glases bedeutet dies, die Blitzlampenenergie auf 40 J festzulegen. Mit dieser Einstellung werden gute Empfindlichkeiten bei der Detektion mit der ICP-MS erreicht und bezüglich des Lasersamplers liegt man sicherheitstechnisch ebenfalls im optimalen Bereich.

3.2.3. Q-switch Delay

Eine weitere Größe, über die die Laserenergie geregelt werden kann, ist das Q-switch Delay, das in einem Bereich von 100 - 550 μ s einstellbar ist. In einer ersten Versuchsreihe wurden das Q-switch Delay im Bereich: 100, 200, 300, 400 und 500 μ s untersucht. Die in Bild 4 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die optimalen Signale bei einer Einstellung zwischen 200 und 300 μ s zu erwarten sind. Bei Einstellungen von 100 bzw. 500 μ s wurden

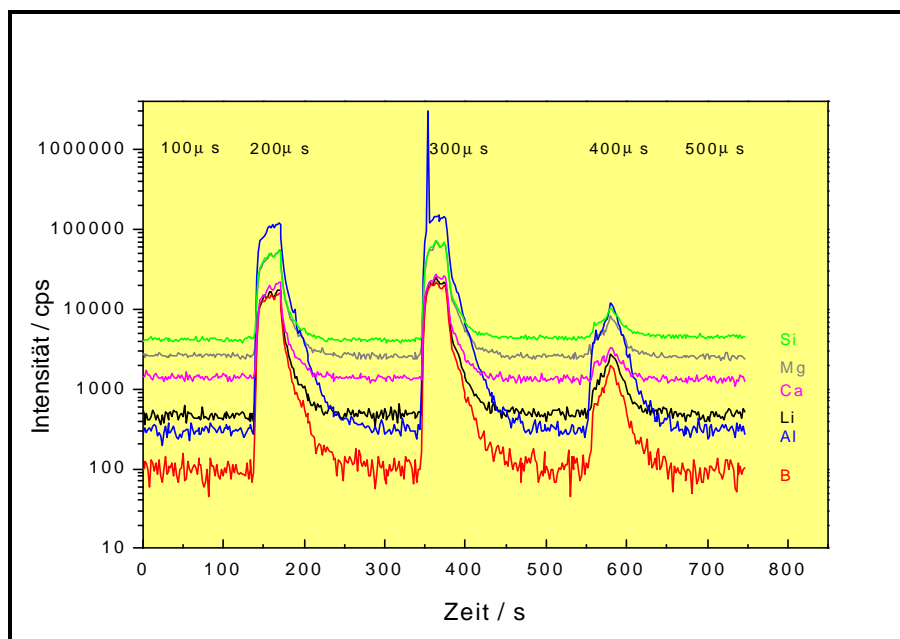


Bild 4: Optimierung der Intensitäten für GG-WAK durch Änderung des Q-switch Delay im Bereich von 100 bis 500 μ s

keine Impulse gemessen, d. h. die einwirkende Laserenergie ist zu gering und es wird kein Material ablatiert. Bei 400 μs kommt es zwar zu einer Materialverdampfung, die jedoch nur geringe Meßsignale auslöst.

Um noch genauere Aussagen bezüglich des Q-switch Delay zu erhalten, wurden in einer weiteren Versuchsreihe, deren Ergebnisse dem Bild 5 entnommen werden können, die Pulse im Bereich zwischen 200 und 300 μs in Schritten von jeweils 20 μs untersucht. Der Unterschied zwischen den einzelnen Signalen ist nicht groß, es läßt sich jedoch erkennen, daß bei 240 μs ein Maximum auftritt. Demnach ist eine Q-switch-Delay - Einstellung von 240 μs als optimal für dieses Glas anzusehen.

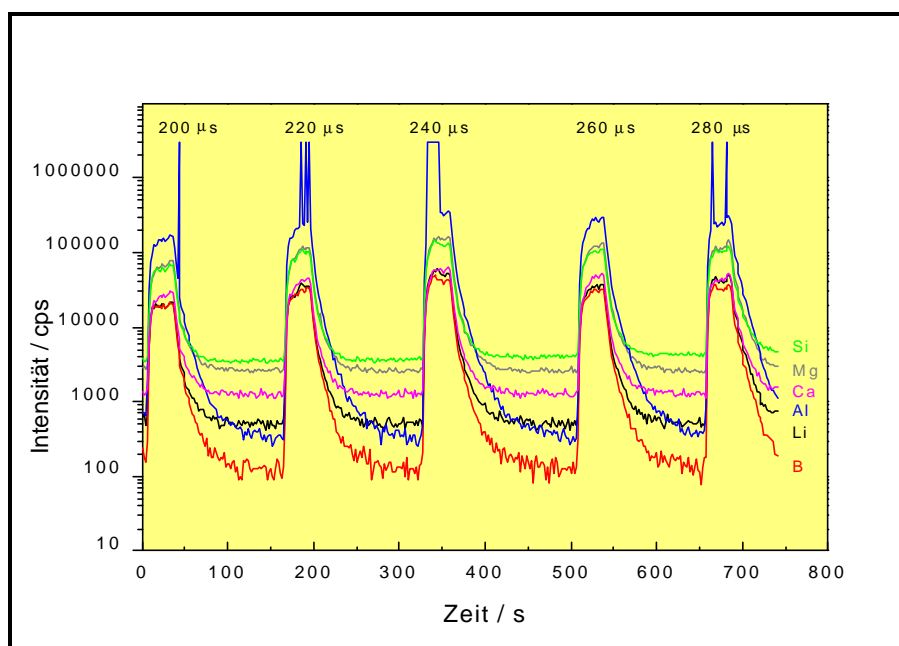


Bild 5: Optimierung der Intensitäten für GG-WAK durch Änderung des Q-switch Delays im Bereich von 200 bis 300 μs

3.2.4. Ablationsdauer

Als letzte Einflußgröße auf die Ablationseffizienz und die daraus resultierenden Meßsignale kommt die Ablationszeit in Betracht. Unter dieser wird die Zeit verstanden, während der der Laserstrahl auf die Probenoberfläche einwirkt und so die Möglichkeit zur Materialverdampfung gegeben ist.

Die Ablationszeit wurde in 4 Stufen verändert: 30,40, 50 und 90 s.

Den in Bild 6 enthaltenen Ergebnissen ist zu entnehmen, daß sich die Meßsignale für die 30 und 40 s kaum unterscheiden. Bei 50 s liegt eine leichte Erhöhung der Empfindlichkeiten vor, demgegenüber sich die Werte bei einer Ablation von 90 s nicht signifikant unterscheiden. Es

sollte nach diesen Ergebnissen also eine Ablationszeit von mindestens 50 s vorgesehen werden, um effektive und verwertbare Meßsignale zu bekommen.

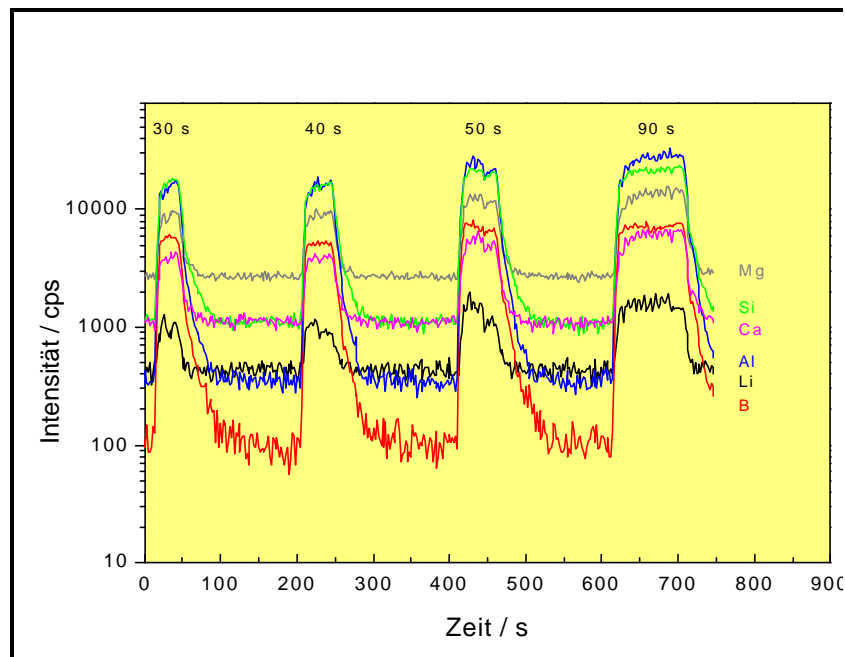


Bild 6: Optimierung der Intensitäten für GG-WAK durch Änderung der Ablationszeit im Bereich von 30 bis 90 Sekunden

3.3. Optimale Laserparameter

Als Resümee der für das GG-WAK-Glas durchgeführten Untersuchungen kann festgestellt werden, daß die optimalen Laserparameter bei folgenden Werten liegen:

- Blitzlampenenergie : 40 J \cong 195 mJ Laserenergie
- Q-switch Delay : 240 μ s
- Ablationszeit : > 50 s
- Fokussierung : 57.8 mm

3.4. Messung der tatsächlichen Laserenergien

Im Anschluß an die Optimierung der Laserparameter wurde eine Messung der tatsächlich auf das Glastarget einwirkenden Laserenergien durchgeführt. Die aus dem Laser emittierte Energie spaltet sich am Umlenkspiegel in den Teil, der auf der Probenoberfläche auftrifft (Reflexion), und in einen zweiten Teil (Transmission), der durch den Umlenkspiegel nach außen transmittiert wird.

Zur Energiemessung wurde die Optik des Lasersamplers verfahren und der Meßkopf des Energiemeßgerätes in den Laserstrahl gerichtet, um die Emission des Lasers zu ermitteln. Mit zurückgestellter Optik wurde danach die durch den Umlenkspiegel transmittierte Energie gemessen. Die Differenz beider Größen ergibt die tatsächlich auf die Targetoberfläche einwirkende Laserenergie, die dann den jeweiligen Einstellungen der Blitzlampenenergie und des Q-switch Delay zugeordnet werden kann. Als erste Versuchsreihe wurden die Energien bei verschiedenen Blitzlampeneinstellungen im Q-switch Delay von 240 μ s gemessen. Die Werte sind in Tabelle 4 und Bild 7 zusammengestellt. Logischerweise ergibt sich bei der größten Blitzlampeneinstellung von 70 J auch der höchste Energiewert von 330 mJ. Bei einer Einstellung der Blitzlampenenergie von 40 J, die für die vorliegenden Untersuchungen verwendet wurde, konnte ein Wert von 195 mJ ermittelt werden. Dieser Wert entspricht etwa 60 % des Maximalwertes der erreichbaren Laserenergie.

Tabelle 4: Tatsächliche Laserenergie bei verschiedenen Blitzlampeneinstellungen

Blitzlampenenergie J	Laserenergie Emission mJ	Laserenergie Transmission mJ	Laserenergie Reflexion mJ
10	0	0	0
15	0	0	0
20	0	0	0
25	61	0.2	60.8
30	111	0.4	110.6
35	155	0.59	154.41
40	195	0.71	194.29
45	230	0.87	229.13
50	260	0.95	259.05
55	290	1.05	288.95
60	310	1.1	308.9
65	325	1.1	323.9
70	330	1.15	328.85

In einer zweiten Versuchsreihe wurden die Energien bei verschiedenen Q-switch Delay mit 40 J Blitzlampenenergie untersucht. Die Werte können der Tabelle 5 und Bild 8 entnommen werden. Die Ergebnisse zeigen, daß die Energiewerte mit zunehmenden Q-switch Delays ansteigen, um dann nach Erreichen eines Maximalwertes wieder abzufallen. Die maximale Laserenergie von 175 mJ wird zwischen 225 und 240 μ s Q-switch Delay erzeugt, so daß dieser Bereich als optimaler Arbeitsbereich des Lasers anzusehen ist.

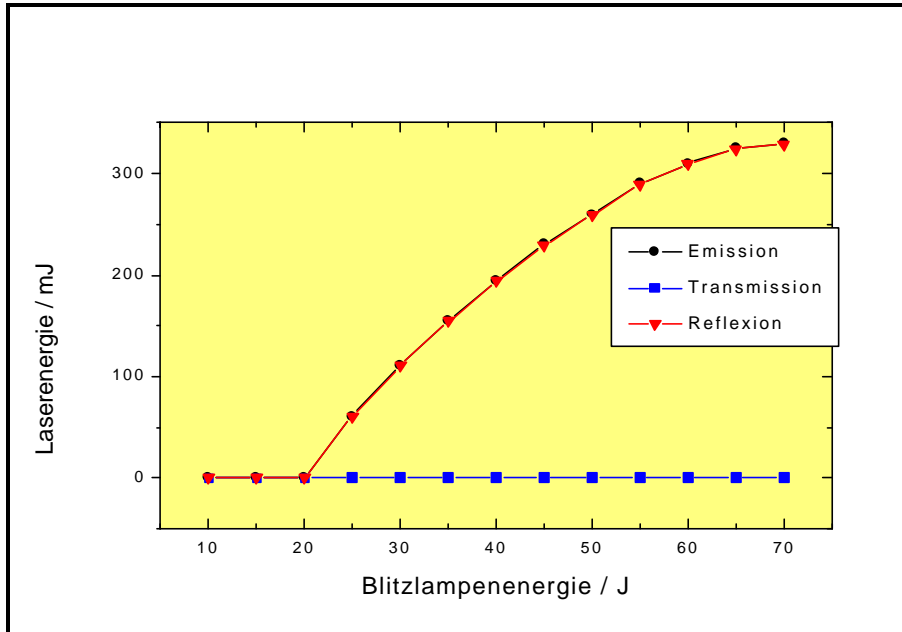


Bild 7: Laserenergien bei verschiedenen Blitzlampeneinstellungen

Tabelle 5: Laserenergie bei verschiedenen Pulsdauern im Q-switch Modus

Pulsdauer μs	Laserenergie Emission mJ	Laserenergie Transmission mJ	Laserenergie Reflexion mJ
100	20	0	20
115	23	0.1	22.9
125	45	0.2	44.8
140	80	0.3	79.7
150	110	0.35	109.65
175	150	0.53	149.47
200	170	0.6	169.4
225	175	0.62	174.38
240	175	0.62	174.38
250	170	0.58	169.42
275	150	0.5	149.5
300	125	0.45	124.55
350	75	0.25	74.75
400	30	0.12	29.88
450	0.05	0	0.05
500	0.01	0	0
525	0.008	0	0
550	0	0	0

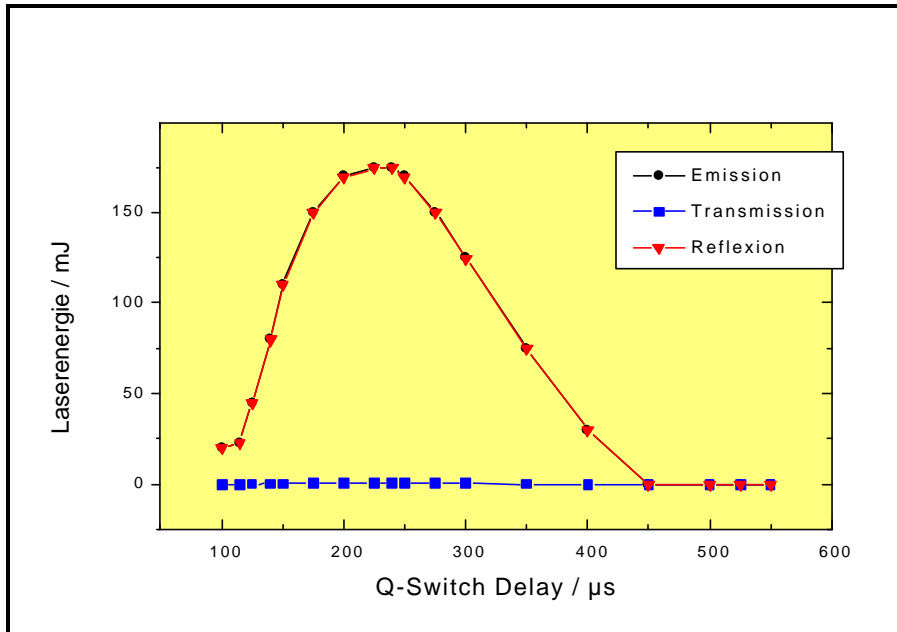


Bild 8: Laserenergien bei verschiedenen q-switch Delays

Dieser ermittelte Wert von 175 mJ weicht vom vergleichbaren Maximalwert bei der vorangegangenen Variation der Blitzlampenenergie (195 mJ bei 240 μs und 40 J) ab. Verantwortlich hierfür könnte die Justierung des Meßkopfes sein. Um höchste Genauigkeit zu erzielen, müßte dieser stets an der gleichen Stelle beschossen werden. Bereits die kleinste lokale Veränderung des Meßkopfes bringt differierende Werte. Außerdem spielt auch die Genauigkeit des Meßgerätes eine Rolle. Da es sich um ein Analogmeßgerät handelt, kann es auch hier zu Ungenauigkeiten und subjektiven Meßfehlern kommen. Der exakte Energiewert spielt jedoch in den vorliegenden Untersuchungen nur eine untergeordnete Rolle, weil die regelnde Größe die erreichbaren Empfindlichkeiten mit der ICP-MS ist. Daher reicht die Genauigkeit der Energiemessung für diesen Zweck aus.

Um eine permanente Kontrolle der Laserenergie vornehmen zu können, wurde der Meßkopf in der Laserbox installiert, so daß zu jedem Zeitpunkt die Transmission des Lasers durch den Umlenkspiegel kontrolliert werden kann, und damit Rückschlüsse auf die Laserenergie und eventuell auftretende Störungen (z. B. Defekt der Blitzlampe) geschlossen werden können.

4. Analyse von Gläsern

4.1. Experimentelles

Für die Multielementbestimmung von Gläsern im Spurenbereich wurde das TotalQuant - Meßprogramm der Elan-5000 Software genutzt. Bei diesem Meßprogramm handelt es sich um eine semiquantitative Methode, die es gestattet, während einer Messung 81 Elemente im gesamten Massenbereich zu bestimmen. Das Programm erlaubt es, die durch Argon verursachten Blindwerte von den Intensitäten der Laserablation zu subtrahieren. Auftretende isobare Interferenzen werden teilweise durch die Software korrigiert.

Die Nachweisgrenzen wurden als 3-facher Wert der Standardabweichungen von 5 aufeinanderfolgenden Untergrundmessungen des Argongases bestimmt. Sie liegen für alle gemessenen Elemente im sub-ppm-Bereich.

Um die im Abschnitt 3 erläuterten Probleme bei der Laserablation zu minimieren, wurde stets mit einem externen Standard kalibriert, wodurch die, in der Software implementierte, Responsekurve über dem zu messenden Massenbereich abgeglichen wurde. Als Kalibrierstandard wurden hauptsächlich die Referenzgläser NIST 610 bzw. NIST 612 eingesetzt, die schon in Abschnitt 2.1. näher beschrieben wurden.

Da Silizium Hauptbestandteil von Gläsern ist, wurde es als interner Standard zum Ausgleich auftretender Signalschwankungen ausgewählt. Um einen "Overflow" des Meßsignals zu verhindern wurde das weniger häufige Isotop ^{29}Si (4,67 Atom-%) ausgewählt. Dies hat auch den Vorteil, daß Molekülstörungen, die aus der Masse 28 des Stickstoffmoleküls N_2 (aus der Luft) resultieren, und nicht von der Masse des Hauptisotops ^{28}Si im Quadrupol-Massenspektrometer unterschieden werden können, unterbleiben.

Jedem Meßvorgang im ICP-MS wurde eine Ablation von 30 s vorangestellt, um zu gewährleisten, daß eine gleichbleibende ablatierte Substanzmenge das Massenspektrometer erreicht, und damit stabile, nicht driftende Signale existieren. Die ICP-MS-Betriebsparameter entsprachen den Werten der Tabelle 2. Pro Glasprobe wurden jeweils 5 Meßpunkte analysiert und danach die Ergebnisse gemittelt. Die Meßzeit pro Meßpunkt betrug 94 s bei einem zu messenden Massenbereich von 6-11, 23-30, 42-254 amu. Auf jeder Masse wurden 3 Wiederholungsmessungen durchgeführt. Die Betriebsparameter des Lasers für die Ablationsversuche sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Für alle Untersuchungen wurde der Laser im Q-switched Modus betrieben.

Tabelle 6: Betriebsparameter des Lasers

Laserenergie	195 mJ
Q-switch delay	240 μ s
Pulsdauer	8 ns
Pulsfrequenz	10 Hz
Fokussierung	58.9 mm
Meßzeit	94 s

4.2. Messung der RFA-Standards

Am Anfang der Untersuchungen standen orientierende Messungen an RFA-Standards. Nach der im Abschnitt 3.3. beschriebenen Meßprozedur wurde das RFA-Glas A3b der Firma Breitländer gegen das, als Kalibrierstandard verwendete, B2b-Glas der gleichen Firma gemessen. Die Zusammensetzung beider Gläser ist in Tabelle 7 dargestellt. Als interner Standard wurde ^{29}Si verwendet. Da das B2b-Glas etwas mehr Silizium im Vergleich zum A3b-Glas enthält, wurde der gemessene Analysenwert mit dem Faktor 1.12 multipliziert und so entsprechend korrigiert. Dieser Faktor entspricht dem Quotienten aus Siliziumgehalt des B2b-Glases und Siliziumgehalt des A3b-Glases.

Für einige ausgewählte Elemente können die gewonnenen Analysenwerte der Tabelle 8 und dem Bild 9 entnommen werden.

Tabelle 7: Zusammensetzung von A3b und B2b Glas

Elemente	A3b ppm	B2b ppm	Elemente	A3b ppm	B2b ppm
B	13200	0	Ge	600	0
Mg	19200	1400	Rb	400	0
Al	74100	45500	Sr	6000	70
Si	174500	196000	Zr	1100	0
P	2500	9000	Cd	3400	0
K	17900	300	In	300	0
Ca	5900	150000	Sn	0	7300
Ti	23400	7200	Te	300	600
V	60	0	Cs	400	0
Cr	1030	0	Ba	17900	300
Mn	161100	6900	Ta	0	6900
Fe	8100	86100	W	0	14700
Co	0	12700	Pb	0	40800
Ni	0	6200	Th	350	0
Cu	0	2000	U	100	0
Zn	59400	3600			

Tabelle 8: Ergebnisse der Totalquant-Messungen von A3b-Glas B2b-Glas als Kalibrierstandard

Elemente	zertifizierte Werte / ppm	Meßwerte ppm	Abweichung %	Standardabweichung	RSD %
Ti	23400	25064	+ 7	8907	35.5
Cr	1030	1299	+ 26	185	14.3
Zn	59400	30898	- 48	7724	25.0
Ge	600	724	+ 21	118	16.4
Rb	400	274	- 31	72	26.2
Zr	1100	651	- 41	129	19.9
Cd	3400	512	- 85	116	22.7
In	300	171	- 43	38	22.4
Cs	400	220	- 45	48	22.0
Th	350	541	+ 55	83	15.4
U	100	80	- 20	10	13.0

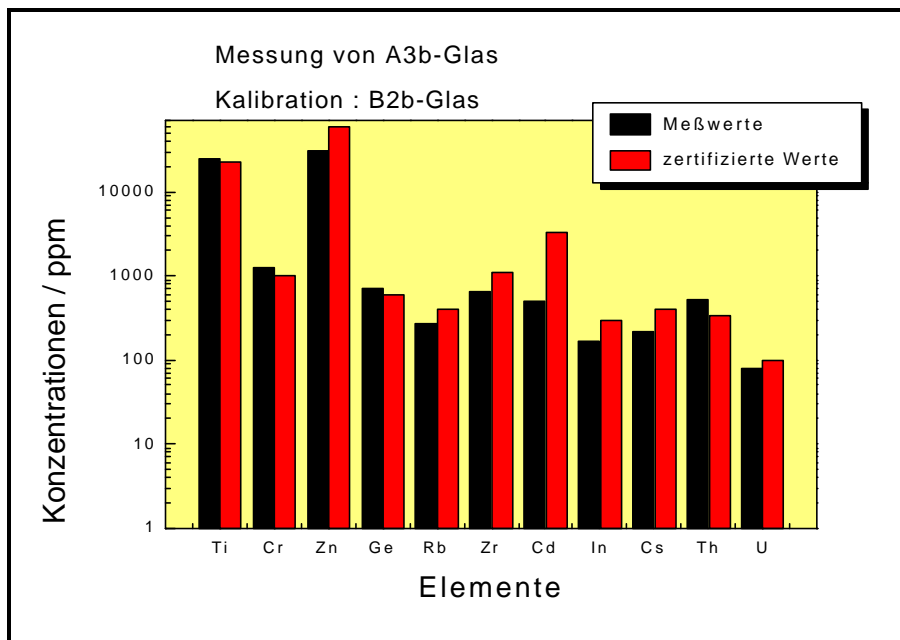


Bild 9: Vergleich der gemessenen und zertifizierten Elementkonzentrationen von A3b-Glas ; Kalibrierstandard: B2b-Glas

Es handelt sich bei der Probe und dem Kalibrierstandard um dunkle, optisch ähnliche Gläser, so daß davon ausgegangen werden kann, daß sich gleiches Ablationsverhalten aufweisen. Die Meßergebnisse zeigen, daß mit der semiquantitativen Bestimmung im Totalquant-Modus gute Ergebnisse für die Laserablation erreichbar sind. Zwar ist an den relativen Standardabweichungen zu erkennen, daß die Meßwerte für die einzelnen Elemente streuen, jedoch passen die gemittelten Meßwerte relativ gut zu den zertifizierten Werten. Nur bei Zn, Zr und Cd treten

größere Abweichungen auf. Der Grund dafür könnte in einer ungleichmäßigen Verteilung der Elemente liegen, aber auch durch eine selektive Verdampfung begründet sein.

4.3. Messung der NIST-Standards

Im Anschluß an diese Vorversuche wurden die beiden, in der Literatur als Kalibrierstandards für die Laserablation empfohlenen, NIST-Gläser gemessen. Um Aussagen bezüglich Wiederfindungsrate und Reproduzierbarkeit der Messungen treffen zu können, wurde so verfahren, daß das NIST 612-Glas gegen sich selbst als Kalibrierstandard (Tabelle 9 und Bild 10) gemessen wurde und die gleiche Meßprozedur für den NIST 610-Standard (Tabelle 10, Bild 11) wiederholt wurde. Beide Referenzgläser unterscheiden sich hinsichtlich ihres Gehaltes an Spurenelementen: beim NIST 612 liegen sie im 50 ppm Bereich (s. Tabelle 9: zertifizierte Werte) und beim NIST 610 im 500 ppm Bereich (s. Tabelle 10). Beim Vergleich der Versuchsergebnisse für das NIST 612 zeigen sich gute Wiederfindungsraten der gemessenen Elemente bei relativen Standardabweichungen von 5 - 20 %. Nur für wenige Elemente liegen sie darüber. Das betrifft Fe, Ni, Cu, Ba und Tl.

Tabelle 9: Meßwerte für NIST 612

Elemente	zertifizierte Werte / ppm	Meßwerte ppm	Abweichung %	Standardabweichung	RSD %
Ti	50.1	12.9	- 74	1.3	10.3
Mn	39.6	31.0	- 22	5.7	18.5
Fe	51	46.2	- 9	12.3	26.7
Co	35.5	37.7	+ 6	3.4	9.1
Ni	38.8	43.5	+ 12	10.7	24.6
Cu	37.7	55.3	+ 47	18.2	32.9
Rb	31.4	36.1	+ 15	4.4	12.1
Sr	78.4	61.1	- 22	10.2	16.8
Ag	22	18.5	- 16	1.0	5.5
Ba	41	44.0	+ 7	11.6	26.5
La	36	21.3	- 41	1.6	7.6
Ce	39	36.6	- 6	2.0	5.6
Nd	36	32.7	- 9	4.6	14.1
Sm	39	41.9	+ 7	2.0	4.7
Eu	36	40.7	+ 13	2.5	6.1
Gd	39	40.5	+ 4	2.9	7.3
Dy	35	38.2	+ 9	1.4	3.6
Er	39	37.9	- 3	2.1	5.6
Yb	42	52.5	+ 25	2.4	4.5
Tl	15.7	15.5	- 1	5.1	32.8
Pb	38.57	29.3	- 24	5.5	18.7
Th	37.79	41.6	+ 10	1.9	4.7
U	37.38	36.6	- 2	2.3	6.2

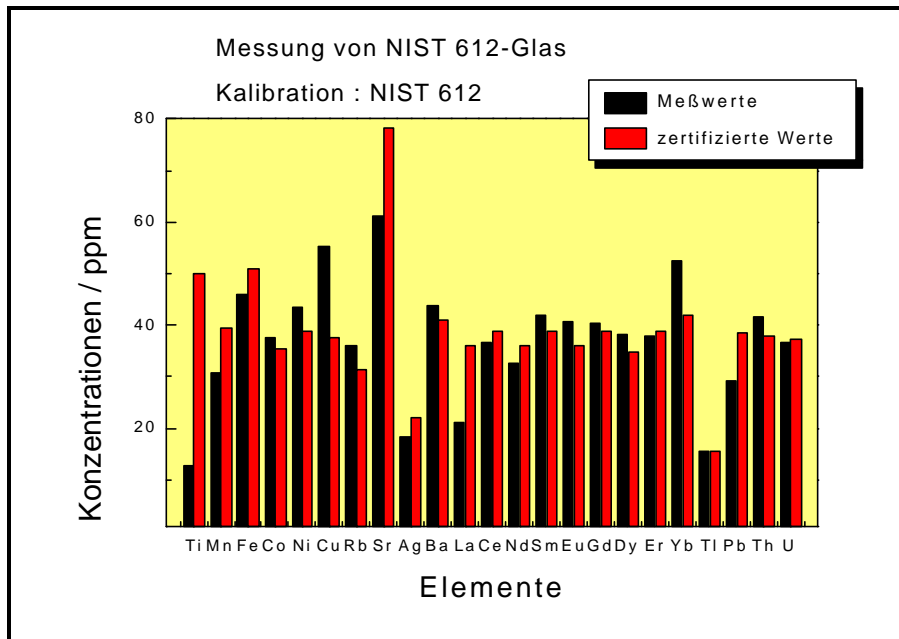


Bild 10: Meßwerte für NIST 612

Die Abweichungen zwischen zertifizierten und gemessenen Werten liegen für die meisten der bestimmten Elemente zwischen 1 und 25 %. Ausnahmen bilden nur Ti, Cu, und La (s. Tabelle 9). Generell kann gesagt werden, daß die Meßwerte und zertifizierten Werte gut übereinstimmen.

Die optimalen Lasereinstellungen lagen für das NIST 612 bei:

- Blitzlampenenergie: 40 J \cong 195 mJ Laserenergie
- Fokus: 57.8 mm
- Q-switch Delay: 240 μ s
- Ablationszeit: 124 s

Die mit dem NIST 610 erreichten Ergebnisse (s. Tabelle 10, Bild 11) liefern äquivalente Aussagen.

Die optimalen Laserparameter lagen bei:

- Blitzlampenenergie: 40 J \cong 195 mJ Laserenergie
- Fokus: 58.9 mm
- Q-switch Delay: 240 μ s
- Ablationszeit: 124 s

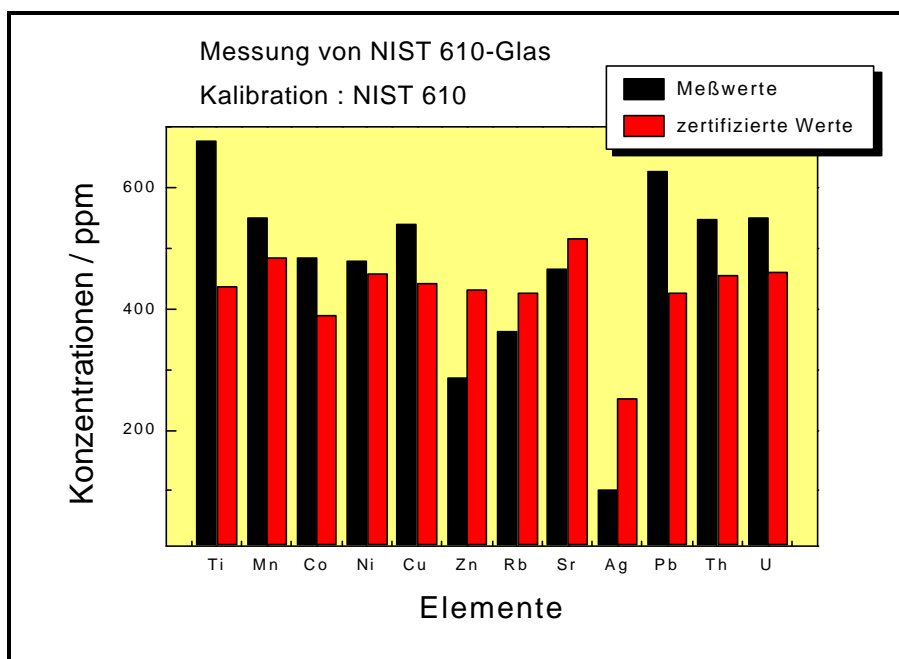


Bild 11: Meßwerte für NIST 610

Tabelle 10: Meßwerte für NIST 610

Elemente	zertifizierte Werte/ppm	Meßwerte ppm	Abweichung %	Standard-abweichung	RSD %
Ti	437	678.3	+55	78	12
Mn	485	550.6	+13	60	11
Co	390	485.3	+24	44	9
Ni	458.7	479.3	+ 4	19	4
Cu	444	541.1	+22	60	11
Zn	433	286	-34	234	82
Rb	425.7	363.2	-15	39	11
Sr	515.5	466.2	- 9	55	12
Ag	254	103.2	-59	10	10
Pb	426	626.4	+47	140	22
Th	457.2	549.5	+20	59	11
U	461.5	550.8	+19	57	10

Die Analysenwerte stimmen gut mit den zertifizierten Werten überein und die relativen Standardabweichungen liegen sogar noch besser zwischen 4 - 12 %, Ausnahmen existieren nur für Pb mit 22 % und Zn mit 82 %. Die Abweichungen zwischen zertifiziertem und gemessenen Werten liegen auch beim NIST 610 zwischen 4 und 24 %, mit Ausnahme der Werte für Ti, Zn, Ag und Pb (s. Tabelle 10).

Die besseren Ergebnisse beim NIST 610 sind eine Folge der effektiveren Materialverdampfung. Diese wird durch den höheren Elementgehalt von 500 ppm verglichen mit dem 50 ppm-Standard hervorgerufen. Das durch den höheren Elementgehalt optisch dunkler ge-

färbte Glas, ermöglicht eine stärkere Absorption der Laserstrahlung bei 1064 nm und damit eine effizientere Materialverdampfung. Diese Einschätzung wird durch die Tatsache gestützt, daß bei gleicher Fokuseinstellung beim NIST 610 infolge der starken Absorption der Laserstrahlung im Durchschnitt 200 µg Material verdampft werden und Krater von durchschnittlich 450 µm entstehen. Beim NIST 612 sind es im Vergleich dazu 100 µg ablatiertes Material bei rund 400 µm Kraterdurchmesser.

Generell kann anhand der Versuchsergebnisse für beide NIST-Gläser eingeschätzt werden, daß die Laserablation als semiquantitative Methode funktioniert und bei Verwendung eines Kalibrierstandards mit gleicher Matrix und gleichen optischen Eigenschaften gute Analysenwerte liefert. Während der Versuche wurde festgestellt, daß nach mehrmaligem Laserbeschuß des Glastargets (5 Messungen) ein Ansteigen der Impulse für nahezu alle Elemente zu verzeichnen ist.

Zur Klärung dieser Erscheinung wurde die ESCA eingesetzt. Die mit der ESCA durchgeführten Messungen eines markierten Bereiches der Probe vor und nach der Ablation zeigen, daß der Kohlenstoffpeak deutlich abnimmt. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß sich die Oberflächenzusammensetzung in der Nähe der Ablationskrater ändert, indem Material redeponiert bzw. durch Schmelzvorgänge und fraktionierte Verdampfung eine Veränderung der Zusammensetzung bewirkt wird. Zur Vermeidung daraus entstehender Meßfehler ist deshalb zu beachten, daß die Ablationskrater weit genug (mindestens 4 mm) voneinander entfernt liegen. Außerdem sollten die Meßpunkte entgegen der Strömungsrichtung des Argons gelegt werden, um die Gefahr der Materialredeponierung zu minimieren.

4.4. Messung des WAK-Glases

Die Untersuchung des WAK-Glases wurde mit der Optimierung der Laserparameter eingeleitet, in deren Ergebnis sich folgende Einstellungen als optimal für dieses Glas erwiesen:

- Blitzlampeneinstellung: 40 J \cong 195 mJ Laserenergie, die auf Probe wirkt
- Fokus: 58.9 mm
- Q-switch Delay: 240 µs
- Ablationszeit: 124 s

Parallel dazu wurden von den, bei unterschiedlichen Lasereinstellungen, entstehenden Kratern REM-Aufnahmen angefertigt, um einen optischen Eindruck von der Morphologie dieser Ablationslöcher zu gewinnen.

Im Bild 12 wurde das ca. 1 cm² große WAK-Glasstück bei 30 J Blitzlampenenergie 15 s lang im q-switch Delay von 240 µs der Laserstrahlung ausgesetzt. Der entstandene Krater zeigt nur ein leichtes Ankratzen und Aufschmelzen der Targetoberfläche, d.h. die einwirkende Energie ist zu gering.

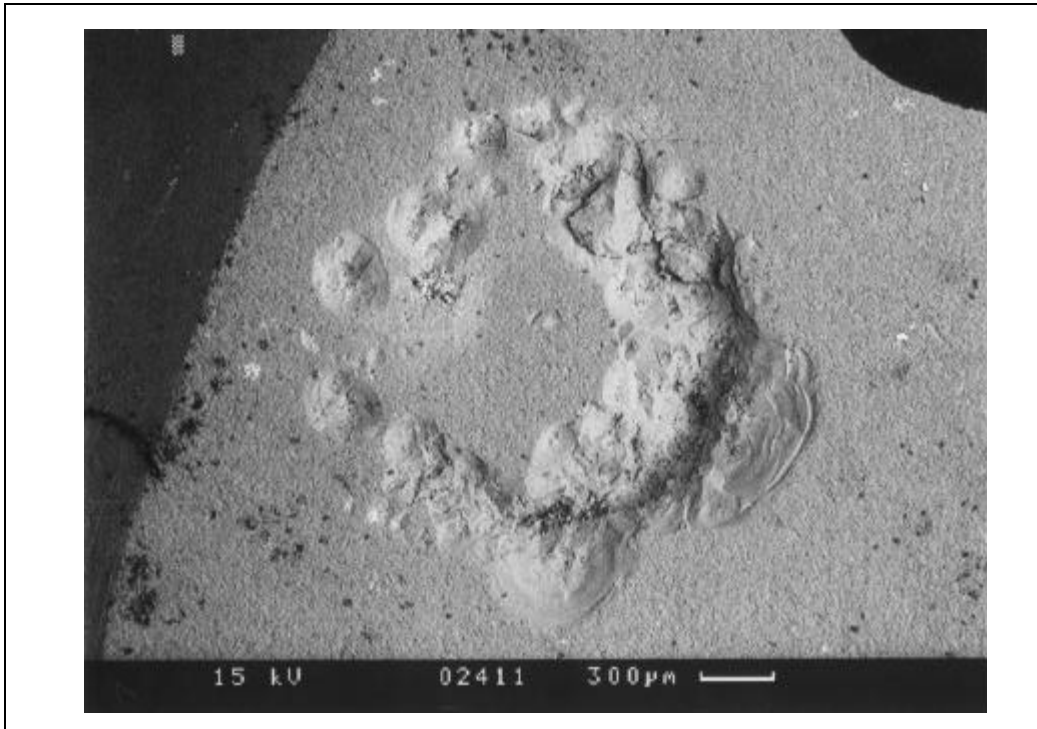


Bild 12: Ablationskrater von WAK-Glas bei 30 J Blitzlampenenergie

Im Bild 13 wurde die Blitzlampenenergie auf 40 J gesteigert, die anderen Parameter wurden konstant gehalten. Es ist eine deutliche Vergrößerung des Ablationsloches festzustellen, wobei in der Mitte des Kraters ein Materialberg erhalten bleibt. Die Energie reicht an dieser Stelle nicht aus, um eine Ablation in Gang zu setzen. Zum Rand hin wird offensichtlich die Energiedichte größer, was zur Folge hat, daß mehr Material verdampft wird. Die Ursache für dieses Profil des Ablationskraters ist der Donat-Resonator des Lasers, der die Energieverteilung über dem Profil so gestaltet, daß sich in der Mitte ein Minimum ausbildet. Besonders deutlich ist dies in der Profilaufnahme des Bildes 14 zu erkennen.

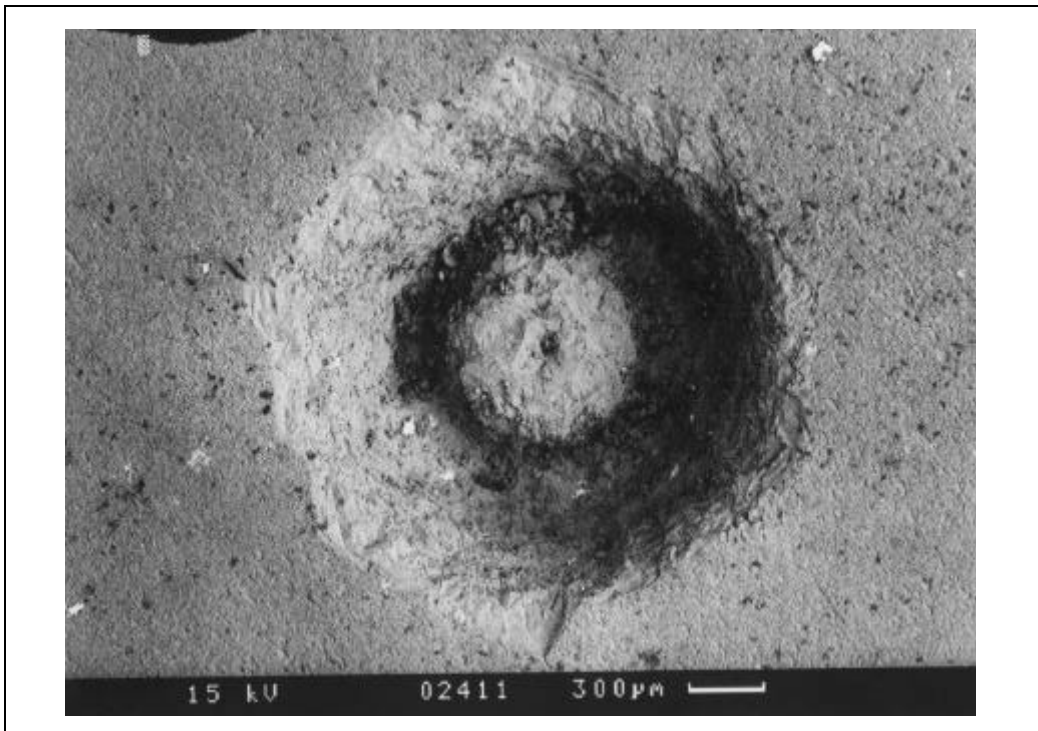


Bild 13: Ablationskrater von WAK-Glas bei 40 J Blitzlampenenergie

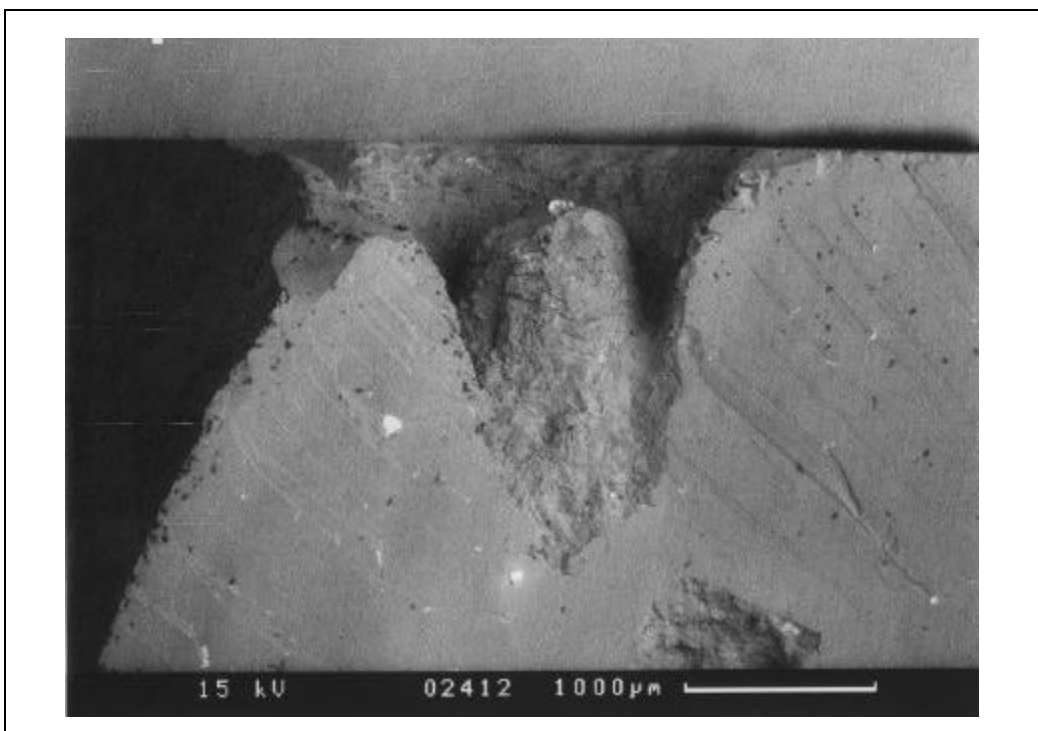


Bild 14: Ablationskrater von WAK-Glas bei 40 J Blitzlampenenergie - Profilaufnahme

Wird dann die Blitzlampenenergie weiter auf 50 J gesteigert, entsteht ein großer Krater, in dem kaum noch Material zurückbleibt. Dieser Fall ist in Bild 15 dargestellt.

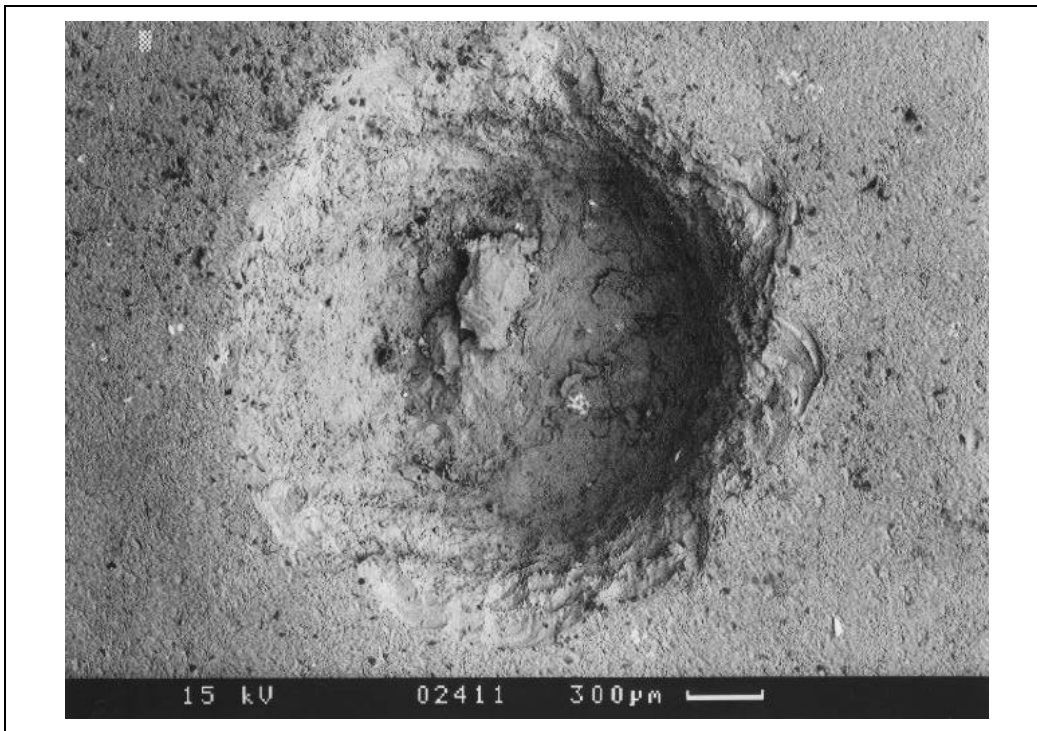


Bild 15: Ablationskrater von WAK-Glas bei 50 J Blitzlampenenergie

Bei dieser Energieeinstellung besteht allerdings schon die Gefahr, daß zuviel Probenmaterial ablatiert wird und die Konen zuwachsen. Die bessere Einstellung liegt also bei 40 J. Hier bilden sich Krater mit ca. 600 µm Durchmesser bei einer ablatierten Materialmenge von rund 400 µg.

Die Aufnahmen zeigen, daß über eine morphologische Beurteilung der Ablationskrater in REM-Aufnahmen ebenfalls Rückschlüsse auf die einwirkende Laserenergie und die Ablationseffizienz möglich sind. Allerdings ist diese Verfahrensweise viel aufwendiger als eine Beurteilung der Ablationseffizienz über die Auswertung der Impulsrate mit der ICP-MS-Messung.

Die für die halbquantitative Analyse der relevanten Elemente (Sr, Y, Zr, Mo, Ru, Pd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Gd) des technischen WAK-Glases mit der LA-ICP-MS nötigen matrixangepaßten Standards sind kommerziell leider nicht verfügbar. Deshalb wurden zur externen Kalibrierung die Referenzgläser NIST 610 / 612 verwendet. Als interner Standard fungierte wiederum ^{29}Si . Da beide NIST-Gläser etwas mehr Silizium im Vergleich zum WAK-Glas enthalten, wurde die gemessenen Analysenwerte mit dem Faktor 1.4 korrigiert. Der Faktor 1.4 entspricht dem Quotienten aus Siliziumgehalt des NIST-Glases und Siliziumgehalt des WAK-Glases. Die Me-

Ergebnisse des WAK-Glases mit NIST 612 als Kalibrierstandard sind in Tabelle 11 und Bild 16 zusammengefaßt.

Tabelle 11: Meßwerte Totalquant von WAK mit NIST 612-Kalibrierung

Elemente	Sollwerte ppm	LA-ICP-MS Werte ppm	Abweichung %	Standard- abweichung	RSD %
Sr	820	1168	+42	39	3
Y	1000	693	-31	19	3
Zr	4730	2477	-48	156	6
Mo	5870	2093	-64	465	22
Ru	3990	1896	-52	720	38
Pd	2320	1247	-46	120	10
Cs	5450	1096	-80	311	28
Ba	4050	746	-82	122	16
La	3560	1784	-50	344	19
Ce	2780	1147	-59	692	60
Pr	2460	1733	-30	10	1
Nd	11100	6473	-42	23	1
Gd	550	1084	+97	44	4

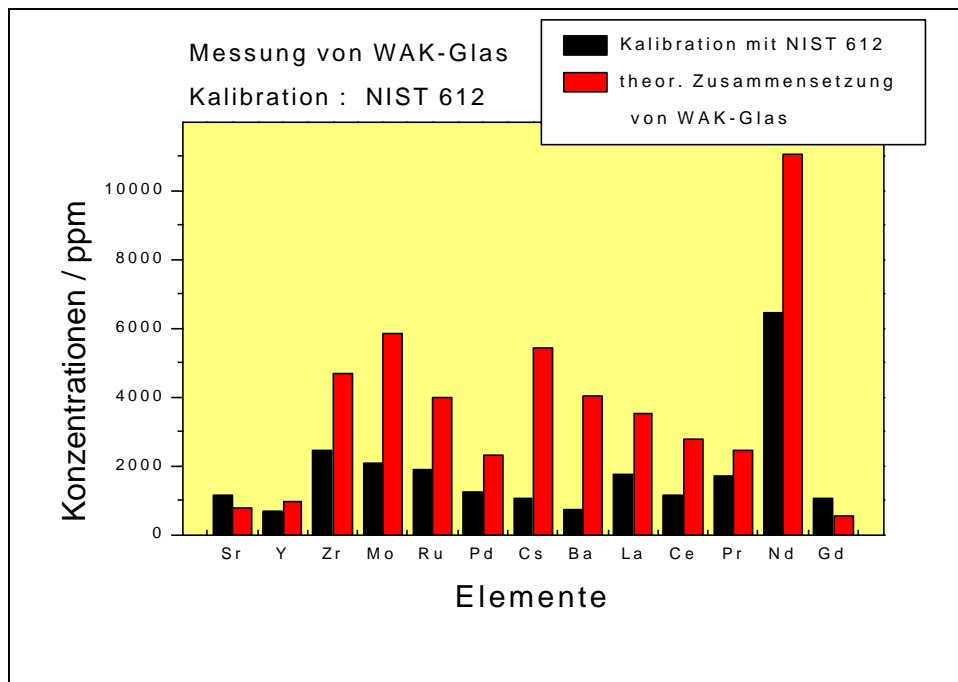


Bild 16: Meßwerte Totalquant von WAK-Glas mit NIST 612 als Kalibrierstandard

Sie zeigen Wiederfindungsraten zwischen 3 und 70 %. Diese relativ schlechten Analysenwerte, die (mit Ausnahme von Sr und Gd) weit unter der theoretischen Zusammensetzung des WAK-Glases liegen, sind auf die unterschiedlichen optischen Eigenschaften des hellen, für die Laserstrahlung transparenten, Kalibrierstandards NIST 612 und dem dunklen WAK-Glas zurückzuführen, da die unterschiedliche Absorption der Laserenergie bei 1064 nm einen unterschiedlichem Probenabtrag beider Gläser zur Folge hat. Eine Kalibrierung mit dem NIST 612 ist daher nicht empfehlenswert.

Tabelle 12: Meßwerte WAK mit NIST 610

Elemente	Sollwerte ppm	LA-ICP-MS Werte ppm	Abweichung LA-ICP-MS %	Standard- abweichung	RSD %
Sr	820	923	+13	281	30
Y	1000	1015	+2	248	24
Zr	4730	4028	-15	869	22
Mo	5870	9218	+57	1875	20
Ru	3990	33986	+752	14227	42
Pd	2320	10812	+366	4280	40
Cs	5450	5110	-6	1278	25
Ba	4050	5051	+25	933	18
La	3560	3837	+8	743	19
Ce	2780	4208	+51	1175	28
Pr	2460	2431	-1	599	25
Nd	11100	8780	-21	2045	23
Gd	550	498	-9	88	18

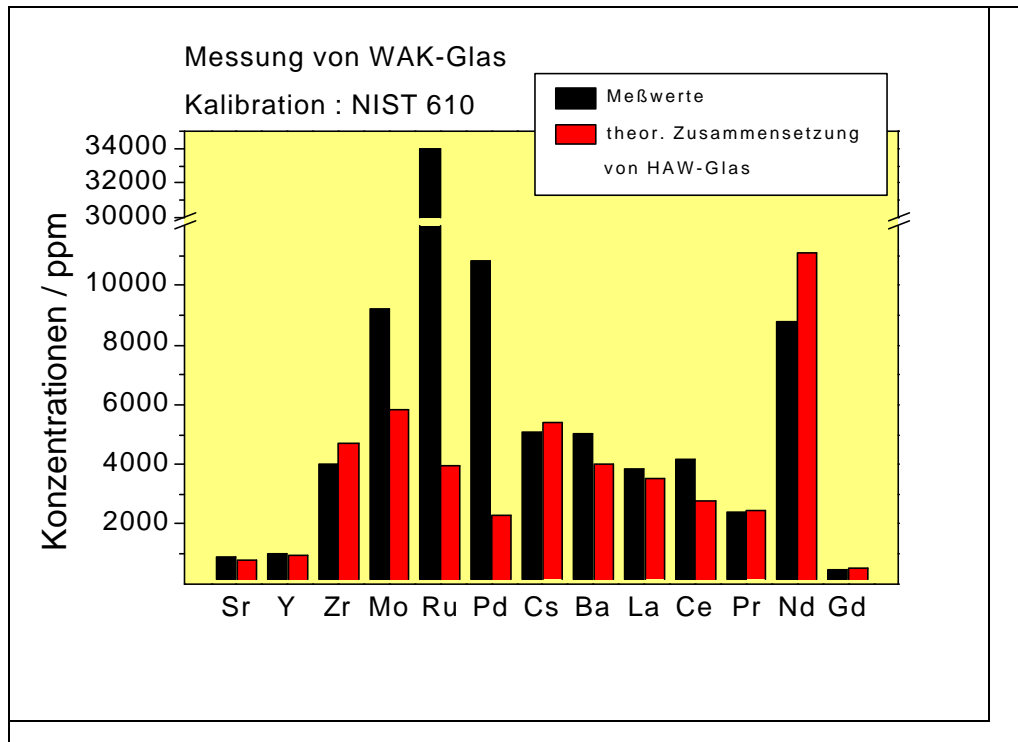


Bild 17: Meßwerte Totalquant von WAK-Glas mit NIST 610als Kalibrierstandard

Im Gegensatz dazu zeigen die Meßergebnisse mit dem dunklen NIST 610-Kalibrierstandard gute Wiederfindungsraten (49-99 %) bezogen auf die theoretische Zusammensetzung des WAK-Glases (Tabelle 12, Bild 17). Eine Ausnahme bilden hier die Elemente Mo, Ru und Pd, von denen bekannt ist, daß sie in den WAK-Gläsern inhomogen verteilt sein können /35/, so daß die Abweichung der gemessenen Elementkonzentrationen von der mittleren Zusammensetzung des Glases mit einer Anreicherung dieser Elemente in den gemessenen Proben erklärt werden kann.

5. Schlußfolgerungen und Ausblick

Die Ergebnisse der durchgeführten halbquantitativen Messungen an simuliertem technischen WAK-Glas zeigen, daß sich die LA-ICP-MS mit externer NIST 610- Kalibrierung zur Elementbestimmung in simuliertem hochradioaktiven Glasprodukt eignet.

Eine weitere Verbesserung dieser Methode ist möglich durch:

1. Einsatz optisch gleicher Standards für die externe Kalibrierung

Das Fehlen geeigneter Standards für eine erfolgreiche externe Kalibration bei der LA-ICP-MS ist durch die eigene Herstellung und den anschließenden Test matrixangepaßter Standards zu kompensieren.

2. Einbau eines Frequenzvervielfachers in den bestehenden Laser

Das sich bei der Laserablation im IR-Bereich über der Probe bildende Plasma ist für die nachfolgende Laserstrahlung quasi undurchlässig. Daraus resultiert eine Aufheizung des Plasmas, das seinerseits dann mit der Materialoberfläche in Wechselwirkung tritt. Es kommt zu einer unkontrollierten Ablation mit selektiver Verdampfung und überwiegenden Schmelz- und Diffusionsvorgängen. Im Vergleich dazu ist ein UV generiertes Plasma transparent für die Laserstrahlung, so daß es zu einer direkten Laser-Material-Wechselwirkung kommen kann. Dies bewirkt eine kontinuierliche Ablation mit Ablationskratern, die durch den Durchmesser des Laserspots und nicht durch die Größe des Plasmas definiert sind /34/.

6. Literaturverzeichnis

- /1/ Jackson, Simon E.; Longerich, Henry P.; Dunning, Greg R.; Fryer, Brian J.
The application of laser-ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ trace-element determinations in minerals
Can. Mineral. (1992), 30(4), 1049-64
- /2/ Kontak, Daniel J.; Jackson, Simon
Laser -ablation ICP - MS microanalysis of calcite cement from a Mississippi-Valley-type Zn-Pb deposit, Nova Scotia: dramatic variability in REE content on macro- and microscales
Can. Mineral. (1995), 33(2), 445-67
- /3/ Feng, Rui
In situ trace element determination of carbonates by laser probe inductively coupled plasma mass spectrometry using nonmatrix matched standardization
Geochim. Cosmochim. Acta (1994), (6), 1615-23
- /4/ Fryer, Brian J.; Jackson, Simon E.; Longerich, Henry P.
The application of laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ (U)-Pb geochronology
Chem. Geol. (1993), 109(1-4), 1-8
- /5/ Fedorowich, John S.; Jain, Jinesh C.; Kerrich, Rob; Sopuck, Vlad
Trace-element analysis of garnet by laser -ablation microprobe ICP - MS
Can. Mineral. (1995), 33(2), 469-80
- /6/ Eiden, G.C.; Anderson, J.E.; Nogar, N.S.
Resonant laser ablation: semiquantitative aspects and threshold effects
Microchem. J. 50(1994), 289-300
- /7/ Ediger, R.; Hager, J.:
The percent to per billion promise - can laser sampling ICP - MS deliver?
Steel Times 216(1988)5, 238-239

- /8/ Westgate, J. A.; Perkins, W. T.; Fuge, R.; Pearce, N. J. G.; Wintle, A. G.
Trace-element analysis of volcanic glass shards by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: application to tephrochronological studies
Appl. Geochem. (1994), 9(3), 323-35
- /9/ Cromwell, Evan F.; Arrowsmith, Peter
Semiquantitative Analysis with Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
Anal. Chem. (1995), 67(1), 131-8
- /10/ Bea, F.; Pereira, M. D.; Stroh, A.
Mineral/leucosome trace-element partitioning in a peraluminous migmatite (a laser ablation-ICP-MS study)
Chem. Geol. (1994), 117(1-4), 291-312
- /11/ Fedorowich, J. S.; Richards, J. P.; Jain, J. C.; Kerrich, R.; Fan, J.
A rapid method for REE and trace-element analysis using laser-sampling ICP-MS on direct-fusion whole-rock glasses
Chem. Geol. (1993), 106(3-4), 229-49
- /12/ Hoffmann, E.; Lüdke, C.; Scholze, H.; Skole, J.
Application of LA-ICPMS in environmental analysis
Fresenius J Anal Chem 355(1996), 900-903
- /13/ Stix, John; Gauthier, Gilles; Ludden, John N.
A critical look at quantitative laser -ablation ICP - MS analysis of natural and synthetic glasses
Can. Mineral. (1995), 33(2), 435-44
- /14/ Imai, N.; Yamamoto, M.
Direct analysis of laminated dolomite and zircon by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry
Microchem. J. (1994), 50(3), 281-8

- /15/ Imbert, Jean Louis; Telouk, Philippe
Application of laser ablation ICP - MS to elemental analysis of glasses
Mikrochim. Acta (1993), 110(4-6), 151-60
- /16/ Jenner, G. A.; Foley, S. F.; Jackson, S. E.; Green, T. H.; Fryer, B. J.; Longerich, H. P.
Determination of partition coefficients for trace elements in high pressure-temperature experimental run products by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM- ICP - MS)
Geochim. Cosmochim. Acta (1993), 57(23-24), 5099-103
- /17/ Jarvis, Kym E.; Williams, John G.
Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA- ICP - MS): a rapid technique for the direct, quantitative determination of major, trace and rare-earth elements in geological samples
Chem. Geol. (1993), 106(3-4), 251-62
- /18/ Perkins, W. T.; Pearce, N. J. G.; Jeffries, T. E.
Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a new technique for the determination of trace and ultra-trace elements in silicates
Geochim. Cosmochim. Acta (1993), 57(2), 475-82
- /19/ Van de Weijer, Peter; Baeten, Wilhelmina I. M.; Bekkers, Mirjan H. J.; Vullings, Peter J. M. G.
Fast semiquantitative survey analysis of solids by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry
J. Anal. At. Spectrom. (1992), 7(4), 599-603
- /20/ Pearce, Nicholas J. G.; Perkins, William T.; Abell, Ian; Duller, Geoff A. T.; Fuge, Ronald
Mineral microanalysis by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry
J. Anal. At. Spectrom. (1992), 7(1), 53-7

- /21/ Hager, James W.
Elemental analysis of solids using laser sampling inductively coupled plasma-mass spectrometry
Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (1990), 1318(Opt. Spectrosc. Instrum. Tech. 1990s), 166-77
- /22/ Cousin, Herve; Magyar, Balazs
Precision and accuracy of laser ablation- ICP - MS analysis for rare earth elements with external calibration
Mikrochim. Acta (1994), 113(3-6), 313-23
- /23/ Van Heuzen, A. A.; Morsink, J. B. W.
Analysis of solids by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP - MS). II. Matching with a pressed pellet
Spectrochim. Acta, Part B (1991), 46B(14), 1819-28
- /24/ Van Heuzen, A. A.
Analysis of solids by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP - MS). I. Matching with a glass matrix
Spectrochim. Acta, Part B (1991), 46B(14), 1803-17
- /25/ Morrison, C. A.; Lambert, D. D.; Morrison, R. J. S.; Ahlers, W. W.; Nicholls, I.A.
Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: an investigation of elemental responses and matrix effects in the analysis of geostandard materials
Chem. Geol. (1995), 119(1-4), 13-29
- /26/ Montaser, A.; Golightly, D.W.
Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry
VCH Publisher Inc. 1987
- /27/ Arrowsmith, Peter
Analysis of materials by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)
Ceram. Trans. (1990), 5(Adv. Charact. Tech. Ceram.), 87-101

- /28/ Paul, Michael
Analysis of solid samples by laser sampling ICP - MS
At. Spectrosc. (1994), 15(1), 21-6
- /29/ Richner, Peter; Evans, Douglas
Automated laser ablation sampling (ALAS) for ICP - MS
At. Spectrosc. (1993), 14(6), 157-61
- /30/ Walder, Andrew J.; Abell, Ian D.; Platzner, I.; Freedman, Philip A.
Lead isotope ratio measurement of NIST 610 glass by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry
Spectrochim. Acta, Part B (1993), 48B(3), 397-402
- /31/ Williams, John G.; Jarvis, Kym E.
Preliminary assessment of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for quantitative multielement determination in silicates
J. Anal. At. Spectrom. (1993), 8(1), 25-34
- /32/ Instruction Manual of the Perkin-Elmer SCIEX Model 320 Laser Sampler
- /33/ Voellkopf, Uwe; Paul, M.; Denoyer, E. R.
Analysis of solid samples by ICP-mass spectrometry
Fresenius' J. Anal. Chem. (1992), 342(12), 917-23
- /34/ Moissette, A.; Shepherd, T.J.; Chenery, S.R.
Calibration strategies for the elemental analysis of individual aqueous fluid inclusions by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry
J. Anal. At. Spectrom. (1996), 11(3), 177-185
- /35/ 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. (1991), 12(6), 2535-2546