

Versuche zur Bestimmung von Spurenelementen in Eisbohrkernen mittels Laserablations-ICP-MS

H. Reinhardt, M. Kriews, C. Lüdke*, E. Hoffmann*, J. Skole* und O. Schrems
 Alfred-Wegener-Institut (AWI) für Polar- und Meeresforschung, Am Handelshafen 12, 27570 Bremerhaven,
 *Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS), Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin
 e-mail: hreinhardt@awi-bremerhaven.de

1.) Einleitung:

Die riesigen Schnee- und Eisflächen der Polargebiete dienen als Klimaarchiv und liefern einen wertvollen Einblick in bis zu 250.000 Jahre Erdklimageschichte (Abb. 1). Das Ziel des Vorhabens ist die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Elementanalytik von Eisbohrkernen aus den Polargebieten mit Hilfe der Laserablations-ICP-MS. Dabei stehen zunächst die Konstruktion einer dem Probenmaterial angepassten Probenkammer und die Optimierung des Systems für die Proben-Matrix im Vordergrund. Bei der direkten Analyse der Eisbohrkerne sollen die Vorteile der Laserablation ausgenutzt werden:

- Ein geringes Kontaminationsrisiko
- In Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lasers und der Energie des auftreffenden Laserstrahls eine hohe räumliche Auflösung im Bereich von 20-1000 µm.

Mit der hohen räumlichen Auflösung können dann die durch hohen Druck entstandenen extrem dünnen Jahresschichten (mm-Bereich) in den tieferen Lagen der Eisbohrkerne, sowie saisonale Schwankungen der Elementkonzentration noch erkannt und in Hinblick auf die Elementverteilung analysiert werden.

Bisher werden elementanalytische Untersuchungen an Eisbohrkernen nur mit aufgeschmolzenen Proben durchgeführt, die nach Anreicherungsschritten und unter Zusatz von Chemikalien mit chemisch-physikalischen Methoden untersucht werden. Aufgrund der extrem geringen Elementkonzentrationen in solchen Proben ist das Kontaminationsrisiko sehr hoch. Weiterhin können bedingt durch die relativ großen Volumina in der Lösungsanalytik nur geringe räumliche (cm-Bereich) und damit auch zeitliche Auflösungen erreicht werden.



Abb.1: Eis der Polargebiete als Klimaarchiv

2.) Experimentelles:

Anordnung für die Laserablation von Eisproben

Für die ersten methodischen Untersuchungen wird das ICP-MS System ELAN 6000 von Perkin Elmer/Sciex in Verbindung mit dem stark modifizierten Laser-Samplern 320 eingesetzt (Abb. 2).

Mit Hilfe eines Justagelasers und einer Farb-Kamera wird die Eisprobe in der Probenkammer exakt justiert. Mit einem Steuerungsrechner kann die Probenkammer in x, y und z-Richtung orientiert, sowie der Laser gesteuert werden. Es wurde eine spezielle Ablationskammer entwickelt (Abb. 3), die es ermöglicht, Eisproben bei einer Temperatur von -30°C zu analysieren. Weiterhin wird das Trägergas gekühlt, um Spritzwasser an der Optik zu vermeiden, und um Schmelzprozesse an der Probenoberfläche zu unterbinden.

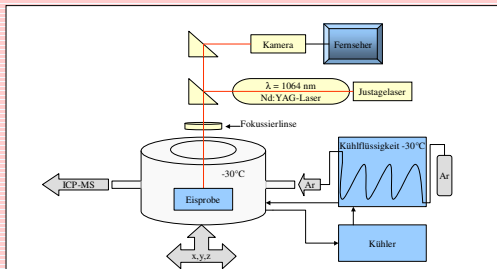


Abb. 2: Anordnung für die Laserablation von Eisproben



Abb. 3: Gekühlte Probenkammer

Experimentelle Parameter	
ICP-MS ELAN 6000	
Transportgasfluß	1.2 l/min
HF-Leistung	1450 Watt
Verweilzeit	20 ms
Auto Lens	on
Laser Sampler 320	
Wellenlänge	1064 nm
Pulsenergie	180 mJ
Scan-Modus	Punkt-, und Linienscan
Fokussierung	1mm unter der Oberfläche

Abb. 4: Experimentelle Parameter

3.) Erste Ergebnisse:

3.1 Eisstandards

Zur Erstellung von Eis-Standards wurden kommerziell erhältliche Multielementstandards in verschiedenen Konzentrationen in Petrischalen eingefroren. Die Dicke dieser Standards beträgt 1cm. Es wurde festgestellt, daß bei dünneren Eisproben der Laserstrahl durch den Eisstandard hindurchgeht und auf den Probenträger trifft. Erste Untersuchungen mit gefrorenen Standardlösungen zeigen, daß z.B. für eine Konzentration von 100 ppb eine Intensität von 800.000 cps für ²⁰⁸Pb erreicht werden kann (Abb. 5); für ¹⁰³Rh 600.000 cps. Ein 10 ppb Eisstandard ergab im Mittel 80.000 cps für ²⁰⁸Pb; für ¹⁰³Rh 60.000 cps. Extrapoliert man die gefundenen Intensitäten, unter der Annahme eines linearen Verlaufes, so kann mit den jetzigen derzeit noch nicht optimierten Bedingungen z.B. für ²⁰⁸Pb eine Nachweisgrenze von < 100 ppt aus der Festsubstanz gemessen werden. Der Untergrund auf diesen beiden Massen beträgt für ²⁰⁸Pb 70 cps und für ¹⁰³Rh 50 cps.

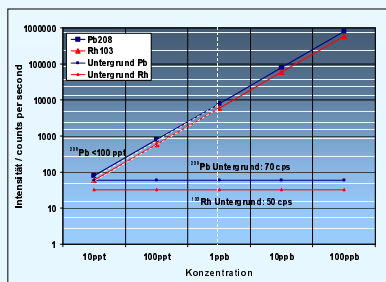


Abb. 5: Zählraten und Untergrund bei der Laserablation von Eis

3.2 Signalverlauf

In der Abb. 6 wird der Signalverlauf eines 100 ppb Eis-Standards gezeigt. Nach Einschalten des Lasers wird ein stabiler Signalverlauf beobachtet. Hierbei handelt es sich um einen Linienscan, d.h. es wird eine definierte Linie auf der Probe immer wieder abgerastert (Abb. 7). Der Fokus des auftreffenden Laserstrahls liegt hier 1 mm unterhalb der Probenoberfläche. Die Abb. 8 verdeutlicht den Signalverlauf bei einem Punktscan für mehrere Elemente. Hier trifft der Laserstrahl auf einen definierten Punkt auf der Probenoberfläche und erzeugt mit der Zeit einen immer tiefer werdenden Krater. Mit zunehmender Tiefe stimmt die Fokussierung des Laserstrahls nicht mehr, das bedeutet, die Energiedichte auf der Probenoberfläche nimmt ab. Als Folge davon wird weniger Material ablatiert und ins ICP transportiert; die Intensitäten gehen mit der Zeit zurück. Erste Untersuchungen von Eisproben ergaben eine hohe Signalstabilität für ¹⁷OH. Dieses Signal soll in zukünftigen Arbeiten als interner Standard benutzt werden.

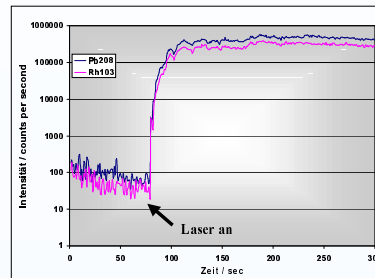


Abb. 6: Rh- und Pb Signal bei einem Linienscan eines 100 ppb Eisstandards

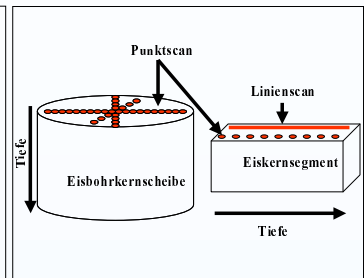


Abb. 7: Ablationsmuster entlang einer Eisbohrkernscheibe und entlang eines Eisernsegmentes

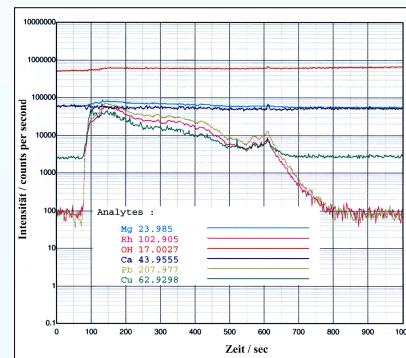


Abb. 8: Abnahme der Intensität mit der Zeit durch Defokussierung des Laserstrahls bei einem Punktscan

3.3 Untergrund

Das durch Laserablation erzeugte Aerosol ist gewöhnlich trocken und führt beim ELAN 6000 zu einem erhöhten Untergrund auf der Masse 220. Bei der Laserablation von Eis nimmt das Transportgas Argon beim Einleiten in die Probenkammer ansehnlich Wasser aus der Probe auf. Ein Vergleich des Untergrundes verschiedener Probeneinführungssysteme zeigt (Abb. 9), daß das durch Laserablation erzeugte Aerosol einen Hintergrund von 10-40 cps erzeugt und damit unter den Werten eines mikrokonzentrischen Zerstäubers 60-100 cps (MCN 6000, Fa. CETAC) aber über denen eines Cross-Flow Zerstäubers 1-3 cps liegt. Der relativ niedrige Untergrund des Laser-Aerosols wirkt sich positiv auf die zu erreichenden Nachweisgrenzen aus. Für das Laser-Aerosol wurde eine Plasma-Leistung von 1450 Watt gewählt (Abb. 4), analog der Einstellung für einen mikrokonzentrischen Zerstäuber.

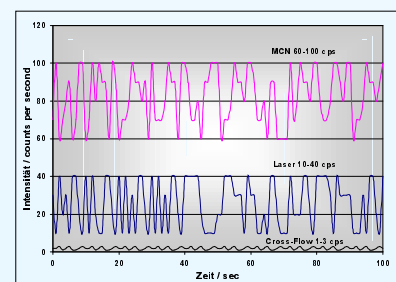


Abb. 9: Vergleich der Hintergrundspektren (Masse: 220) für verschiedenen Probeneinführungssysteme

4. Diskussion und Ausblick:

Die ersten Versuche zur Elementanalyse von Eis mittels Laserablations-ICP-MS zeigen, daß hohe Zählraten und stabile Signale erreicht werden können. Da der Laser bei den ersten Versuchen noch nicht optimal eingestellt war (es konnte maximal mit 180 mJ gelasert werden), ist für zukünftige Arbeiten eine Steigerung der Intensitäten zu erwarten. Durch die Kühlung des Transportgases wurde eine Temperatur von 2°C am Probenkammerausgang erreicht. Diese Temperatur ist noch zu hoch, um Spritzwasser an der Optik bzw. Schmelzvorgänge an der Probenoberfläche komplett zu unterbinden. Eine Verlängerung der Kühlschlange (vgl. Abb. 2) in der Kühlfüssigkeit (Ethanol) soll die Ar-Temperatur weiter reduzieren und damit Störungen durch Wasser vermeiden. Durch den Gefrierprozess kann es bei der Herstellung von Eis-Standards zu Inhomogenitäten kommen. Es soll versucht werden, homogen verteilte Standards durch Aufsprühen fein zerstäubter Standardlösungen auf einen Objektträger bei -30°C herzustellen und zur Kalibration für die Eisanalytik zu verwenden. Untersuchungen werden zeigen, ob mit derartigen Standards noch stabilere Signale erreicht werden können.