

K. Löbe und H. Lucht*

Millisekundenschnelle Multi-elementanalyse

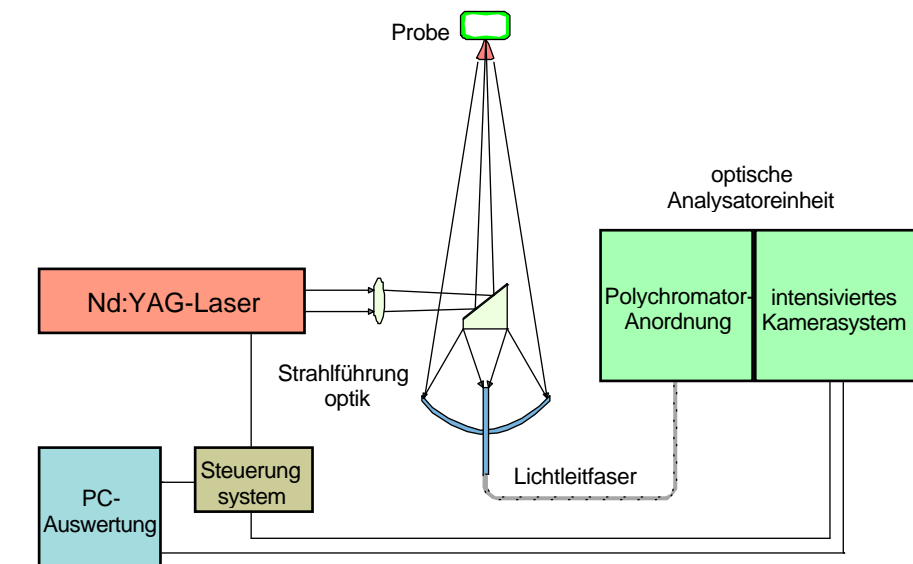
Hinter der kompliziert klingenden Methode „Zeitaufgelöste Spektralanalyse von laserinduzierten Mikroplasmen“ verbirgt sich nichts anderes als schnelle, berührungslose und simultane Multi-elementanalytik. Im folgenden zeigen wir die gerätetechnische Umsetzung sowie Applikationsbeispiele eines Systems, das nach diesem Prinzip arbeitet.

Die Verdampfung fester Proben per fokussierten Laserstrahl in Verbindung mit der gleichzeitigen spektralen Analyse des sich ausbildenden Mikroplasmas eignet sich für die direkte chemische Materialanalyse ausgewählter Bereiche kleinster Materialproben. Bedingt durch die optischen Eigenschaften des Laserstrahls, lassen sich extrem hohe Leistungsdichten an der Oberfläche der Proben erzeugen.

Innerhalb von 10^{-9} bis 10^{-8} s geht die bestrahlte Materie in den Plasmazustand über, wobei die Moleküle atomisiert oder ionisiert werden. Ein einzelner Laserschuss ist in der Regel für eine schnelle qualitative und quantitative Feststoffanalyse ausreichend. Die optische Emissionsspektroskopie lasererzeugter Plasmen verbindet die Vorteile der Verwendung einer Laserlichtquelle zur Atomisierung und Anregung mit der Nutzung erprobter Meß- und Auswertungsverfahren, die eine Konzentrationsbestimmung chemischer Elemente aus der charakteristischen Linienstrahlung der im Plasma emittierenden Atome und Ionen ermöglichen.

Seit wann gibt es diese Technik?

1962 wurde erstmals über Experimente zur Erzeugung von Lasermikroplasmen zur Lokalanalyse berichtet [1]. Zahlreiche Forschungsgruppen begannen in der Fol-



1 Aufbau des Meßsystems

gezeit mit grundlegenden physikalischen Untersuchungen zur Technik der Laserverdampfung und Plasmadiagnostik. Die Weiterentwicklung der Meßmethode war dabei hauptsächlich von Fortschritten in der Entwicklung leistungsfähiger Lasersysteme mit hoher Stabilität des erzeugten Laserimpulses sowie dem Stand der Detektortechnik abhängig [2 bis 5].

Die zur Spektrenaufzeichnung verwendete Photoplattechnik der 60er und 70er Jahre erforderte eine zeit- und personalaufwendige Auswertung am Photometer. Eine schnelle Multi-elementanalyse war nicht möglich. Der Einsatz einer größeren Zahl von Photomultipliern zur simultanen Messung mehrerer Elemente erhöhte zwar die Auswertungsgeschwindigkeit, führte aber zu einem Verlust an Information. Als Ergebnis entstanden komplexe, teure, aber wenig flexible Geräte.

Erst die Entwicklung optoelektronischer Vielkanaldetektoren ermöglichte eine zweidimensionale elektronische Erfassung von Intensitätswerten mit der Universalität ähnlich der einer Photoplatte, aber mit Analysegeschwindigkeiten im Millisekundenbereich. Der gegenwärtige Entwicklungsstand der Laser- und Detek-

tortechnologie erlaubt eine wesentliche Verbesserung der Meßsysteme zur Laserplasmaanalyse im Hinblick auf kommerzielle Anwendungen. Die Kombination kompakter praxiserprobter Lasersysteme mit elektronischen Detektorarrays läßt den Übergang vom Laborsystem zu einer mobilen industrietauglichen Geräteversion für möglich erscheinen.

Es wäre damit herkömmlichen Analyseverfahren wie der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) oder der Atomemissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Hochfrequenzplasma (ICP-AES) für eine Messung im Prozeß überlegen, da diese infolge der erforderlichen Probenaufbereitung, des notwendigen Schutzgases und einem ständig erforderlichen Wechsel bzw. der Reinigung des Probenzuführungs- und -zerstäubersystems diskontinuierlich arbeiten.

Wie funktioniert das System?

Der Aufbau des Meßsystems LIPAN ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Die von einem gütegesteuerten Nd:YAG-Laser ausgesendeten Einzelimpulse werden durch eine Linse auf die Probe fokussiert. Ein Parabolspiegel sammelt die emittierte

Plasmastrahlung und führt sie über eine Lichtleitfaser der Analysatoreinheit zu. Die anregende Laserstrahlung liegt in der optischen Achse des detektierenden Parabolspiegelsystems. Dadurch ist eine hohe Reproduzierbarkeit des Meßsignals über einen größeren Tiefenschärfebereich möglich. In der optischen Analysatoreinheit, die aus Polychromator und intensiviertem Kamerasystem besteht, wird die Plasmastrahlung spektral zerlegt und auf das Detektorsystem abgebildet. Dieses besteht aus der Kopplung eines Detektorarrays mit einem gatebaren Mikrokanalplatten-(MCP-)Bildverstärker. Das ermöglicht zeit- und spektral aufgelöste Intensitätsmessungen mit hoher Lichtverstärkung (10^5 lm/lm) bei gleichzeitiger Erfassung eines größeren Wellenlängenbereiches, so daß simultane Multi-elementanalysen im Einzelschußbetrieb möglich sind. Selbst schnelle Plasma-Rekombinationsprozesse im Nanosekundenbereich können registriert werden. Die Verwendung einer speziellen Polychromatorkonfiguration mit einem abgebildeten holographischen Konkavgitter unter Verzicht auf bewegliche Komponenten garantiert einen sehr stabilen Systemaufbau auch unter industriellen Bedingungen.

Das Steuerungssystem synchronisiert Bildverstärker, Sensor und Lasereinheit. Es enthält eine Fast-Puls-Generatorkarte mit 5ns-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 ein im System integriertes Industrie-PC. Die Laserleistungsdichte ist im Bereich zwischen 10^9 bis 10^{12} W/cm² regelbar, 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 hochreflektierenden Proben. Dadurch ist eine geringe Abhängigkeit der Ablation von den physikalischen Probeneigenschaften und damit gute Reproduzierbarkeit der Anregung gewährleistet. Pro Laserschuß können bei einem erzeugbaren Kraterdurchmesser von einigen 100 µm Materialmengen bis zu einigen Mikrogramm verdampft werden.

Der Meßbereich wird in Abhängigkeit von der Analyseaufgabe fest eingestellt. In Verbindung mit einem 1024-Elemente-Zeilenarray ist die simultane Beobachtung eines Wellenlängenbereiches von ca. 90 nm möglich. Das ist im Allgemeinen ausreichend, um über 20 chemische Elemente gleichzeitig erfassen zu können. Die Meß- und Analysezeit beträgt 100 ms.

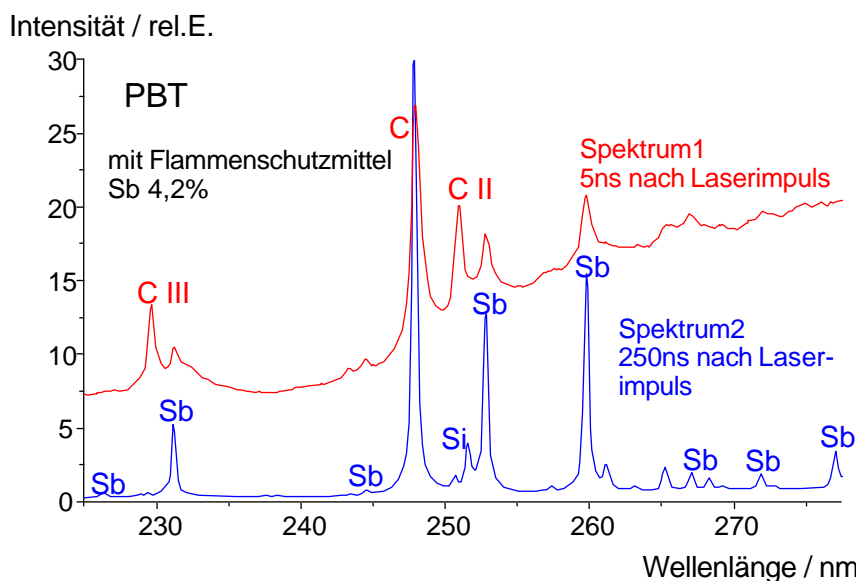
Meßtechnik zur Trennung von Linien- und Kontinuumstrahlung

Die Plasmabildung und -rekombination ist ein sehr komplexer dynamischer Prozeß. Als Folge der hohen inneren Teilchenenergien im Plasma wird die emittierte Linienstrahlung von einer Kontinuum- bzw. Bremsstrahlung überlagert. Um eine sichere Zuordnung der Spektrallinien zu elektronischen Übergängen innerhalb bekannter Atom-, Ion- oder Molekül-Energieniveauschematas zu ermöglichen, ist zur Bestimmung geringster Materialbeimengungen ein störungsfreier Signaluntergrund des zu analysierenden Linienpektrums notwendig.

Die Verwendung einer Meßtechnik mit hoher zeitlicher Auflösung gestattet die Erfassung des Zeitverhaltens der Plasmarekombination. Eine genaue Kenntnis der Abklingvorgänge im Plasma ermöglicht die Trennung der verschiedenen Strahlungsanteile im Spektrum.

Anwendungsbeispiele

Als erstes Beispiel werden **Untersuchungen von Additiven in technischen Kunststoffen** vorgestellt. Abbildung 2 zeigt Plasmaemissionsspektren einer flammenschutzmittelhaltigen Kunststoffprobe mit Antimontrioxid, die zu verschiedenen Zeiten nach dem plasmaauslösenden Laserimpuls aufgenommen wurden. Es sind deutliche Unterschiede im Abklingverhalten zwischen Kontinuum- und Linienstrahlung beobachtbar. In der Anfangsphase der Plasmarekombination erscheinen im Spektrum druckverbreiterte Spektrallinien auf einem hohem Signaluntergrund, wobei die Linienanteile von ionisierten Atomen dominierend sind. Zusatzstoffe und Spurenelemente sind nur schwer oder überhaupt nicht erkennbar. 200 ns nach dem Laserimpuls ist der Hauptanteil der Kontinuumstrahlung infolge rascher Plasmaabkühlung abgeklungen, das Atomemissionsspektrum kann nahezu störungsfrei aufgenommen werden. So sind in diesem Fall noch Siliziumkonzentrationen von 0,02 Masseprozent gut nachweisbar. Durch Wahl eines geeigneten Meßzeitpunktes sind sowohl die Emissionsbanden vom heißen Luftplasma als auch intensive Molekülbanden, deren Auftreten typisch ist für eine kohlenstoffhaltige Matrix, im Spektrum-



2 Zeitaufgelöste Plasmaemissionsspektren einer flammenschutzmittelhaltigen Kunststoffprobe

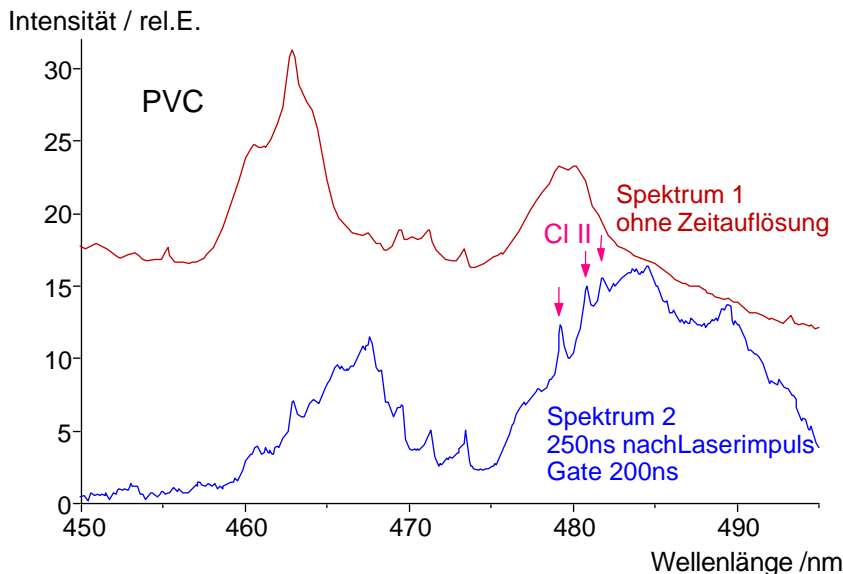
bild unterdrückbar. Auf den Einsatz von Schutzgas kann verzichtet werden.

Die Notwendigkeit einer zeitaufgelösten Spektralanalyse bei Messungen unter Luftatmosphäre belegt der Vergleich mit einem Integral über den gesamten Zeitraum der Plasmaemission aufgenommenen Spektrum. In Abbildung 3 ist die spektrale Intensitätsverteilung für **eine chlorhaltige Kunststoffprobe** für diese beiden Fälle dargestellt. Mit Zeitauflösung sind die allgemein schwer nachweisbaren Halogenlinien sicher identifizierbar, die sonst infolge der Überlagerung durch intensivere Strahlungskomponenten und der extremen Druckverbreiterung in der Anfangsphase des sich ausbildenden heißen Mikroplasmas nicht nachweisbar sind. Ebenso sind Anteile an Schwermetallen oder Glasfasern bzw. beliebiger anderer Füll-, Verstärkungs- oder Funktionszusätze in Kunststoffen erkennbar. Für die Abschätzung des Konzentrationsanteils der Kunststoffadditive ist meistens eine halbquantitative Analyse über die Betrachtung des Linienintensitätsverhältnisses der Spektrallinie des zu analysierenden Elements mit der Kohlenstofflinie ausreichend.

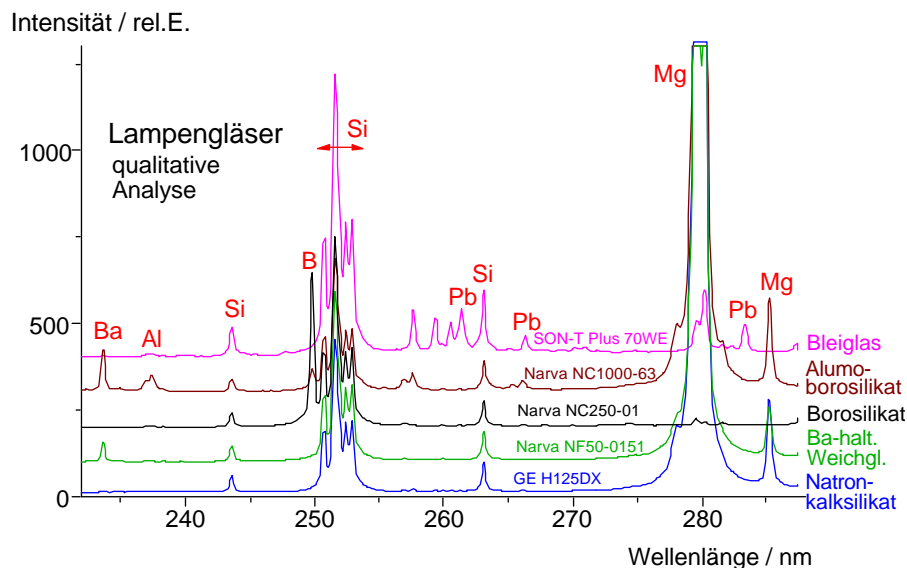
Das hier vorgestellte Gerätesystem wurde im industrieller Einsatz **bei der Sortierung technischer Gläser** zum sortenreinem Recycling von Lampenglas erprobt. Es ist eine Grobsortierung nach der Glasorte durch eine qualitative Analyse der chemischen Komponenten (Abbildung 4) als auch eine genaue quantitative Bestimmung möglich. Letzteres gestattet die Unterscheidung verschiedener Klassen innerhalb eines Glastypees zum Beispiel gestaffelt nach dem Blei- bzw. Bariumoxid-Gehalt, deren Bestimmung bei der Entsorgung von Bildröhrenglas von Bedeutung ist.

Für die quantitative Analyse ist ein Sortiment genau analysierter Standardproben erforderlich. Abbildung 5 zeigt typische Eichkurven zur Bestimmung des Bleioxid-Anteils in Glas bzw. des Cadmium-Gehaltes in Kunststoffproben. Die Kalibrierproben wurden über Röntgenfluoreszenz oder ICP-AES unter vorherigem chemischen Aufschluß analysiert.

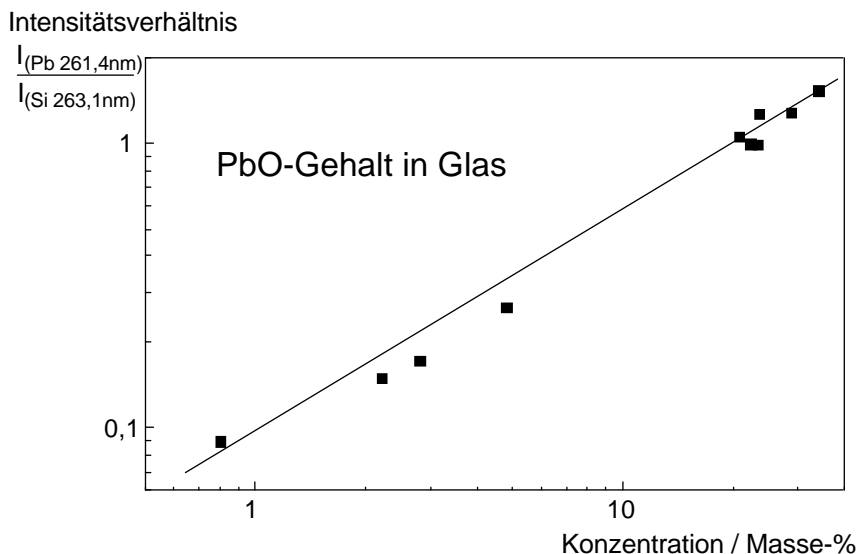
Bei Verwendung der 247,8nm-Kohlenstofflinie als internen Standard konnte die Cd-Konzentration in Kunststoffen mit einer Standardabweichung von 4,4% bestimmt werden. Es ergibt sich eine gute



3 Plasmaemissionsspektren einer halogenhaltigen Kunststoffprobe



4 Spektren mit optimierter Zeiteinstellung ausgewählter Lampenglassorten



5 Eichkurven zur quantitativen Materialanalyse

Linearität des Meßbereiches über mehrere Größenordnungen.

Die relative Nachweisgrenze liegt für die meisten Elemente im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-4} Masse-prozent. Der Nachweis von über 60 Elementen ist in Abhängigkeit vom beobachteten Spektralbereich möglich. Für die Analyse von sehr komplexen Materialverbindungen, die ein sehr linienreiches Spektrum liefern, ist der Aufbau eines hochauflösenden Meßsystems in Vorbereitung, das gleichzeitig den gesamten relevanten Spektralbereich erfassen kann.

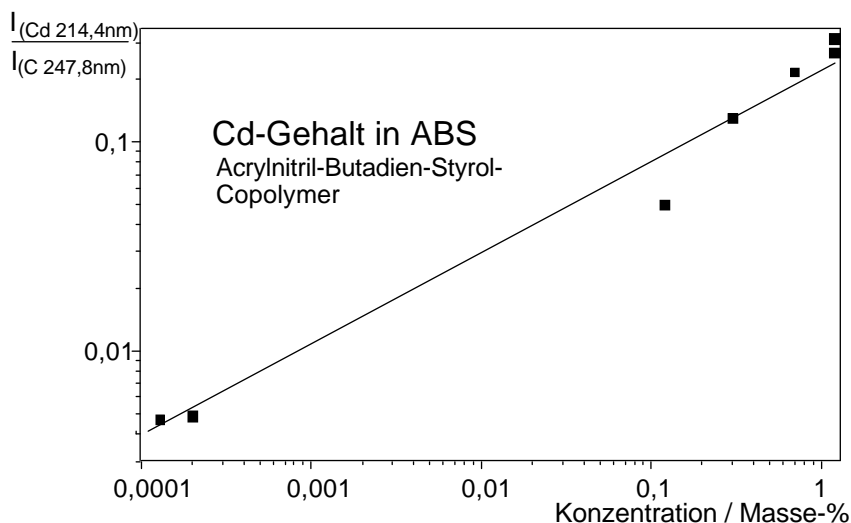
Abschließend sei erwähnt, daß das Meßsystem auch für Tiefenprofiluntersuchungen geeignet ist. Unter Ausnutzung der guten Reproduzierbarkeit der Einzelschuß-Laserleistung ist ein definierter Materialabtrag möglich. Abbildung 6 zeigt Untersuchungen an einem Eisenblech mit Zinklegierung. Bereits nach wenigen Laserschüssen tauchen im Zink-Linienspektrum intensive Eisen-Liniengruppen auf. Die Spektrenauswertung gestattet eine Analyse der chemischen Zusammensetzung tiefer liegender Probenschichten.

Fazit

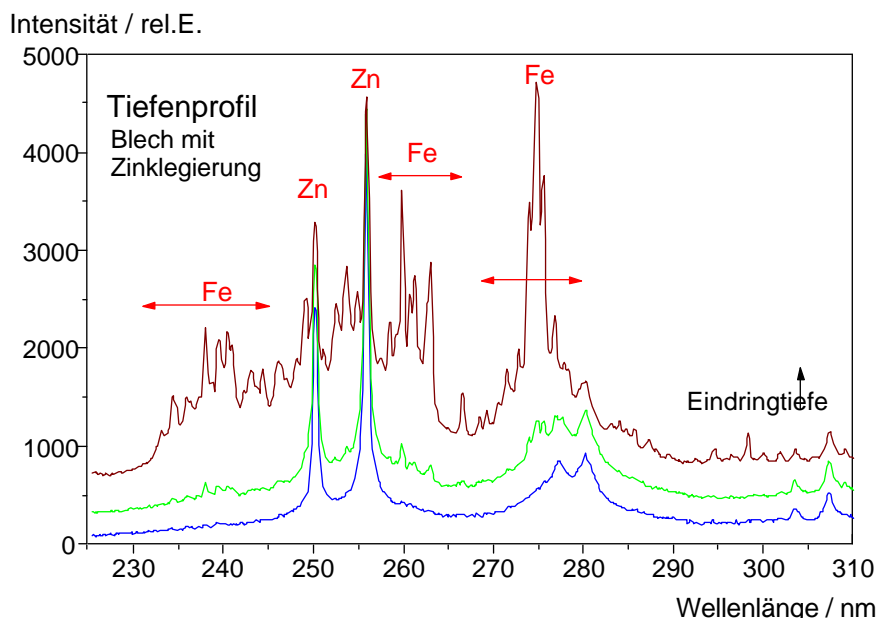
Durch einfache Bewegung einer Materialprobe durch den Strahlengang eines Impulslasersystems ist eine ultraschnelle Multielementanalyse ohne vorherige Probenpräparation möglich. Die patentierte Meßanordnung und -auswertung erlaubt die berührungslose Bestimmung der Materialsorte, Erkennung von Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung oder die Identifizierung von Nebenbestandteilen ohne aufwendige quantitative Eichung mit Meßgeschwindigkeiten im Millisekundenbereich. Es kann im stationären kontinuierlichen Betrieb in automatisierten industriellen Anlagen oder als leistungsfähiges Tischgerät eingesetzt werden.

Teile der vorgestellten Untersuchungen wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft Gesch.-Z.: II D6-40 00 46/5 Reg.-Nr.: 48/94 gefördert.

Intensitätsverhältnis



5 Eichkurven zur quantitativen Materialanalyse



6 Spektren zeigen das Tiefenprofil einer Metallegierung

Literatur:

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