

# Laserinduzierter Plasmaanalysator LIPAN - unmittelbare Messung fester Proben

## Laser Plasma Analyser LIPAN - Straight Measuring of Solid Samples

Dr. Hartmut Lucht, Dr. Klaus Löbe

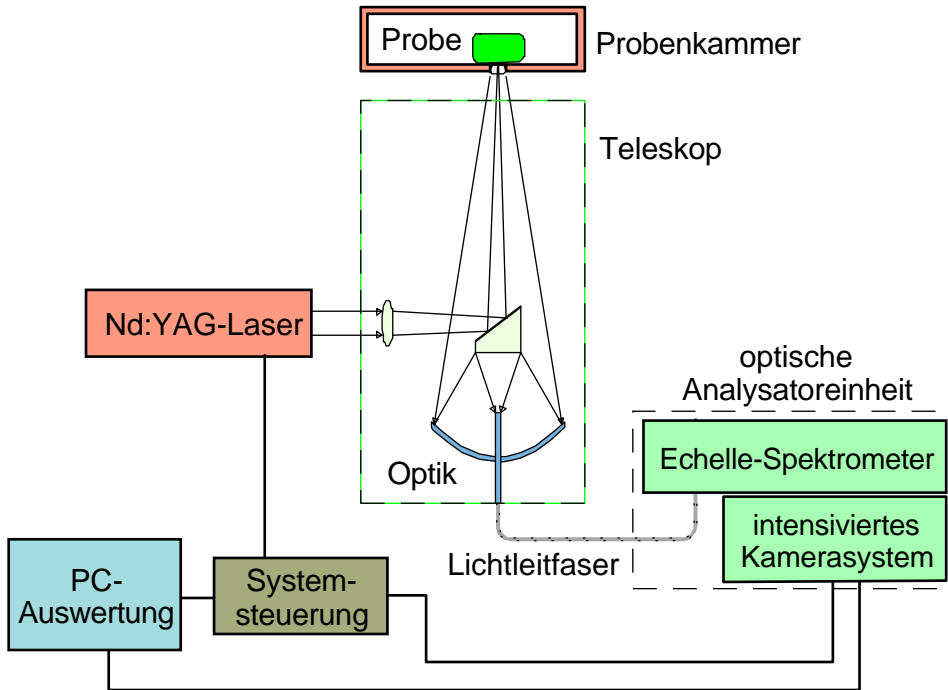


Abb. 1: Meßanordnung

### Einleitung

Die Verdampfung fester Proben mit Hilfe eines fokussierten Laserstrahls in Verbindung mit der gleichzeitigen spektralen Analyse des sich ausbildenden Mikroplasmas ermöglicht die unmittelbare chemische Analyse mikroskopisch kleiner Bereiche.

Im Jahr 1962 wurde erstmals über Experimente zur Erzeugung von Lasermikroplasmen zur Spektralanalyse berichtet [1]. Zahlreiche Forschungsgruppen begannen in der Folgezeit mit grundlegenden physikalischen Untersuchungen zur Technik der Laserverdampfung und Plasmadiagnostik. Die Weiterentwicklung der Meßmethode war dabei hauptsächlich von Fortschritten in der Entwicklung leistungsfähiger Lasersysteme sowie dem Stand der Detektortechnik abhängig [2 bis 5]. Erst mit der Entwicklung von Hoch-

leistungs-Nd:YAG-Lasern sowie von hochauflösenden spektroskopischen Detektor-Arrays Anfang der 90-Jahre war die Voraussetzung für eine reproduzierbare Plasmaerzeugung und deren schnelle spektralanalytische Auswertung gegeben. Insbesondere für die immer dringlichere Nachfrage nach leistungsfähiger Prozeßanalytik bot nun die Laserplasmaanalyse einen neuen Ansatz. Herkömmliche Analyseverfahren, wie die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) oder die Atomemissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Hochfrequenzplasma (ICP-AES), benötigen eine aufwendige Probenaufbereitung, Hilfsgase und einen ständigen Service des Probenzuführungs- und -zerstäubersystems. Sie sind folglich für on-line Messungen ungeeignet. Für diesen Bereich weist die Laserplasmaanalyse neue Wege.

Ein Laserplasma-Emissionspektrometer zur unmittelbaren Bestimmung der chemischen Zusammensetzung beliebiger fester Proben wird vorgestellt. Das Licht von laserinduzierten Mikroplasmen wird mittels eines Echelle-Spektrographen in eine Vielzahl von Spektralordnungen extrem hoher Auflösung zerlegt und das entstehende Bild mit einer intensivierten CCD-Kamera zeitlich aufgelöst gemessen. Ergebnisse über Untersuchungen zum Mineralstoffgehalt von Getreide sind dargestellt.

A laser plasma emission spectrometer for the analysis of the chemical composition of solid materials is described. When the sample is radiated with pulsed laser light a microplasma discharge is formed on the surface. The light of the discharge is separated into many spectral orders with high optical resolution by an echelle spectrometer. An intensified CCD sensor array is used as detection system. The combination with the echelle spectrometer allows the measurement of time-resolved spectra with an excellent spectral resolution. Results of investigations on the mineral content of wheat samples are presented.



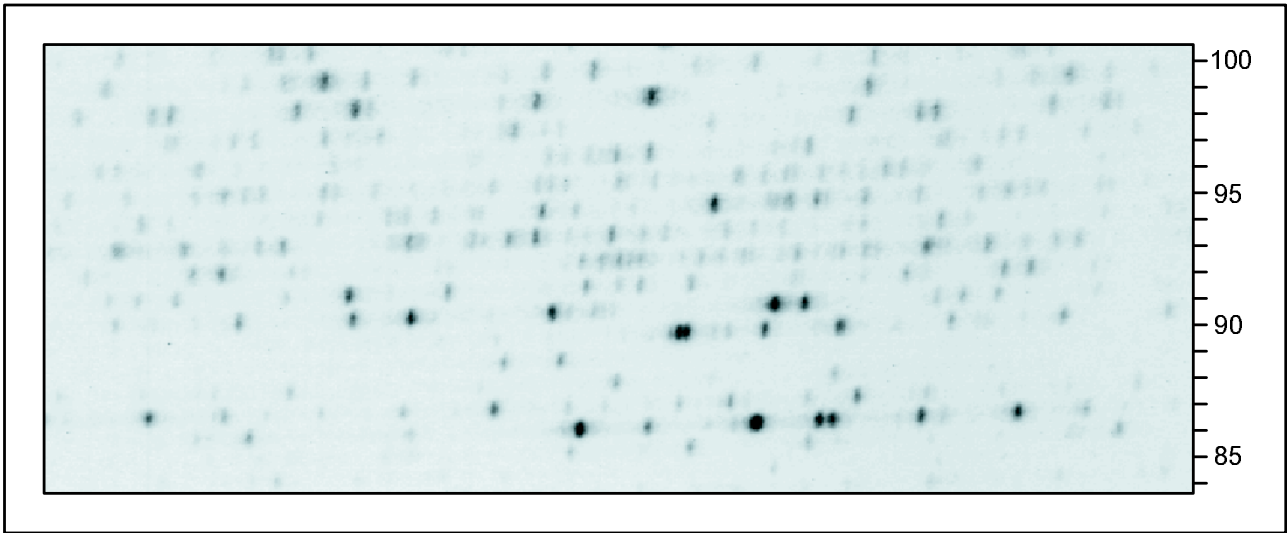


Abb. 2: Eisenspektrum (Ausschnitt 235-278 nm)

**Meßanordnung**

Der Aufbau eines Laserplasma-Emissionsspektrometers ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Als Anregungsquelle kommt ein gütegeschalteter Nd:YAG-Laser mit einer Impulslänge von 5 ns und einer Folgefrequenz von 10 Hz zur Anwendung. Die von dem Laser ausgesendeten Einzelimpulse werden über eine Linse und einen Spiegel auf die Probe fokussiert. Als Resultat der dort erzeugten extrem hohen Leistungsdichte kommt es zu einer Emission von Atomen und Molekülen sowie deren Anregung zu einem Plasma. In dem Plasma werden von den Atomen und deren Ionen elementtypische Spektrallinien als Licht abgestrahlt. Ein Parabolspiegel sammelt die emittierte Plasmastrahlung und führt sie über eine Lichtleitfaser zur Eintrittsöffnung eines Echelle-Spektrographen. Das Parabolspiegelsystem und die anregende Laserstrahlung haben die gleiche optische Achse. Dadurch wird eine hohe Reproduzierbarkeit des Meßsignals über einen großen Tiefenschärfebereich erreicht, was besonders für Messungen im Prozeß interessant ist. Im Spektrograph erzeugt ein unter flachem Anstrahlwinkel aufgestelltes Echellegitter eine Vielzahl von Spektralordnungen mit großer Ordnungszahl, wodurch eine extrem

hohe spektrale Auflösung ermöglicht wird. Ein zusätzliches Spektralprisma im Strahlengang trennt die sich überlappenden Ordnungen durch eine Aufspreizung senkrecht zur Spektrenrichtung. Es entsteht ein zweidimensionales Bild von Spektralordnungen, die in der Austrittsspaltebene übereinander „gestapelt“ erscheinen. Bei gleichzeitiger Aufnahme des gesamten relevanten Spektralbereiches von 190 bis 750 nm wird ein Auflösungsvermögen von einigen pm erreicht.

Als Beispiel zeigt die Abbildung 2 einen Bildausschnitt des Spektro-

graphen für den Bereich von 235 bis 278 nm bei der Messung einer Eisenprobe. Die Aufnahme erfolgt mit Hilfe eines in der Bildfeldebene des Spektrographen angeordneten Bildverstärkersystems mit nachgeschalteter Kamera. Die Kamera enthält ein CCD-Array mit 1024 x 1024 Bildpunkten. Der Bildverstärker wird durch elektrische Signale zu definierten Zeitpunkten in Bezug auf den Laserimpuls getort und wie ein Kameraverschluß für die gewünschten Belichtungszeiten geöffnet. Die Verstärkung des Bildverstärkers, die Belichtungszeit und die zeitliche Lage der Belichtungs-

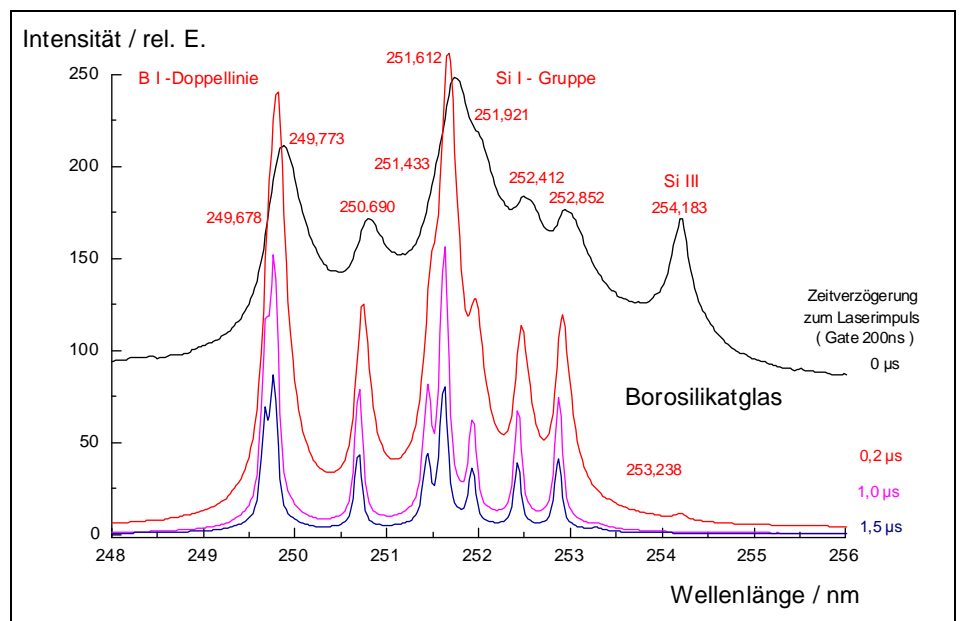


Abb. 3: Messung des Abklingverhaltens der Plasmaemission

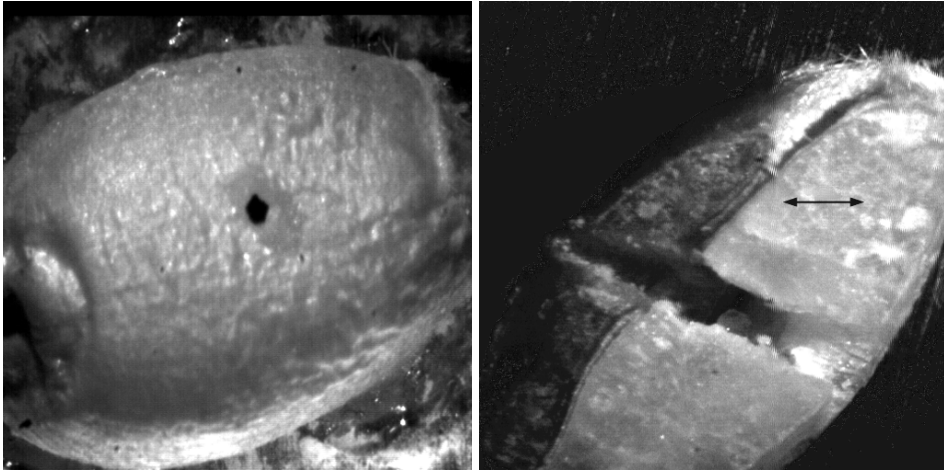


Abb. 4: Laserinduzierte Plasmaanalyse am Weizenkorn

zeit zum Laserimpuls sind so eingestellt, daß das Signal/Rauschverhältnis der auszuwertenden Spektrallinien ein Optimum hat. In der Kamera wird die Intensitätsverteilung der elementtypischen Spektrallinien gemessen und an einen Rechner übertragen. Der durch die Verteilung der Spektren auf ein Bild erreichte extrem hohe Informationsgehalt erlaubt die simul-

Bei einer festen Belichtungszeit der Kamera von 200 ns wurde der Zeitpunkt der Messung schrittweise in Bezug zum anregenden Laserimpuls verschoben. Synchron zum Laserimpuls wird auf Grund der außerordentlich hohen Temperatur im Plasma ein breites Untergrundkontinuum bei gleichzeitiger Linienverschiebung und erheblicher Druckverbreiterung der Spektrallinien ge-

Analytik geeignet. Nach 1,5 µs werden die Anregungsbedingungen durch die Anwesenheit von Sauerstoff zunehmend schlechter und das Plasma beginnt zu rekombinieren.

Die Systemsteuerung synchronisiert das intensivisierte Kamerasystem und die Lasereinheit im Meßablauf. Es enthält eine Fast-Puls-Generatorkarte mit 5 ns-Zeitauflösung zur Regelung der Verzögerungs- und Integrationszeit des Detektorsystems, zeitlich versetzt zum plasmaauslösenden Laserimpuls.

Ein 16 bit A/D-Wandler garantiert einen hohen Dynamikbereich für die ausgelesenen Intensitätsmeßwerte. Datenauswertung und Steuerung des Meßablaufes erfolgen über einen integrierten Industrie-PC.

Die in dem Meßsystem an der Probe verfügbare Laserleistung kann zwischen  $10^9$  bis  $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>

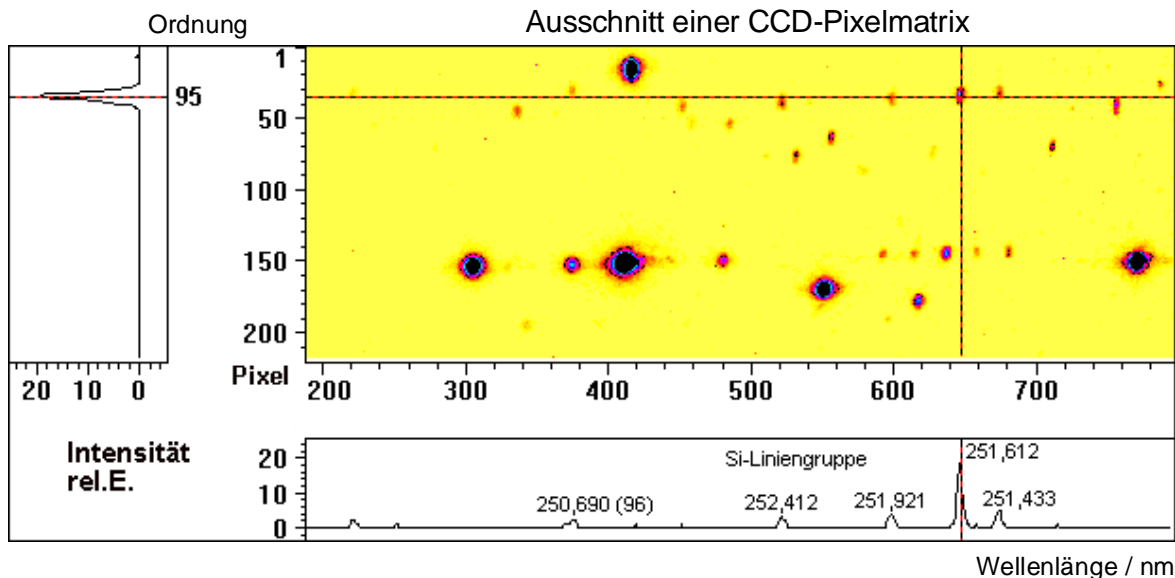


Abb. 5: Weizenkornspektrum (Ausschnitt 247-294 nm)

tane Messung aller für die Analyse relevanten Spektrallinien. Dabei können bis über 60 Elemente parallel bestimmt werden. Die Bedeutung der zeitlich exakten Messung der Emissionsspektren für das analytische Ergebnis zeigen Messungen an Borosilikatglas. Die Abbildung 3 zeigt die gemessenen Spektrallinien von Bor und Silizium im Bereich zwischen 248 und 256 nm.

Das doppelt ionisierte Silizium zeigt eine kräftige Emission bei 254,183 nm. Nach 0,2 µs ist der thermische Untergrund schon deutlich abgeklungen, die doppelt ionisierten Siliziumionen sind rekombiniert und die Atomlinien treten deutlich hervor. Nach etwa 1 µs haben die Spektrallinien ein maximales Signal/Untergrund-Verhältnis und sind für die quantitative

eingestellt werden, wobei die obere Grenze durch den dielektrischen Durchbruch in Luft bestimmt wird. Die Arbeit mit Nanosekunden-Impulsen oberhalb einer kritischen Bestrahlungsstärke, bei der infolge nichtlinearer Strahlungsabsorption praktisch alle Substanzen die Laserstrahlung gleich gut absorbieren, ermöglicht auch eine Anregung von transparenten oder hoch-

reflektierenden Proben. Eine geringe Abhängigkeit der Ablation von den physikalischen Probeneigenschaften und damit gute Reproduzierbarkeit der Anregung sind so gewährleistet. Pro Laserschuss werden einige Mikrogramm Probenmaterial verdampft.

Spezielle mathematische Algorithmen führen unter Berücksichtigung von Eichkurven zu einer Korrelation zwischen der Intensität der Spektrallinien und der Konzentration eines Elements in der Probe. Für die quantitative Analytik sind den Elementen Spektrallinien zugeordnet, die ausgewertet werden. Alle uninteressanten Bereiche des Spektrenbildes vom Echelle-Spektrographen werden verworfen, um durch unnötige Datenmanipulationen keine Meßzeit zu verlieren. Dies geschieht durch ein sogenanntes programmierbares Zeilen- und Spalten-Binning. Alle Zeilen des Bildes, deren Informationsgehalt nicht genutzt wird und die nebeneinander liegen, werden über das auslesende Schieberegister des CCD-Array auf dem Chip zu einer Zeile zusammengefaßt und nicht ausgewertet (Hardware-Binning). Alle restlichen Zeilen werden in einen Speicher übertragen und im Rechner bearbeitet. Die in den Zeilen enthaltenen Bereiche ohne Interesse können durch Rechnermanipulationen zusammengefaßt und von der weiteren Bearbeitung ausgeschlossen werden (Software-Binning). Die gewünschten Konzentrationsangaben sind so in weniger als 3 Sekunden verfügbar.

Da der Durchmesser des Laserstrahls sehr klein ist und zur Messung kein Schutzgas erforderlich ist, bedarf es keiner speziellen, bei anderen Analyseverfahren (ICP und Funkenspektroskopie) unumgänglichen Probenvorbereitung. Der Ort der Analyse kann auf der Probenoberfläche beliebig ausgewählt werden, wobei bei entsprechender Einstellung mikroskopisch kleine Bereiche analysiert werden

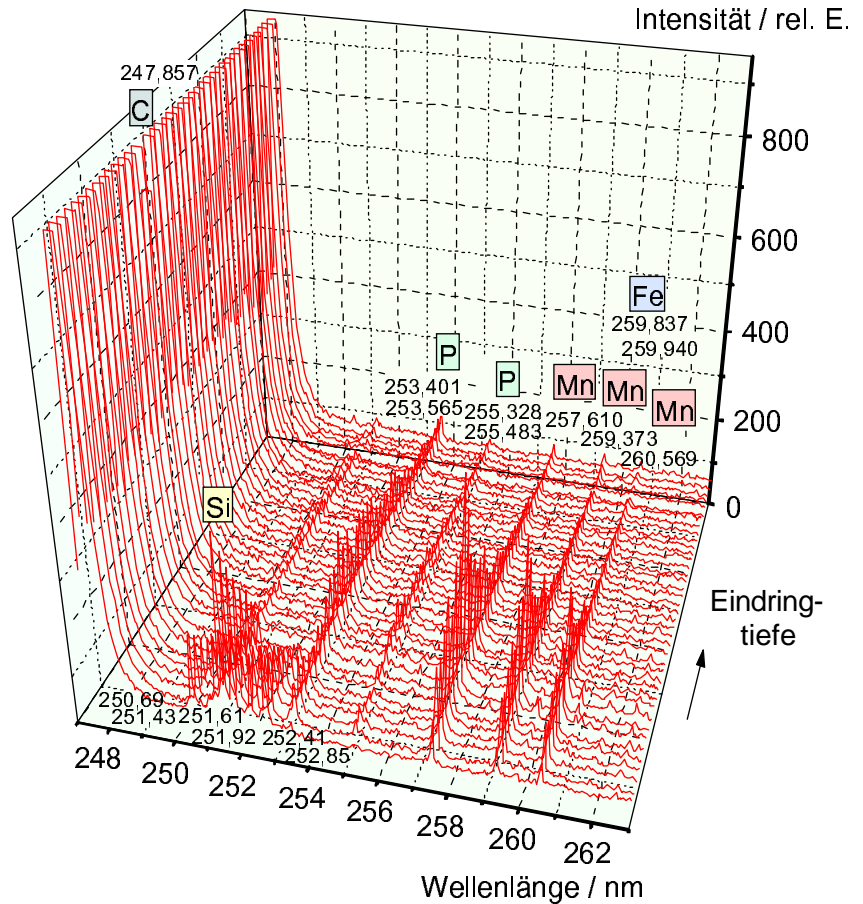


Abb. 6: Tiefenprofilaufnahme an einem Weizenkorn

können. Verunreinigte Oberflächen können durch einige Laserschüsse vor der eigentlichen Messung gereinigt und für die Analyse vorbereitet werden. Bei einer Laserschussfolge von 10 Hz führt eine derartige Vorreinigung zu keiner nennenswerten Verlängerung der Meßzeit.

**Anwendungsbeispiele**

Die Leistungsfähigkeit des System soll an Hand von Untersuchungen zum Mineralstoffgehalt von Getreide dargestellt werden. Es besteht aus ernährungsphysiologischer Sicht ein wachsendes Interesse an der Kenntnis der Mineralstoffzusammensetzung in Lebensmitteln. Für die tägliche Ernährung bilden dabei gerade Getreideprodukte eine wichtige Mineralstoffquelle. Die Typisierung von Getreidemehlen erfolgt über die Bestimmung des mittleren Aschegehaltes und des daraus abgeleitenden Gesamtmineralstoffgehaltes. Der Wert des Gesamtmineralstoffgehaltes ist dabei von höchst einge-

schränkter Aussagekraft, da leicht flüchtige Bestandteile bei der Veraschung entweichen und ferner die Zusammensetzung der Asche unbekannt bleibt. Die Veraschung ist ein diskontinuierlicher und zeitaufwendiger Prozeß, der für die on-line Überwachung und Steuerung der Mehlerzeugung ungeeignet ist.

Erste Untersuchungen mit dem Laserplasma-Emissionsspektrometer waren auf die Untersuchung der Mineralstoffverteilung im Getreidekorn gerichtet. Zu diesem Zweck wurde ein Weizenkorn in der Probenkammer fixiert und während der Messung langsam durchbohrt. In Abbildung 4 ist das Weizenkorn mit dem Einschussloch sowie ein Schnitt durch das Getreidekorn mit dem Einschusskanal dargestellt. Die kontinuierliche Messung der mineralischen Bestandteile erfolgte in einem Spektrenausschnitt von 247 bis 294 nm, der in Abbildung 5 dargestellt ist. Zur Bestimmung des Tiefenprofils ausgehend von der Schale in das Korninnere wurde dem Ausschnitt in Abbildung 5 ein

Spektalbereich von 248 bis 262 nm entnommen. Dieser Bereich enthält Linien von Silizium, Phosphor, Mangan und Eisen. Die kontinuierliche Messung der Spektren während des Eindringens des Laserstrahles in das Korninnere liefert ein Tiefenprofil, das in Abbildung 6 dargestellt ist und deutlich eine erhöhte Konzentration der gemessenen Mineralien im Schalenbereich anzeigt.

Eine weitere Untersuchung galt der quantitativen Bestimmung der Haupt- und Spurenbestandteile an Mineralstoffen im Weizenmehl in Abhängigkeit vom Ausmahlungsgrad. Hierzu wurden Mehle mit verschiedenen Aschegehalt bzw. Ausmahlungsgrad zu Tabletten gepreßt und in die Probenkammer gelegt. Die Meßergebnisse sind als Balkendiagramm in Abbildung 7 dargestellt. Sie zeigen, daß mit zunehmender Ausmahlung ein starker Abfall der mineralischen Bestandteile erfolgt, der allerdings nicht unbedingt für alle Mineralstoffe im gleichen Maße erfolgen muß. Bei den Messungen konnten Konzentrationen bis in den ppm-Bereich sicher bestimmt werden.

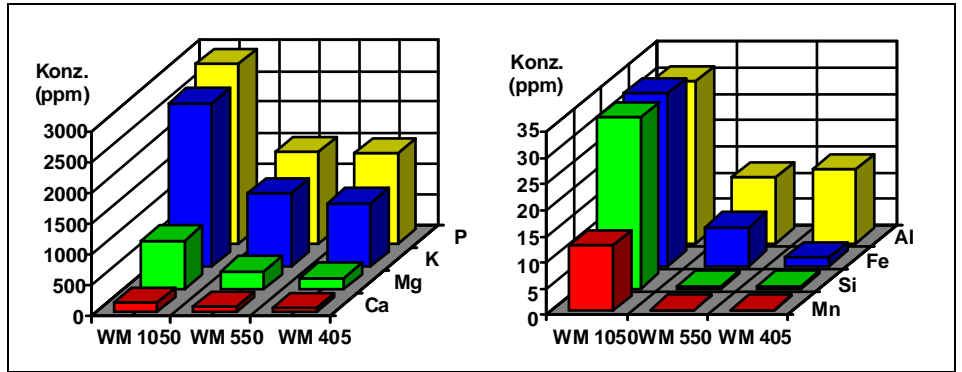


Abb. 7: Bestimmung der Mineralstoffzusammensetzung von Weizenmehlen in Abhängigkeit vom Ausmahlungsgrad

### Literatur

- [1] BRECH, F., CROSS, L., Applied Spectroscopy, Band **16**, (1962) S. 59
- [2] MOENKE, H., MOENKE, L., Einführung in die Laser-Mikro-Emissionsspektroskopie, Akadem. Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig (1968)
- [3] LAQUA, K., Analytical Spectroscopy Using Laser Atomizers, in: Chemical Analysis (J.D. Winefordner, ed.), John Wiley & Sons, New York, Band **50**, (1979) S. 47 ff.
- [4] PIEPMEIER, E.H., Analytical Applications of Lasers, in: Chemical Analysis (J.D. Winefordner, ed.), John Wiley & Sons, New York, Band **87**, (1986) S. 627 ff.
- [5] MOENKE-BLANKENBURG, L., Laser Microanalysis, in: Chemical Analysis (J.D. Winefordner, ed.), John Wiley & Sons, New York, Band **105**, (1989)