

Die Laserplasmaanalyse eröffnet neue Möglichkeiten in der Schnellanalytik belasteter Rest- und Althölzer. Eine gleichzeitige Messung einer Vielzahl von Wirkstoffverbindungen ist innerhalb weniger Sekunden möglich.

Jährlich werden große Mengen belasteter Rest- und Althölzer entsorgt. Ein großer Anteil wäre erneut verwendbar, wenn schädliche Kontaminationen durch Holzschutzmittel (HSM) oder andere chemische Behandlungen ausgeschlossen werden können. Für die weitere Nutzung bzw. gezielte Abfallbeseitigung ist folglich eine analytische Bewertung auf schädliche Inhaltsstoffe eine notwendige Voraussetzung. Zur Zeit werden kontaminierte Hölzer mit Verfahren der klassischen Laboranalytik untersucht, die eine aufwendige Probenpräparation benötigen. In der Regel erfolgt das für anorganische Bestandteile mit der Atomemissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Hochfrequenzplasma (ICP-AES) und für organische Bestandteile mit chromatographischen Verfahren. Wünschenswert ist eine Analysetechnik, die eine schnelle unmittelbare Bestimmung der Wirkstoffe in den Hölzern vor Ort ohne aufwendige Probenpräparation erlaubt. Für diese Aufgabenstellung wird ein neues Meßverfahren, die Laserplasmaanalyse, vorgestellt. Die mit dieser Methode durchgeführten Analysen belasteter Hölzer demonstrieren die neuen Einsatzmöglichkeiten des Verfahrens.

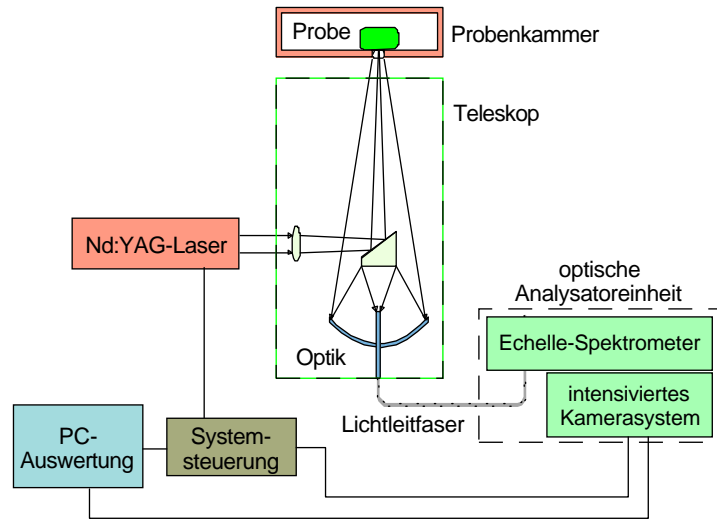
Meßprinzip

Die Laserplasmaanalyse basiert auf der optischen Spektralanalyse von laserinduzierten Mikroplasmen. Der Einsatz eines Lasers anstelle konventio-

Klaus Löbe* und Hartmut Lucht**

Laserspektroskopische Online-Analytik von Althölzern

* Dr K Löbe, LLA Umwelttechnische Analytik und Anlagen GmbH, Rudower Chaussee 6, D-12484 Berlin.
 ** Dr. H. Lucht, Laser Labor Adlershof, Adresse s. o.



2 Meßanordnung

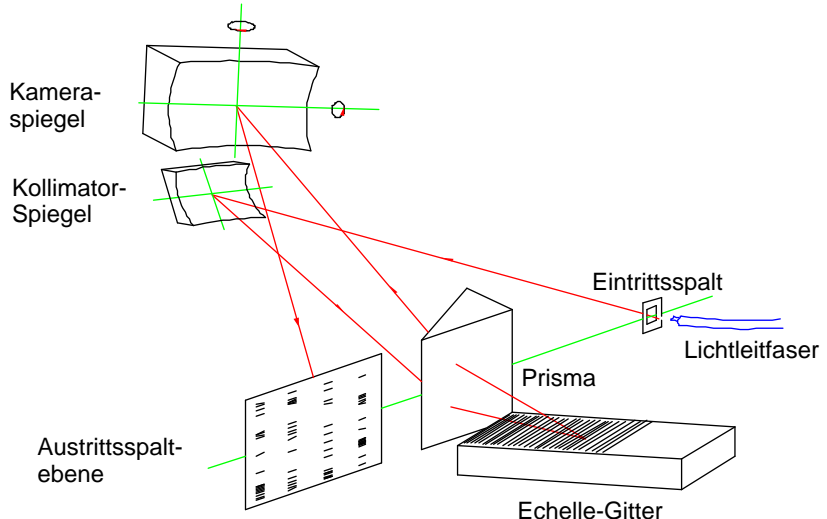
ner Anregungsquellen ermöglicht die Messung beliebiger fester Proben ohne zeitaufwendigen Probenaufschluß. Kleinste Materialmengen werden mit Hilfe eines fokussierten Laserstrahls verdampft und zu einer Plasmaentladung angeregt. Die Bestimmung der im Plasma enthaltenen freien Atome und Ionen erfolgt anhand der emittierten charakteristischen Linienstrahlung. Dieses Meßprinzip gestattet die direkte Analyse der Haupt- und Spurenelemente fester Stoffe innerhalb weniger Sekunden.

Erste Experimente zur Erzeugung von Lasermikroplasmen gehen auf das Jahr 1962 zurück [1]. In der Folgezeit be-

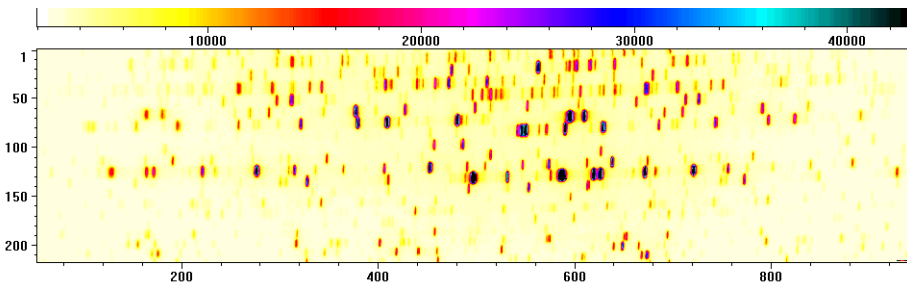
schäftigten sich zahlreiche Forschungsgruppen mit grundlegenden physikalischen Untersuchungen zur Technik der Plasmaerzeugung und zur Plasmadiagnostik [2 bis 5]. Die erfolgreiche Weiterentwicklung der Meßmethode litt lange Zeit unter dem Mangel geeigneter Impulslaser sowie bilderrfassender Sensorik mit extrem hohem Dynamikbereich. Anfang der 90er Jahre wurden außerordentlich leistungsfähige Nd:YAG-Impulslaser sowie CCD-Photodetektor-Arrays mit hohem Dynamikbereich entwickelt, deren Einsatz einen Durchbruch in der Laserplasmaspektroskopie verspricht. Abbildung 1 zeigt den Prototyp eines



1 Das Laserplasma-Analysensystem Lipan 3000.



3 Optischer Aufbau des Echelle-Spektrographen



4 Echellespektrum einer Eisenprobe (Ausschnitt 240 bis 280 nm)

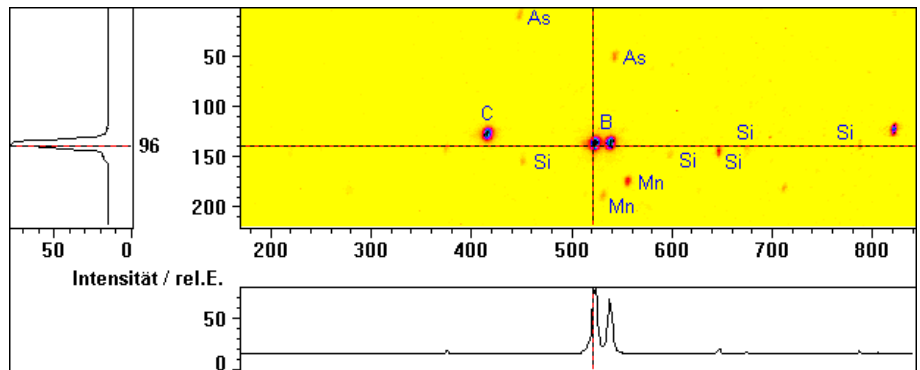
zeigt den Prototyp eines solchen Meßgerätes mit einem speziell für die Plasmaspektroskopie entwickelten Echelle-Spektrographen. Nach Positionierung der Probe im Strahlengang des Impulslasers kann die unmittelbare qualitative Analyse aller wesentlichen chemischen Elemente in einem Meßschritt erfolgen.

Gerätetechnisches Konzept

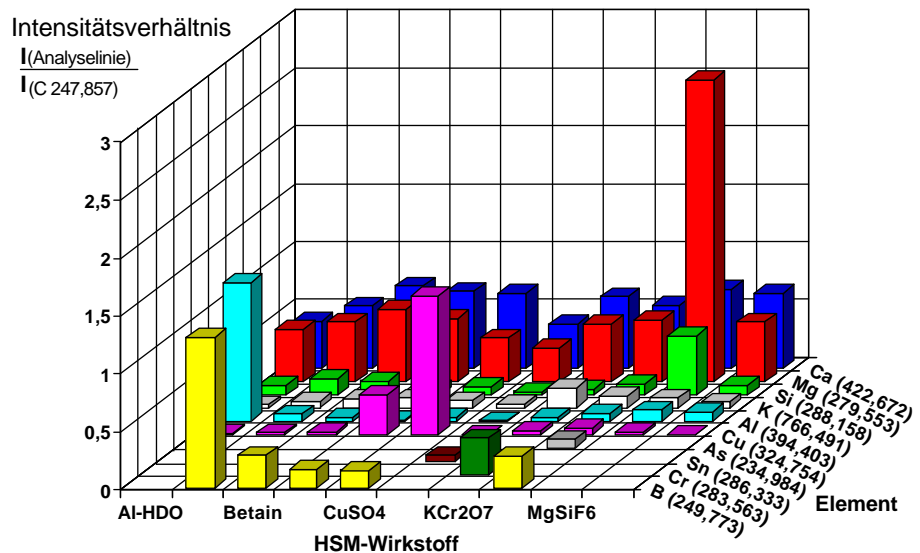
Der Aufbau des Meßsystems ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Als Anregungsquelle dient ein gütegesteuerter Nd:YAG-Laser mit 10 Hz Folgefrequenz und 5 μ s Impulslänge. Über ein optisches System aus Linsen und Spiegeln werden die vom Laser ausgesendeten Einzelimpulse auf die Probenoberfläche fokussiert. Die dort erzeugten hohen Energiedichten von 10^9 bis 10^{12} W/cm² bewirken eine schlagartige Verdampfung sowie den Übergang der bestrahlten Materie in den Plasmazustand. Eine Parabolspiegeloptik sammelt die von dem Plasma emittierte Strahlung und leitet sie über eine Lichtleitfaser zur Eintrittsöffnung eines Spektrographen. Hier erfolgen die spektrale Zerlegung der Plasmastrahlung und die Abbildung des Spektrums auf eine Detektoreinheit, bestehend aus einem Bildverstärker, der über eine Faseroptik auf ein CCD-Fotodetektor-Array aufgesetzt ist. Der Bildverstärker kann durch elektrische Impulse wie ein Kameraverschluß betrieben werden. Die Systemsteuerung synchronisiert Lasereinheit und Kamerasystem und gewährleistet die zeitaufgelöste Aufnahme der Plasmaentladung. Die von der Kamera gemessene Intensitätsverteilung elementtypischer Spektrallinien wird an einen Rechner übertragen und dort ausgewertet. Innerhalb von zwei Sekunden ist der gesamte Meß- und Analysevorgang abgeschlossen. Der im optischen System integrierte Echelle-Spektrograph (Abb. 3) ist eine wesentliche Voraussetzung für eine simultane Multielementanalytik mit hohen Meßgeschwindigkeiten. Die Entwicklung des Spektrographen erfolgte in enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Spektrochemie und angewandter

Spektroskopie (ISAS) in Berlin [6]. Ein unter flachem Anstrahlwinkel aufgestelltes Echellegitter erzeugt eine Vielzahl von Spektralordnungen mit hoher Ordnungszahl, wodurch eine extrem hohe spektrale Auflösung erreicht 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 Austrittspaltebene übereinander „gestapelt“ erscheinen. Durch Anordnung eines großflächigen CCD-Fotodetektor-Arrays hoher Pixeldichte in der Bildebene ist die

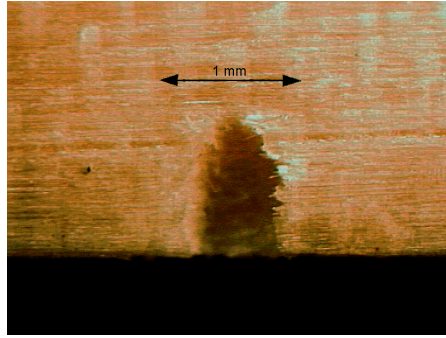
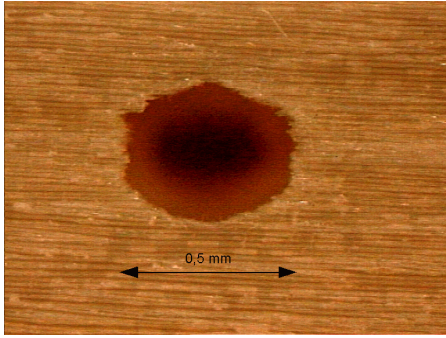
gleichzeitige Aufnahme des gesamten relevanten Spektralbereiches von 200 bis 800 nm mit einem Auflösungsvermögen im pm-Bereich realisierbar. Die Aufnahme eines sehr linienreichen Eisenspektrums (Abb. 4) belegt eindrucksvoll, welche Spektrenqualität mit einem solchen Meßsystem erzielt werden kann. Der dargestellte Ausschnitt entspricht einem Wellenlängenbereich von 240 bis 280 nm. Deutlich ist die Schichtung der Gitterordnungen zu erkennen. Der durch die Verteilung der Spektren auf ein Bild erreichte extrem hohe Informationsgehalt erlaubt die simultane Messung aller für die Analyse relevanten Spektrallinien. Dabei lassen sich bis über 60 Elemente parallel bestimmen. Die unmittelbare Erfassung der Wirkstoffzusammensetzung von behandelten Hölzern, wie im folgenden Abschnitt dargestellt, wird in einem Meßschritt möglich. Störungen durch Linienüberlagerungen können auf Grund der zur Verfügung stehenden hohen spektralen Auflösung weitestgehend ausgeschlossen werden.



5 Spektrenausschnitt einer HSM-haltigen Holzprobe (225 bis 260 nm)



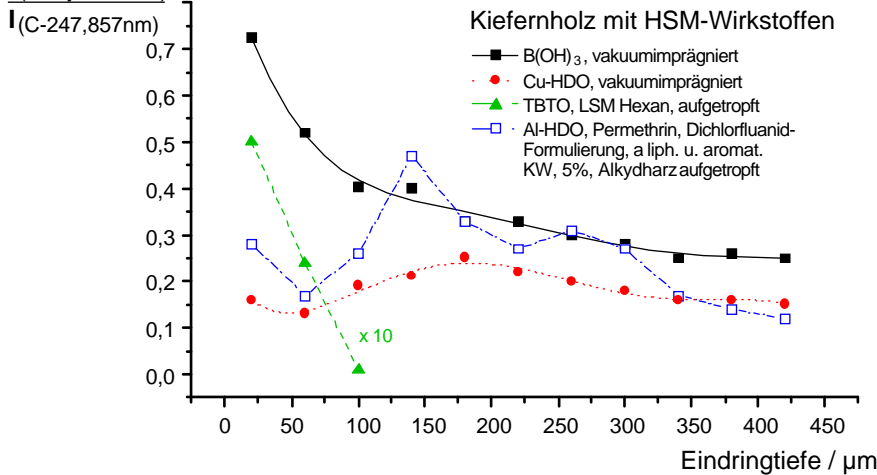
6 Relative Änderung der Elementgehalte mit der HSM-Behandlung



7 Mikroskopaufnahmen des Einschußloches (links) und des Einschußkanals (rechts)

Intensitätsverhältnis

$\frac{I(\text{Analyseelement})}{I(\text{C-247,857nm})}$



8 Änderung der Wirkstoffverteilung mit der Eindringtiefe.

Wie die Wirkstoffanalyse erfolgt

Anhand der detektierten chemischen Elemente ist ein Rückschluß auf die in imprägnierten Hölzern vorhandenen Wirkstoffkomponenten möglich. Abbildung 5 zeigt als Beispiel einen Bildausschnitt des Spektrographen für den Bereich von 225 bis 260 nm bei der Messung einer Kiefernholzprobe, die mit einem Arsen trioxid- und Borsäurehaltigen Holzschutzmittel (HSM) behandelt wurde. In dem angegebenen Bereich sind neben den mineralischen Bestandteilen Silizium und Mangan auch Belastungen mit Arsen und Bor erkennbar. Die den einzelnen Elementen entsprechenden Spektrallinien sind im Echelle-Spektrum markiert. Legt man einen horizontalen Schnitt in dieses Bild, so erhält man die Intensitätsverteilung als Funktion der Wellenlänge für eine spezielle Spektralordnung. Diese Darstellung ist bei klassischen Spektrometern üblich. Im dargestellten Fall erhält man den Intensitätsverlauf für die Bor-Liniengruppe bei 249 nm in der 96. Gitterordnung. Das auf das CCD-Array fallende Spektrenbild läßt sich beim Auslesen der CCD-Matrix durch ein spezielles Zeilen- und Spaltenbinning so zusammenfassen, daß nur die für die analytische Auswertung

benötigten Bereiche genutzt werden. Die Beobachtung einzelner Spektrallinien durch Auslesen definierter Pixelbereiche gestattet das sofortige Verwerfen unnötiger Meßdaten, wodurch Analysenzeiten im Millisekundenbereich erreichbar sind. Entsprechend der Meßaufgabe können beliebige Analyselinien ausgewählt und zu einem anwenderspezifischen Meßprogramm zusammengestellt werden.

Welche Wirkstoffkomponenten nachweisbar sind

Das Prinzip der Laserplasmaanalyse, die schlagartige Verdampfung sowie nahezu vollständige Atomisierung und Ionisierung des Probenmaterials, gewährleistet einen fast matrixunabhängigen Einzelelementnachweis. Einflüsse der Holzmatrix auf das Analyseergebnis lassen sich praktisch ausschließen. Abbildung 6 zeigt die relativen Konzentrationsänderungen der Einzelelemente für HSM-behandelte Hölzer. Kritische Inhaltsstoffe können durch den Nachweis artfremder Elemente (As, Cr, Sn, B) oder durch deutlich erhöhte Elementkonzentrationen (Al, Cu, Mg, Si), die ansonsten nur als Spurenelemente vorhanden sind, identifiziert werden. Die Messungen bestätigen die bekannte Tatsache, daß es zwischen den

einzelnen Holzarten keine wesentlichen Unterschiede in der Elementzusammensetzung gibt [7]. Neben den Hauptbestandteilen Kohlenstoff (48 bis 51%), Sauerstoff (43 bis 44%) und Wasserstoff (6 bis 7%) werden die Anteile anderer Elemente im wesentlichen durch die Mineralstoffe bestimmt, deren Gesamtaschegehalt zwischen 0,2 bis 0,6% liegt. Das Meßverfahren erlaubt eine deutliche Unterscheidung natürlicher Konzentrationschwankungen von Mineralstoffbestandteilen im Holz von einem durch HSM-Einsatz verursachten anormalen Anstieg einzelner Komponenten. Eine einfache halbquantitative Analyse ist durch Auswertung der Intensitätsverhältnisse elementspezifischer Spektrallinien zur Kohlenstofflinie möglich. Holzschutzmittel mit anorganischen Wirkstoffkomponenten können durch einfachen Nachweis bzw. Ausschluß der entsprechenden Schwermetalle oder speziellen Elementkombinationen sicher detektiert werden. Rückschlüsse auf kritische organische Substanzen sind anhand charakteristischer funktioneller Gruppen wie Phosphorester oder Halogene möglich. Das erlaubt nur eine Unterscheidung zwischen chlor- bzw. bromorganischen Verbindungen oder organischen HSM mit schwefel- bzw. phosphorhaltigen Gruppen. Eine Klassifizierung der organischen Verbindungen nach den atomaren Bestandteilen der funktionellen Gruppen sollte aber für eine Schnellanalyse vor Ort zur Bestimmung der Belastungsart völlig ausreichend sein. Organische Wirkstoffe ohne spezifische funktionelle Gruppen, wie z.B. Furmecycloxy, können nicht detektiert werden.

Analyse der Eindringtiefe von Holzschutzmitteln

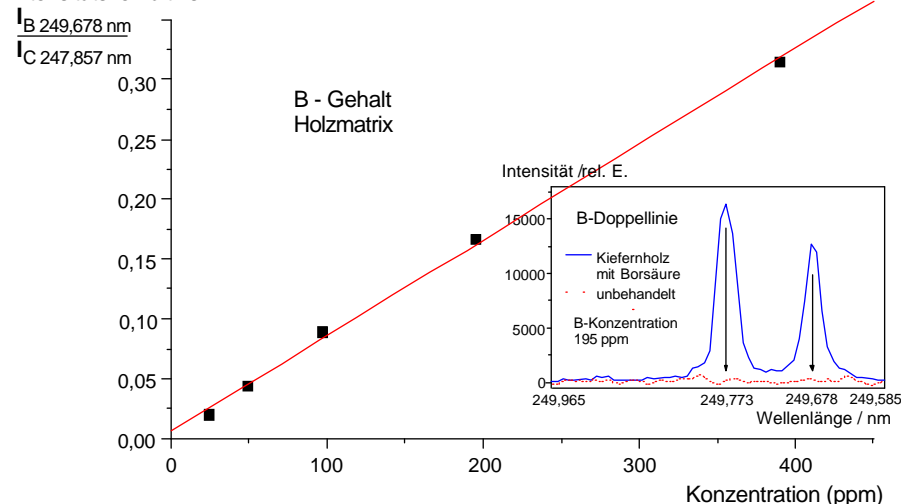
Die Leistungsfähigkeit der Meßmethode wird besonders eindrucksvoll durch Untersuchungen zur Wirkstoffverteilung im Holz belegt. Die lokal engbegrenzte Lasererdampfung ermöglicht sowohl eine Erfassung der Schadstoffverteilung auf der Holzoberfläche durch Abtastung größerer Flächen als auch eine Aufnahme von Tiefenprofilen in das Holzinnere. Die Messungen zeigen, daß die chemischen Substanzen meist nur oberflächlich in das Holzgefüge eindringen und demzufolge lokal unterschiedlich stark angereichert werden. Unterschiede in Abhängigkeit von der jeweiligen Wirkstoffkomponente und der Aufbringungsart sind deutlich erkennbar. Zur Verfolgung der lokalen Wirkstoffverteilung im Holzinneren wurde eine Holzprobe im Laserstrahlengang fixiert und während der Messung langsam durchbohrt. In Abbildung 7 sind mikroskopische Aufnahmen eines

Einschußloches sowie ein Schnitt durch den Einschußkanal zu sehen. Die Vermessung des Einschußkanals ergab einen Durchmesser von ca. 500 µm mit einer über die Laserenergie steuerbaren Eindringtiefe von einigen Mikrometern pro Laserschuß. Synchron mit der wachsenden Eindringtiefe wurden für aufeinanderfolgende Laserschüsse die Linienintensitäten ausgewählter Analysenlinien vermessen. In Abbildung 8 sind die gemessenen Linienintensitäten einer Bor-, Kupfer-, Zinn- und Aluminium-Analysenlinie für mit entsprechenden Wirkstoffen behandelte Hölzer als Funktion der Eindringtiefe dargestellt. Die Kohlenstofflinie (247,857 nm) wurde als eine Art interner Standard zur Normierung verwendet. Die Messungen ergeben für vakuumimprägnierte Hölzer hohe Eindringtiefen mit einer sehr gleichmäßigen Wirkstoffverteilung (B(OH)₃, Cu-HDO). Die mit Tributylzinnoxid behandelte Probe, bei der der in Hexan gelöste Wirkstoff nur aufgetropft wurde, zeigt einen drastischen Konzentrationsabfall der Organometallverbindung in das Holzinnere mit Eindringtiefen unterhalb 150 µm. Wirkstoffgemische mit aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel weisen dagegen eine sehr inhomogene, offenbar von der Holzstruktur abhängige, Verteilung auf.

Bestimmung des Schadstoffgehaltes

Zur quantitativen Analyse ist eine Systemkalibrierung mit einem Standard-Probensatz erforderlich, der die für die einzelnen Wirkstoffbestandteile charakteristischen Konzentrationsbereiche abdeckt. Die Bereitstellung entsprechender Modellsubstanzen erfolgte durch die Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft in Hamburg. Für die anorganischen Komponenten wurden mittels Kesseldruckverfahren vollimprägnierte Hölzer hergestellt, die eine nahezu homogene Wirkstoffverteilung aufwiesen. Bei Behandlung mit definierten Tränklösungen sind auf diese Weise Proben mit abgestuften Wirkstoffgehalten (Elementkonzentrationen) erzeugbar. Durch Vermessung dieser Kalibrierproben konnte eine Korrelation zwischen der Intensität der Spektrallinien und der Konzentration eines Elementes in der Probe hergestellt werden. Eine quantitative Analytik ist nun durch einfache Auswertung elementspezifischer Spektrallinien möglich. Als Beispiel ist in Abbildung 9 eine Kalibrierkurve zur Bestimmung des Bor-Gehaltes von Holzproben dargestellt. Im untersuchten Meßbereich ergibt sich eine befriedigende Linearität. Die Auswertung von Intensitätsverhältnissen anstelle der reinen Absolutintensitäten erlaubt eine Steigerung der analytischen Auflösung. Der zusätzlich

Intensitätsverhältnis



9 Kalibrierkurve zur quantitativen Schadstoffanalyse.

dargestellte Spektrenausschnitt zeigt den Analysenlinienverlauf bei einer Bor-Konzentration von 195ppm im Vergleich zum Untergrundsignal. Sind die Kalibrierkurven für alle wesentlichen Elemente vorhanden, ist eine simultane quantitative Analyse der verschiedensten Wirkstoffe beliebiger Hölzer durch einfachen „Beschuß“ der Probe in einem Meßschritt möglich. Eine Probenpräparation ist nicht erforderlich. Da das analysierte Volumen pro Laserschuß nur ca. 10⁷ cm³ beträgt, ist die Empfindlichkeit wesentlich von der Anzahl der zur Analyse benutzten Laserschüsse abhängig und kann durch Akkumulation mehrerer Plasmaemissionen auf dem CCD-Sensor an die Meßaufgabe angepaßt werden. Mit dem vorhandenen Meßsystem sind für die anorganischen Salze und Organometallverbindungen Nachweisgrenzen von einigen ppm erreichbar. Phosphorhaltige organische HSM besitzen Nachweisgrenzen von einigen 100 ppm. Halogenhaltige organische HSM können gegenwärtig erst bei ungewöhnlich hohen Konzentrationen im Prozentbereich auf Grund der schlechteren Anregbarkeit der Halogenide nachgewiesen werden. Zukünftig ist hier eine weitere Optimierung der Meßparameter bzw. Anpassung des optischen Systems notwendig. Die Genauigkeit der Standards und die Homogenität des Probenmaterials bestimmen wesentlich das Meßergebnis. Das gilt insbesondere für die hergestellten Standards mit organischen HSM, da die Anwendung von Druckverfahren hier nicht möglich ist und über eine reine Oberflächenbehandlung (Streichen, Tauchen usw.) keine homogene Wirkstoffverteilung erzielt werden kann.

Fazit

Die vorgestellten Ergebnisse belegen die Eignung des Meßverfahrens für die Detektion von chemischen Wirkstoffen in der Matrix Holz. Die Nachweisempfindlichkeit von anorganischen Salzen beträgt wenige mg/kg. Eine Erkennung

organischer Substanzen ist über ihre charakteristischen funktionellen Gruppen möglich, wodurch eine Grobklassifizierung in Schadstoffgruppen vorgenommen werden kann. Die Meßmethode erlaubt zusätzlich eine Erfassung der Schadstoffverteilung im Holz. Eine analytische Bewertung ist ohne direkten Kontakt und unter Verzicht auf jegliche Probenpräparation durchführbar. Auf Grund der Universalität des Meßprinzips und seiner gerätetechnischen Umsetzung in Kombination mit einer Echelle-Optik, die eine echte simultane Multielementanalytik durch freie Wählbarkeit der Analysenlinien gestattet, ist das Verfahren auf eine Vielzahl weiterer Anwendungen wie z.B. zur Online-Mineralstoffanalyse von Lebensmitteln übertragbar [8].

Danksagung

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln der Deutschen Bundesstiftung Umwelt Projekt Nr.: 08096/02 gefördert.

Literatur

Brech, F. und Cross, L.: Optical Microemission Stimulated By A Huby Maser. - Applied Spectroscopy, 16 (1962), 5. 59
 Moenke, H. und Moenke, L.: Einführung in die Laser-Mikro-Emissionsspektalanalyse. - Akademie Verlagsgesellschaft Geest & Pertig K.-G., Leipzig (1968)
 Laqus, K.: Analytical Spectroscopy Using LaserAtomizers. - Chemical Analysis (J.D. Winefordner, ed.), John Wiley & Sons, New York, 50 (1979), S.47 ff.
 Piepmeier, E.H.: Analytical Applications of Lasers. - Chemical Analysis (J.D. Winefordner, ed.), John Wiley & Sons, New York, 87 (1986), S.627 ff.
 Moenke-Blankenhurg, L.: Laser Microanalysis. - Chemical Analysis (J.D. Winefordner, ed.), John Wiley & Sons, New York, 105 (1989), S.36 ff.
 Plorek, S., Becker-Ross, H., Mohr, J. und Dobschal, H.-J.: Optisches System für Echelle-Spektrometer. - Patentschrift DD-AP 226 962, Aktz. G 01 J 1 264 789.0 (1987)
 Unger, A.: Rotzkkonservierung. - Fachbuchverl. Leipzig (1988), S.12 fL
 Löbe, K., Lucht, H., Handreck, B. und Dörfer, J.: Online-Mineralstoffanalyse von Weizenkörnern und -mehlen mittels laserinduzierter Plasmaspektroskopie. - Getreide Mehl und Brot 51(1997) 3 5 131-136