

**Forschungszentrum Karlsruhe**

**Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte**

**FZKA 6479**

**Optimierung der Laserparameter zur Elementanalyse in simulierten  
hochaktiven Abfallgläsern mittels Laserablation-ICP-  
Massenspektrometrie**

**E. Fanghänel, K. Gompper, H. Geckeis, W. Hauser**

**Institut für Nukleare Entsorgung**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**

**2000**

## Zusammenfassung

In einem früher veröffentlichten FZKA-Bericht wurde die Eignung der Laserablation-ICP-Massenspektrometrie zur Spurenanalyse an simulierten hochaktiven Abfallgläsern nachgewiesen. Die Reproduzierbarkeit der dort beschriebenen Analysenergebnisse blieb jedoch bedingt durch die schlechtere Ablationseffizienz und wegen thermischer Fraktionierungsprozesse bei der Laser-Wellenlänge von 1064 nm im Infrarotbereich unbefriedigend. Das sich bei der IR-Ablation über der Probenoberfläche bildende Plasma schirmt die Laserstrahlung ab und begrenzt die direkte Ablation.

Diese Effekte können durch den Einsatz eines UV-Lasers reduziert werden. Der vorhandene Nd:YAG-Laser wurde deshalb mit einer Frequenzvervielfachungseinheit (1064, 532, 355, 266 nm) ausgerüstet, um bezüglich der Wellenlängeneinstellung variabel zu sein.

Im ersten Teil des Berichtes wird die Optimierung der Laserparameter zum effektiven und reproduzierbaren Probenabtrag für die massenspektrometrische Detektion mit ICP-MS beschrieben.

Im zweiten Teil werden die Analysenergebnisse der Laserablationsexperimente an einem zertifizierten Referenzglas (NIST 610) und an einem technischen simulierten HAW-Glas vorgestellt. Messergebnisse nach Ablation bei einer Laserlichtwellenlänge von 266 und 1064 nm werden miteinander verglichen.

Bei der Durchführung der Messungen wurde das Referenzglas NIST 610 als Kalibrierstandard und  $^{29}\text{Si}$  als interner Standard zur Kompensation von Signalschwankungen verwendet.

Das bessere Ablationsverhalten bei einer Wellenlänge von 266 nm bewirkt eine deutliche Verbesserung sowohl der Reproduzierbarkeit als auch der Richtigkeit der Elementanalyse mittels ICP-MS.

# Optimization of laser parameters for elemental analysis in simulated high radioactive waste glasses by means of laserablation-ICP-mass spectrometry

## Summary

In a previously published FZKA-report the application of laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the analysis of trace elements in glasses resulting from the vitrification of simulated high level liquid radioactive waste (WAK-glass) was described. It was found, that the reproducibility of the analytical results obtained with a Nd:YAG laser operating at infrared wavelength (1064 nm) was relatively poor due to low ablation efficiency and fractionation effects. One reason is that during the IR ablation the plasma formed above the sample shields the laser radiation and limits the direct ablation.

These effects can be reduced using shorter laser light wavelengths (UV), particularly the 266 nm wavelength. Therefore, the Nd:YAG laser was rebuilt and equipped with a harmonic generator for frequency doubling, tripling and quadrupling in order to produce wavelengths of 532, 355 and 266 nm.

The first part of the paper gives a detailed description of the optimization of laser parameters for effective and reproducible evaporation of sample material. The second part presents results of laser ablation experiments using standard reference glass (NIST 610) and technical glass samples and compares the analytical results obtained for ablation with 1064 and 266 nm laser light wavelength. In the experiments the NIST 610 reference glass was used for calibration and  $^{29}\text{Si}$  was taken as an internal standard to compensate for signal drift and differences in material transport efficiency. The better ablation characteristics of the UV laser show a clear improvement for the analysis of trace elements by ICP-MS.

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Problemstellung.....	1
3	Erweiterung des Nd:YAG-Lasers und Optimierung.....	2
3.1	Frequenzvervielfachung.....	2
3.2	Änderung des Lasertrahlprofils.....	5
3.3	Optimierung der Laserparameter .....	6
4	Analyse von NIST-Referenzglas und an simuliertem HAW-Glas.....	8
4.1	Meßbedingungen und Kalibrierung .....	8
4.2	Elementbestimmung in zertifizierten Referenzgläsern.....	10
4.3	Elementbestimmung im HAW-Glas .....	12
5	Zusammenfassung .....	15

## 1 Einleitung

Die ICP-MS (ICP: Inductively **C**oupled **P**lasma; MS: **M**ass **S**pectrometry) hat sich in den letzten fünfzehn Jahren als hochempfindliche Analysenmethode zur Elementbestimmung in Lösungen etabliert. Die Probenzuführung ins Massenspektrometer erfolgt dabei kontinuierlich. Die zu analysierenden Flüssigkeiten werden zerstäubt und mit einem Trägergas in das ICP-Plasma gefördert, wo die Verbindungen größtenteils in die Elemente zerlegt und diese ionisiert werden. Die gebildeten Ionen werden dann über ein Interface ins Massenspektrometer eingebracht und detektiert.

Auch andere Probenzuführungssysteme können mit der ICP-MS gekoppelt werden. Mit Hilfe der Laserablation (LA) können mit einem Laserstrahl kleinste Mengen einer Probe ablatiert und in einem Gasstrom transportiert werden. Ihre Kombination mit der ICP-MS (LA-ICP-MS) hat sich als effektive Analysenmethode zur Elementbestimmung in Feststoffen erwiesen /1,2/. Besonders vorteilhaft ist, daß auf eine aufwendige Probenpräparation, wie Zerkleinern, Aufschließen, Aliquotieren etc., verzichtet werden kann, da die Ablation direkt von der festen Probe erfolgt. Weiterhin ist die notwendige Stoffmenge sehr klein und liegt im Bereich von maximal einigen 10 µg. Aufgrund dieser Vorteile sollte sich die LA-ICP-MS besonders für die Analyse hochradioaktiver Proben eignen, wo aus Gründen des Strahlenschutzes kleinste Probenmengen und wenig Handhabungsschritte angestrebt werden. Der folgende Beitrag beschreibt Untersuchungen zur Elementbestimmung in hochradioaktiven Gläsern mittels LA-ICP-MS. Ziel der Arbeiten war die Erprobung der LA-ICP-MS zur Spurenelementbestimmung in Abfallgläsern.

## 2 Problemstellung

Bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe werden die wiederverwertbaren Stoffe Plutonium und Uran abgetrennt. Als Abfall fallen hochradioaktive Spaltproduktlösungen an, die für eine sichere Zwischen- und Endlagerung in eine stabile Matrix überführt werden müssen. Dazu werden diese Abfälle mit Borosilikatglas vermischt, bei etwa 1200°C zu einem Glasprodukt geschmolzen und für die Lagerung in Kanister, sogenannte Kokillen, gefüllt /3/. Nach einer Zwischenlagerung von mehreren Jahren ist die Endlagerung dieser Kokillen in tiefen geologischen Formationen, z.B. in Salz oder Granit, vorgesehen. Zur Beurteilung der Langzeitstabilität des hochradioaktiven Glasproduktes (HAW-Glas) unter Endlagerbedingungen ist die Kenntnis der Zusammensetzung eine wichtige Voraussetzung. Von besonderem Interesse ist dabei die Verteilung der langlebigen Radionuklide, der in der Glasmatrix nicht löslichen Edelmetalle und der für mögliche Phasenbildung im Glas verantwortlichen Elemente.

Im Rahmen der Arbeiten zur Verglasung von rund 70 m<sup>3</sup> flüssiger hochradioaktiver Abfälle aus der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) in der an den Standort angepassten Verglasungseinrichtung Karlsruhe (VEK) wurde im Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Forschungszentrums Karlsruhe eine Prototypverglasungsanlage (PVA) im Maßstab 1:1 aufgebaut. In dieser Anlage wurden mit simulierten hochradioaktiven Abfalllösungen Verglasungskampagnen gefahren, bei denen jeweils 3000-4000 kg Glasprodukt produziert wurden. Die Proben für die unten beschriebenen Untersuchungen wurden bei diesen Kampagnen in der Versuchsanlage entnommen.

Der in einer früheren Studie zur Ablation eingesetzte Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm konnte jedoch hinsichtlich der Ablationseffizienz nicht überzeugen /4/. 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 dann seinerseits mit der Materialoberfläche in Wechselwirkung tritt. Es kommt zu einer unkontrollierten Ablation mit teilweise elementselektiver Verdampfung und Schmelz- sowie Diffusionsvorgängen. Die entstehenden Ablationskrater sind meist ungleichmäßig und zeigen Ablagerungen an den Rändern.

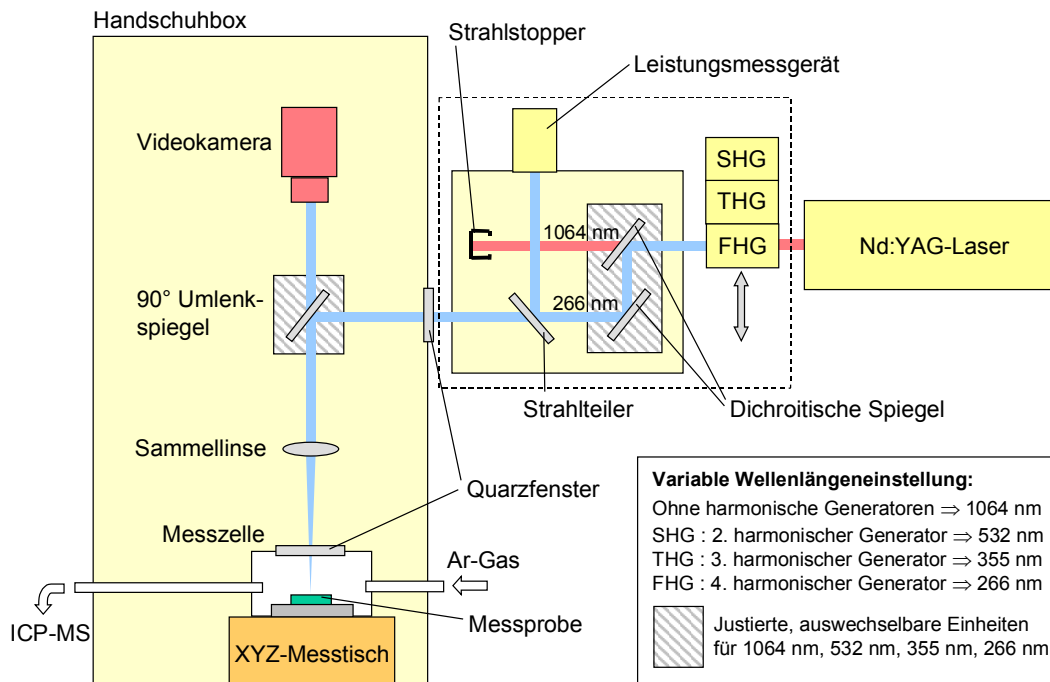
Eine Verbesserung der Ablationseffizienz ist bei Einsatz eines UV-Lasers zu erwarten /5-11/. Das sich bildende Plasma ist für die kurzwellige Laserstrahlung transparent, so daß es zu einer ungehinderten Wechselwirkung zwischen Laser und Probenmaterial kommen kann. Das Ergebnis ist eine gleichmäßige Ablation mit Ablationskratern, die durch den Durchmesser des Laserspots und nicht durch die Größe des Plasmas definiert sind.

### **3 Erweiterung des Nd:YAG-Lasers und Optimierung**

#### **3.1 Frequenzvervielfachung**

Der für die bisherigen Arbeiten eingesetzte Nd:YAG-Laser der Firma Spectra Physics wurde im INE durch Einbau eines Frequenzvervielfachers so modifiziert, daß die Grundwellenlänge von 1064 nm frequenzverdoppelt (532 nm), -verdreifacht (355 nm) oder -vervierfacht (266 nm) werden kann. Dies geschieht mit Hilfe von Kaliumhydrogenphosphatkristallen, die je nach Polarisierung und Position im Strahlengang des Lasers die gewünschte Wellenlänge erzeugen.

Im Bild 1 ist der optische Aufbau der Laseranordnung mit Ablationszelle dargestellt. Zwischen Nd:YAG-Laser und Handschuhbox sind die gegenüber der Originalausführung geän-



**Bild 1:** Optischer Aufbau der Laserablation mit variablen Laserwellenlängen  
 Die Ablationszelle ist für die Messung radioaktiver Proben innerhalb einer alpha-dichten Handschuhbox angebracht. Der Laser und die Frequenzvervielfacher sind außerhalb angeordnet.

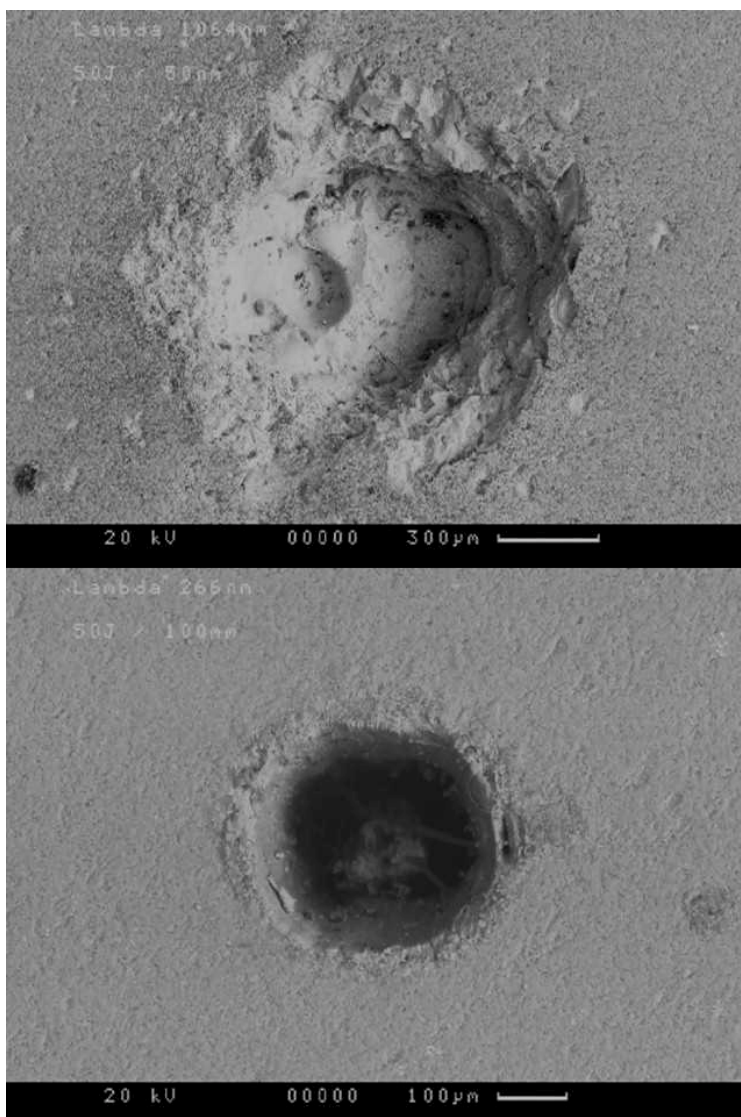
dernten Einheiten eingefügt. Direkt am Strahlaustritt des Lasers wurde der vom Laserhersteller gelieferte, temperaturstabilisierte Frequenzvervielfacher zur variablen Wellenlängeneinstellung installiert. Dazu mußte das den gesamten Laser umgebende Gehäuse entsprechend verändert, d.h. ausgeschnitten werden, um genügend Platz für den Einbau der Kristalle zur Verfügung zu haben.

Der Laserstrahl durchläuft nach dem Frequenzvervielfacher die dichroitischen Spiegel, mit deren Hilfe das Licht mit der Primärwellenlänge von 1064 nm von der gewünschte Sekundärwellenlänge getrennt wird. Das Primärlaserlicht ( $\lambda = 1064$  nm) wird auf einen Strahlstopper geleitet und der gefilterte Sekundärlaserstrahl gelangt über den Umlenkspiegel und die Fokulinse in die Ablationszelle. Hinter den dichroitischen Spiegeln wurde in den Strahlengang ein Strahlteiler positioniert, mit dem ein geringer Teil des Laserstrahles zur Leistungs- bzw. Pulsenergiemessung auf einen pyroelektrischen Detektor durch Reflektion umgeleitet wird.

Für die Anwendung von UV-Laserlicht mußten die ursprünglichen optischen Komponenten (Umlenkspiegel, Fokulinse, Fenster für Ablationszelle und Handschuhbox) ausgetauscht werden, da sie aus UV-Licht absorbierenden Gläsern bestanden. Sie wurden durch entsprechende Quarzglasteile ersetzt.

Die paarweise vormontierten dichroitischen Spiegel wurden einmal justiert und können gemeinsam mit dem 90° Umlenkspiegel oberhalb der Meßzelle leicht ausgetauscht werden.

Im Bild 2 ist die Morphologie der Ablationskrater bei unterschiedlichen Laserwellenlängen wiedergegeben. Die bei 1064 nm gebildete Krater unterscheiden sich deutlich von denen bei 266 nm. Sie sind breit und flach und zeichnen sich durch Schmelzzonen im Randbereich aus. Die bei 266 nm entstehenden Ablationskrater sind dagegen um ca. das 3-fache kleiner und scharf abgegrenzt, so daß durch Einsatz der kürzeren Wellenlänge sowohl eine bessere laterale Auflösung als auch eine gleichmäßigere Ablation erreicht werden konnte.

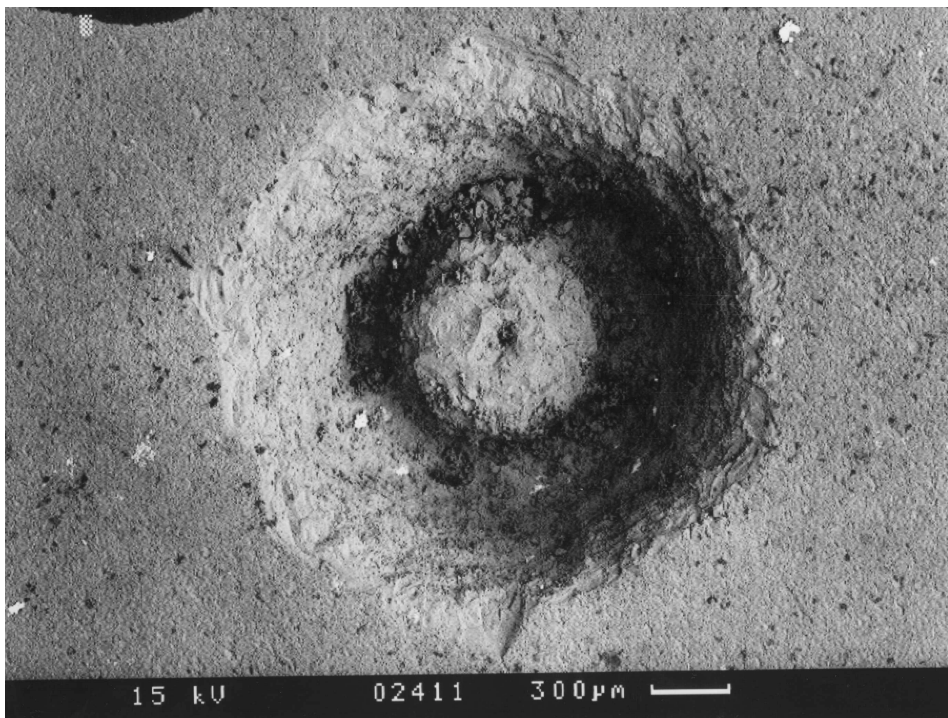


*Bild 2.: Morphologie von Ablationskratern auf simuliertem HAW-Glas  
oben: Laserwellenlänge 1064 nm; unten: Laserwellenlänge 266 nm (Raster-elektronenmikroskop-Aufnahme)*



### 3.2 Änderung des Laserstrahlprofils

Eine wichtige Einflußgröße für die gleichmäßige Ablation ist das ortsabhängige Profil der Laserpulse, d.h. ihre radiale Energieverteilung. Ursprünglich war der Nd:YAG-Laser mit einem sogenannten Donat-Resonator ausgerüstet. Dieser bewirkt in der Mitte des Laserstrahles ein Energieminimum. Für die entstehenden Ablationskrater bedeutet dies, daß das Material kreisringförmig verdampft wird und, je nach Dauer der Ablation, in der Mitte ein Materialberg nahezu unberührt zurückbleiben kann (s. Bild 3). Um eine im Ablationskrater gleichmäßige Ablation zu erzielen, wurde der Donat-Resonator durch einen Gauss-Resonator ersetzt. Dieser Resonator gestaltet die Energieverteilung über dem Laserstrahl derart, daß im Zentrum ein Energiemaximum auftritt und so das gesamte Material aus dem Krater ablatiert wird (vgl. Bild 2 – 266 nm).



*Bild 3: Einfluß des Donat-Resonators auf die Form des Ablationskraters (Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme)*

### 3.3 Optimierung der Laserparameter

Die Effizienz der Laserablation ist neben den Materialeigenschaften der zu untersuchenden Probe im wesentlichen von den Laserparametern Wellenlänge und Energiefluß abhängig. Um einen effektiven und reproduzierbaren Probenabtrag für die massenspektrometrische Detektion mit der ICP-MS zu erhalten, müssen diese Parameter optimiert werden. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Laserpulsenergie, die Energieverteilung im Laserstrahl

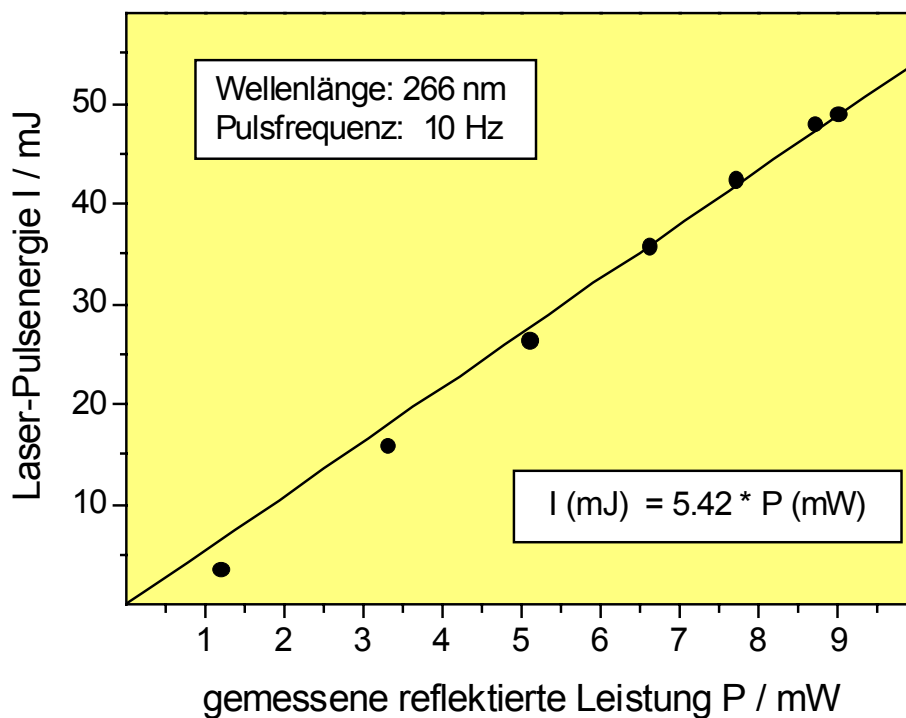
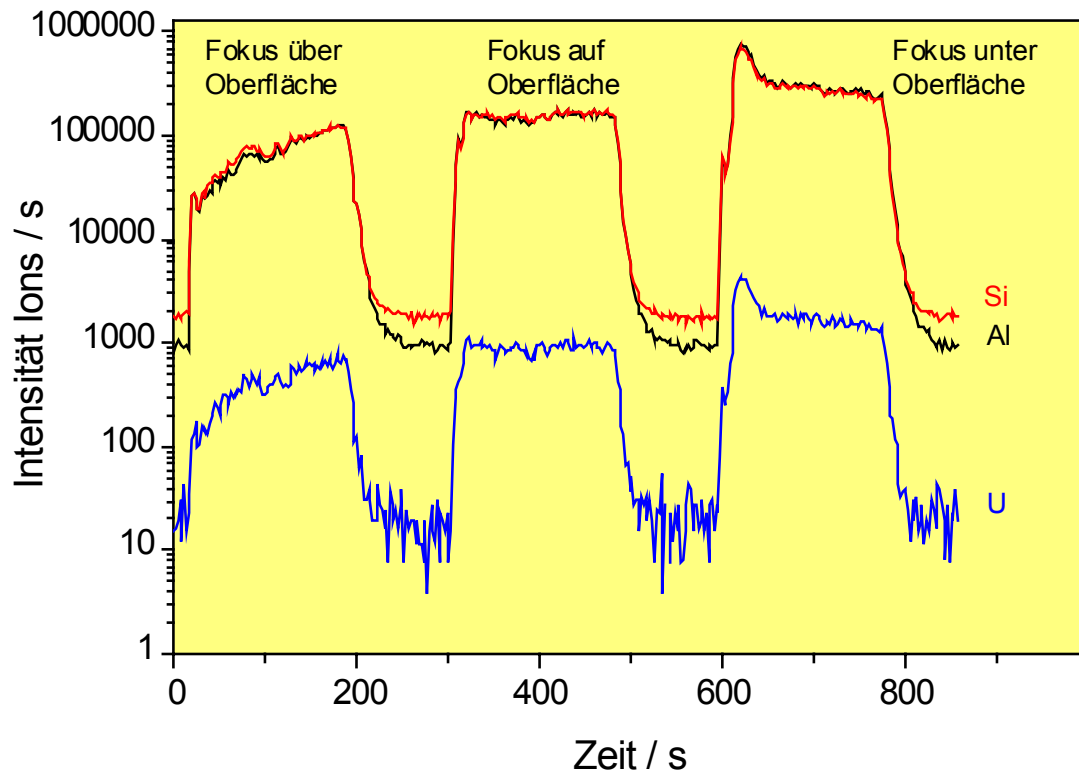


Bild 4: Kalibrierung der Laser-Pulsenergie gegen die kontinuierlich gemessene reflektierte Laserleistung für  $\lambda = 266 \text{ nm}$

und die Lage des Laserstrahlfokus relativ zur Probenoberfläche.

Die auf die Probenoberfläche einwirkende Laserpulsenergie ist für eine effektive Ablation maßgebend und muß daher stets nachvollziehbar und kontrollierbar sein. Voraussetzung dafür ist die genaue Kenntnis der bei den unterschiedlichen Lasereinstellungen zu erwartenden Pulsenergien. Deshalb wurde für alle verfügbaren Wellenlängen eine Kalibrierung der Laserenergie vorgenommen. Es wurde so verfahren, daß die von dem Strahlteiler kontinuierlich reflektierte Energie gegen die Laserpulsleistung kalibriert wurde. Die für eine Wellenlänge von 266 nm erhaltene Energiekalibrierung ist Bild 4 zu entnehmen. Aufgrund dieser Kalib-

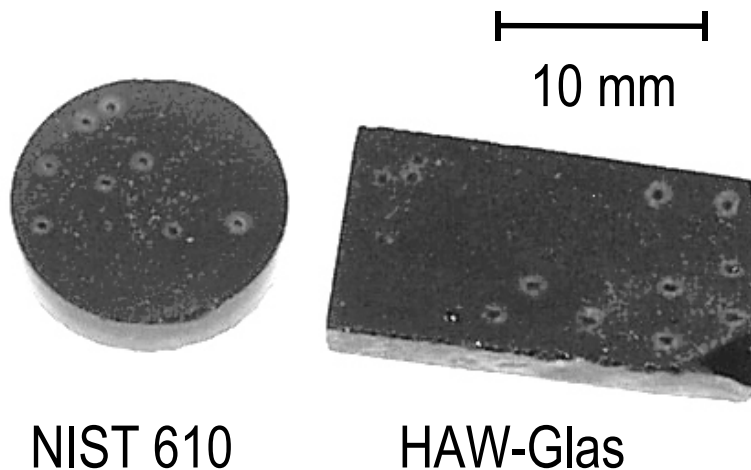


*Bild 5: Einfluß der Laserstrahlfokussierung auf die Ablation von NIST 610 - Referenzglas*  
 rierung kann über die gemessene reflektierte Leistung eine definierte Laserpulsenergie ein-  
 gestellt werden.

Im Bild 5 ist der Einfluß der Fokussierung des Laserstrahls auf die Ablation der in einem Glas-Referenzstandard (NIST 610, Zusammensetzung s. Tabelle 2) enthaltenen Elemente U, Al und Si über eine Meßzeit von 200 Sekunden dargestellt. Liegt der Fokus über der Probenoberfläche, wird die Laserenergie offenbar nur langsam auf das Probenmaterial übertragen, so dass die Signalintensitäten während der Ablation ansteigen. Wird der Laserstrahl dagegen direkt auf der Probenoberfläche fokussiert, bleiben die Signale über einen begrenzten Meßzeitraum konstant. Befindet sich der Fokus unter der Probenoberfläche, tritt durch die plötzliche Materialexplosion ein kurzes Intensitätsmaximum auf, das dann in einen kontinuierlichen Verlauf übergeht. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde der Laserstrahl immer auf die Oberfläche der Probe fokussiert, um ein möglichst zeitlich konstantes Meßsignal zu erzeugen.

## 4 Analyse von NIST-Referenzglas und simuliertem HAW-Glas

### 4.1 Meßbedingungen und Kalibrierung



*Bild 6: NIST 610 und HAW-Glasproben. (Auf der Probenoberfläche sind die durch die Ablation entstandenen Löcher zu sehen)*

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten wurden Untersuchungen an NIST-Referenzglas /2/ und simuliertem HAW-Glas durchgeführt (s. Bild 6). Die Messungen erfolgten mit einem ICP-Massenspektrometer (Elan 5000 der Firma Perkin-Elmer-Sciex) im semiquantitativen "TotalQuant"-Modus in Kombination mit dem oben beschriebenen Lasersampler. Die interne Responsekurve<sup>1</sup> des ICP-MS-Gerätes wurde durch Kalibrierung mit NIST 610 Referenzglas angepaßt. Als interner Standard wurde <sup>29</sup>Si verwendet. Der Laser wurde bei 1064 nm mit einer Laserenergie von 194 mJ und bei 266 nm mit 11 mJ betrieben. Die Betriebsdaten von Massenspektrometer und Laser sind in Tabelle 1 aufgeführt.

<sup>1</sup> Die Response-Kurve erlaubt es, aus gemessenen Intensitäten auf die Konzentration der Elemente zu schließen. Dabei werden u.a. neben gerätespezifischen Einflüssen auf die Intensitäten auch der Grad der Ionisation eines Elementes berücksichtigt.

Die Voraussetzung für quantitative oder halbquantitative Elementbestimmungen mit der LA-ICP-MS ist die Kalibrierung mit geeigneten Standards, deren Matrix annähernd der zu analysierenden Probe entspricht. Unterschiedlich zusammengesetzte Proben können verschiedene physikalische (Verdampfungsenthalpie, thermische Leitfähigkeit) und optische Eigenschaften (Reflexion, Absorption und Transparenz für Licht) aufweisen und damit unterschiedliches Ablationsverhalten zeigen. In der vorliegenden Arbeit wurde, wie auch von anderen Autoren beschrieben, die geräteinterne Element-Responsekurve zur Kalibrierung des Massenspektrometers verwendet /6/. Da die Ionisierungseffizienz des bei der Ablation gebildeten Aerosols im ICP sich wesentlich von dem mit einem Zerstäuber gebildeten Lösungsaerosol unterscheidet /2/, muß die geräteinterne Responsekurve durch Messung eines Glasstandards mit bekannten Elementgehalten angepasst werden. Je mehr Elemente mit zertifizierter Konzentration zur Kalibrierung herangezogen werden, umso exakter wird die Responsekurve. Responsefaktoren für nicht im Standard vorhandene Elemente werden durch Interpolation festgelegt. Voraussetzung für die korrekte Quantifizierung ist jedoch eine gleichmäßige Ablationseffizienz für alle Elemente. Die Gültigkeit der angepaßten Responsekurve ist also wesentlich von der Wellenlänge des Lasers und vom Ablationsverhalten von Probe und Standard abhängig /7/.

*Tabelle 1: Betriebsparameter des ICP-Massenspektrometers und des Lasers*

ICP-MS		Laser	
Leistung	1050 W	Laserenergie (1064 nm)	194 mJ
Plasmagas	15 L / min	Laserenergie (266 nm)	11 mJ
Nebulizer Gas	0.9 L / min	Q-switch delay	240 µs
Auxiliary Gas	0.9 L / min	Pulsdauer	8 ns
Meßprogramm	TotalQuant	Pulsfrequenz	10 Hz
Scanning Mode	Peak Hop	Meßzeit	60 s

**Tabelle 2: Bestimmung der Elementkonzentration im NIST 610 – Referenzglas nach Kalibrierung mit demselben Glas. Relative Standardabweichung und Mittelwert der Messwerte sowie relative Abweichung von den zertifizierten Elementkonzentrationen a) bei  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ , b) bei  $\lambda = 266 \text{ nm}$ .**

Element	Zertifizierte Konzentration ppm	LA bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$			LA bei $\lambda = 266 \text{ nm}$		
		Mittelwert	RSD	Relative Abweichung vom Sollwert	Mittelwert	RSD	Relative Abweichung vom Sollwert
		ppm	%	%	ppm	%	%
Ti	437	678	10,3	55,2	457	5,6	4,5
Mn	485	551	9,8	13,5	497	2,7	2,6
Co	390	485	8,2	24,4	396	4,2	1,4
Ni	459	479	3,5	4,5	459	3,2	0,1
Cu	444	541	9,9	21,9	444	3,2	0,0
Zn	433	286	73,3	34,0	434	3,8	0,3
Rb	426	363	9,6	14,7	415	4,4	2,6
Sr	516	466	10,5	9,6	549	3,5	6,6
Ag	254	103	9,1	59,4	254	3,8	0,0
Pb	426	626	20,0	47,0	435	5,1	2,0
Th	457	550	9,6	20,2	467	4,2	2,2
U	462	551	9,3	19,3	472	4,9	2,2

#### 4.2 Elementbestimmung in zertifizierten Referenzgläsern

In einer ersten Meßreihe wurde mit NIST 610-Glas kalibriert. Anschließend wurde dasselbe Glas als Probe gemessen. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse aufgeführt. Bild 7 zeigt einen Vergleich der gemessenen und der zertifizierten Elementkonzentrationen. Die relativen Abweichungen  $R$  (Gl. 1) zwischen gefundenem und zertifiziertem Wert liegen bei einer Wellenlänge des Laserlichtes von 1064 nm zwischen 4 und 60 %, wobei die relative Standardabweichung  $RSD$  (Gl. 3) der Messwerte (Reproduzierbarkeit) zwischen 4 und 20 % (Zn: 73%) lag /4/ (Tabelle 2, Bild 7a). Dies deutet auf eine ungleichmäßige, wenig reproduzierbare Ablation hin.

$$R = \frac{(\bar{x} - x_S) \cdot 100}{x_S} \% \quad (\text{Gl. 1}); \quad S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (\text{Gl. 2}); \quad RSD = \frac{S \cdot 100}{\bar{x}} \% \quad (\text{Gl. 3});$$

$R$  = relative Abweichung zwischen Mittelwert  $\bar{x}$  und Sollwert  $x_S$   
 $S$  = Standardabweichung  
 $RSD$  = relative Standardabweichung  
 $x_S$  = Sollwert  
 $x_i$  = Istwert  
 $\bar{x}$  = arithmetischer Mittelwert  
 $n$  = Anzahl der Messwerte

Eine wesentliche Verbesserung konnte durch Übergang auf eine Wellenlänge von 266 nm erzielt werden (Bild 7b). Hier lagen die relativen Abweichungen von den zertifizierten Werten zwischen 0 und 7% und die relativen Standardabweichungen der Messwerte zwischen 3 und 6%. Der Grund für diese deutliche Verbesserung liegt in der homogenen und reproduzierbaren Ablation bei  $\lambda = 266$  nm.

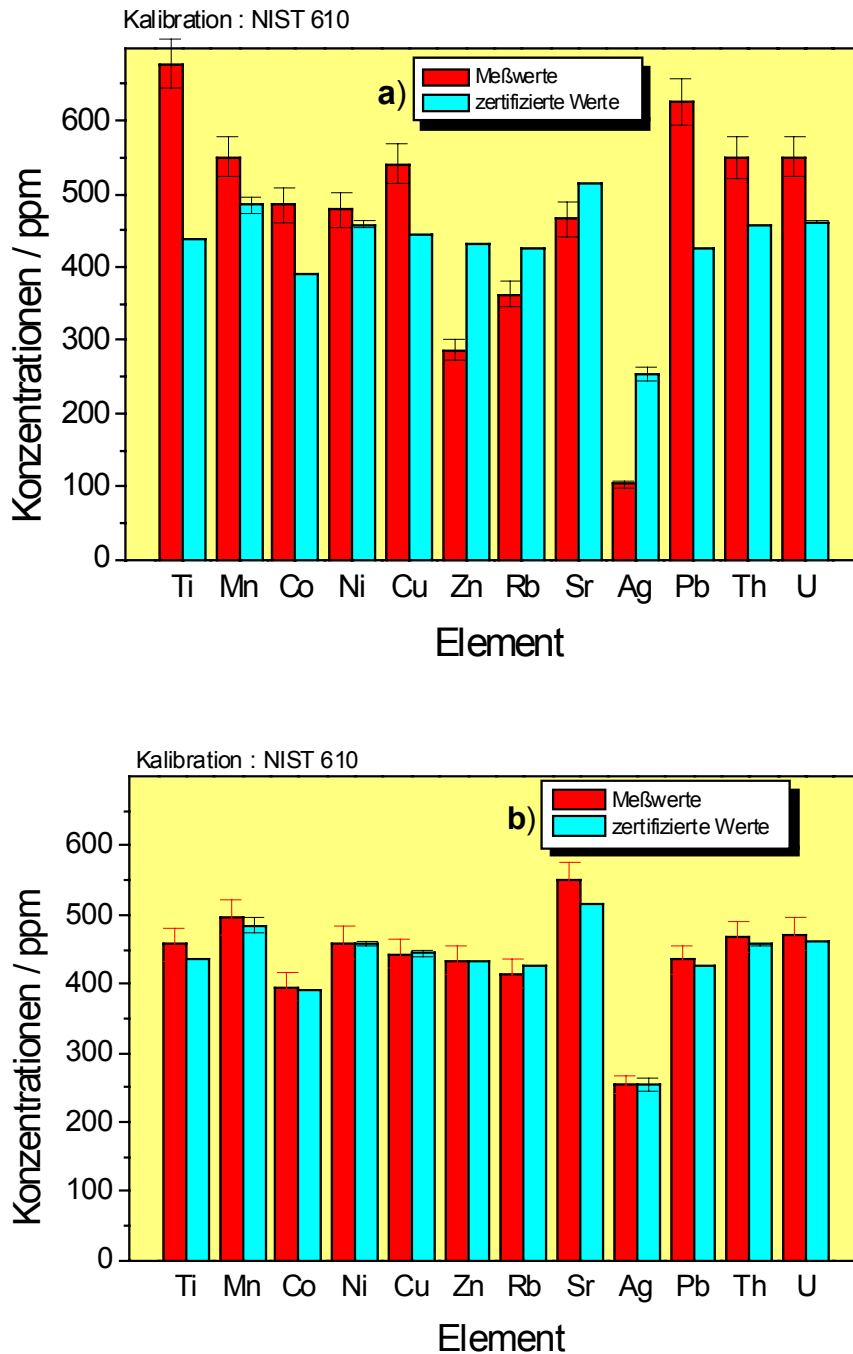


Bild 7: Bestimmung der Elementkonzentration im NIST 610 – Referenzglas nach Kalibrierung mit demselben Glas  
 Vergleich der gemessenen und zertifizierten Elementkonzentrationen  
 a) bei  $\lambda = 1064$  nm, b) bei  $\lambda = 266$  nm

### 4.3 Elementbestimmung im HAW-Glas

Die verwendeten Glasproben stammen aus Verglasungskampagnen von HAW-Simulatrlösung in der Prototypverglasungsanlage PVA im technischen Maßstab (s. Kapitel 2). Das Glasprodukt ist wegen seines Gehalts an verschiedenen Metalloxiden schwarz gefärbt.

Die Kalibrierung erfolgte mit dem Glasstandard NIST 610, der ähnliche optische Eigenschaften wie das HAW-Glas besitzt. Die Responsekurve des Massenspektrometers wurde mit den zertifizierten Elementen dieses Standards angepasst. Die Messwerte wurden mit der berechneten Sollzusammensetzung des HAW-Glases verglichen, wobei in einem technischen Glasprodukt nicht von einer vollkommen homogenen Elementverteilung ausgegangen werden kann. Insbesondere für die Edelmetalle Ruthen und Palladium, die im Glas in metallischer Form, und nicht als Oxide, vorliegen, ist dies bekannt.

Die Ergebnisse der halbquantitativen Messungen für einige ausgewählte Elemente bei den beiden Wellenlängen 1064 und 266 nm sind in Tabelle 3 und Abb. 8 dargestellt. Bei  $\lambda=1064$  nm werden sehr hohe Abweichungen der Messwerte vom berechneten Sollwert beobachtet, was wiederum die ungleichmäßige Ablation bei dieser Wellenlänge belegt.

Eine deutliche Verbesserung zeigt sich auch hier, wenn bei kürzeren Wellenlängen ablatiert wird. Die Messwerte variieren mit einer relativen Standardabweichung von 5 bis 8 %, was auf eine recht homogen Verteilung der Elemente im Glasprodukt und eine reproduzierbare Ablation schließen lässt. Für die Edelmetalle Ru und Pd ist eine relativ große Streuung der Messwerte zu beobachten. Dies ist auf die ungleichmäßige Verteilung dieser Elemente im Glasprodukt zurückzuführen (s.o.). Die relative Abweichung der gemessenen Konzentrationen von den berechneten Sollwerten, die bei einigen Elementen über 20% liegt, (s. Tabelle 3) kann damit erklärt werden, dass die hier angewandte Kalibrierungsmethode für einige Elemente relativ ungenau ist. Die Responsekurve kann nur mit den im NIST-Referenzglas zertifizierten Elementen angepasst werden. Alle anderen Elementgehalte werden durch Interpolation ermittelt. Ein Weg zur Verbesserung der Richtigkeit der Analyse kann die Ermittlung elementspezifischer Korrekturfaktoren sein, oder die Präparation eines Glasstandards, der einerseits zur Probe vergleichbare Ablationseigenschaften aufweist und andererseits alle zu analysierenden Elemente enthält.



**Tabelle 3: Bestimmung der Elementkonzentration im HAW-Glas**  
**Relative Standardabweichung und Mittelwert der Messwerte (5 Ablationspositionen pro Glasprobe) sowie relative Abweichung von den theoretischen Elementkonzentrationen**

a) bei  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ , b) bei  $\lambda = 266 \text{ nm}$

Element	Theoretische Konzentration ppm	LA bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$			LA bei $\lambda = 266 \text{ nm}$		
		Mittelwert ppm	RSD %	Relative Abweichung vom Sollwert %	Mittelwert ppm	RSD %	Relative Abweichung vom Sollwert %
Sr	1350	923	27,2	81,4	1564	7,5	15,9
Y	1020	1015	21,8	78,3	1040	6,0	2,0
Zr	3770	4028	19,3	79,4	3736	6,9	0,9
Mo	5800	9218	18,2	71,1	5989	7,0	3,3
Ru	3790	33986	37,4	235,7	3589	38,4	5,3
Pd	2500	10812	35,4	53,1	2001	22,7	20,0
Cs	5380	5110	22,4	78,7	6963	7,2	29,4
Ba	4300	5051	16,5	80,6	7222	7,8	68,0
La	3500	3837	17,3	81,0	4810	7,4	37,4
Ce	5130	4208	25,0	79,5	6205	5,8	21,0
Pr	2400	2431	22,0	77,7	3123	7,8	30,1
Nd	10800	8780	20,8	83,1	11128	6,8	3,0
Gd	690	498	15,8	88,6	478	7,3	30,7

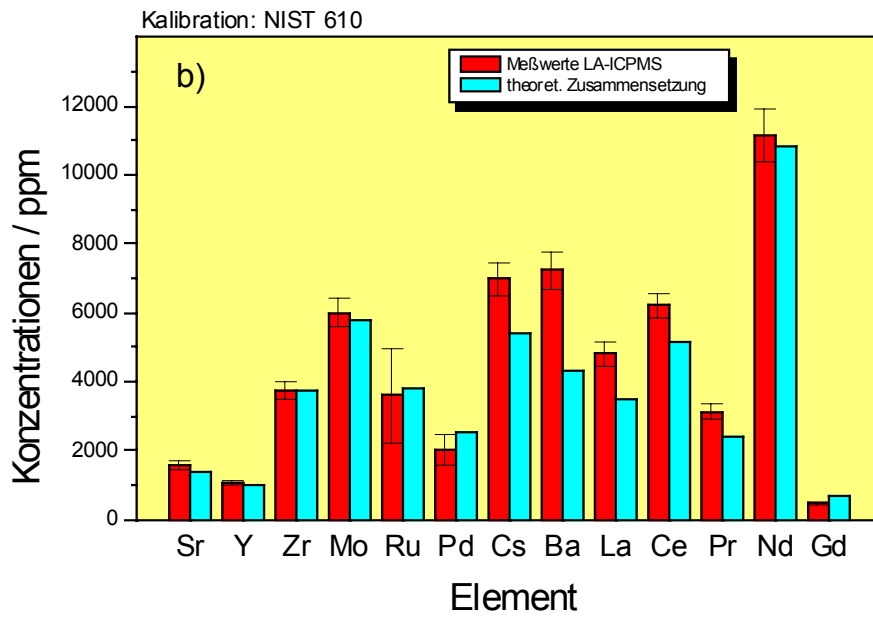
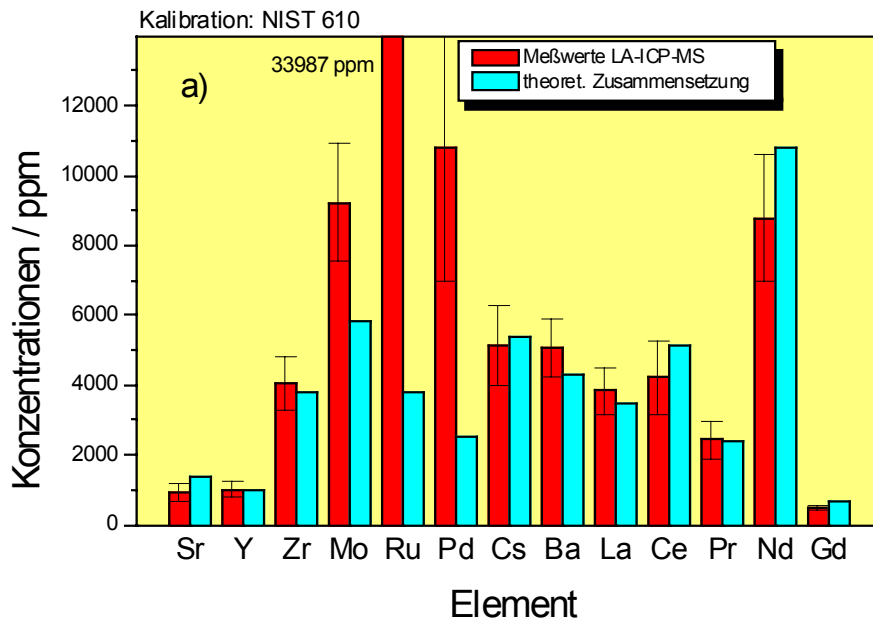


Bild 8: Bestimmung der Elementkonzentrationen im HAW-Glas. Vergleich gemessener und theoretischer Elementkonzentrationen  
 a) bei  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ , b) bei  $\lambda = 266 \text{ nm}$

## 5 Zusammenfassung

Die Laserablation bei einer Wellenlänge von  $\lambda=266$  nm bringt gegenüber  $\lambda=1066$  nm für die Elementanalyse an oxidbeladenen Gläsern entscheidende Vorteile. Die Reproduzierbarkeit der Messung verbessert sich deutlich. Die Nutzung der gerätespezifischen Responsekurve zur Ermittlung der Elementkonzentrationen aus den gemessenen Signalintensitäten führt zu guten Ergebnissen, wenn die Responsekurve mit den gleichen Elementen angepasst wurde, die auch in der Probe zu messen sind. Für andere Elemente müssen bei Bedarf ablationsspezifische Korrekturfaktoren ermittelt werden, um die Richtigkeit der Analysen zu verbessern. Die Herstellung und die Verwendung von der Analysenaufgabe angepassten Standards erscheint jedoch als der vielversprechendere Weg.

## Literatur

- /1/ Cromwell, E. F.; Arrowsmith, P.: Anal. Chem. (1995), 67(1), 131-8
- /2/ Stix, J.; Gauthier, G.; Ludden, J. N.: Can. Mineral. (1995), 33(2), 435-44
- /3/ Roth, G.; Grünewald, W.; Weisenburger, S.: atw (1996), 41(10), 638-41
- /4/ Fanghänel, E.; Gompper, K.; Geckeis, H.: FZKA 5875, August 1997
- /5/ Moissette, A.; Shepherd, T.J.; Chenery, S.R.J. Anal. At. Spectrom. (1996), 11(3), 177-185
- /6/ Voellkopf, U.; Paul, M.; Denoyer, E. R.: Fres. J. Anal. Chem. (1992), 342(12), 917-23
- /7/ Morrison, C. A.; Lambert, D. D.; Morrison, R. J. S.; Ahlers, W. W.; Nicholls, I. A.: Chem. Geol. (1995), 119(1-4), 13-29
- /8/ Pearce, N.J.G.; Westgate, J.A.; Perkins, W.T.; Eastwood, W.J.; Shane, P.: Global & Planetary Change 1999 Jul;21(1-3):151-171
- /9/ Alexander, M.L.; Smith, M.R.; Hartman J.S.; Mendoza A.; Koppelaar D.W.: Applied Surface Science. 129:255-261, 1998 May.
- /10/ Smith, M. R.; Koppelaar, D.W.; Farmer, O. T.: AIP Conf. Proc. (1993), 288(Laser Ablation: Mechanisms and Applications--II), 117-22
- /11/ Figg, D.; Kahr, M.S.: Applied Spectroscopy, 1997, Vol 51, Iss 8, pp 1185-1192