

Räumlich aufgelöste chemische Analyse von Feststoffen mit Laserablation ICP-MS

René Chemnitzer, Maik Böhme, Gudrun Auffermann und Rüdiger Kniep

Die quantitative räumlich aufgelöste Analyse von Feststoffen durch Laserablation ermöglicht Aussagen über die Elementverteilung in einer Probe. Untersuchungen von Mischkristallen ergeben Aufschlüsse über Homogenitäten, zonaren Aufbau oder Konzentrationsgradienten. Die Analyse von Korngrenzbereichen erlaubt Rückschlüsse auf chemische Vorgänge bei der Synthese.

Mit einem fokussierten Laserstrahl wird ein definiertes Volumen einer Probe abgetragen und in einem Trägergasstrom (Helium oder Argon) aufgenommen. Das Probenaerosol wird in das induktiv gekoppelte Plasma eingebracht, atomisiert und ionisiert. Über ein Interface werden die Ionen zur Ionenoptik des Massenspektrometers übertragen und fokussiert. Die Trennung der Ionen erfolgt nach dem Verhältnis Masse zu Ladung im Quadrupol mit nachfolgender Detektion durch einen Sekundärelektronenvervielfacher (Abb. 1).

Die erstmals angewendete Kopplung des Laserablationssystems *GeolasQPlus* (MicroLas) mit dem ICP-MS von VARIAN erlaubt wegen der verwendeten Wellenlänge von 193 nm (ArF Excimer Laser *COMPex 102*, Lambda Physik) in Kombination mit homogenisierender Optik und Schwarzschildobjektiv eine definierte Ablation (Abb. 2) mit Spotgrößen zwischen 5 und 120 μm bei signifikant verringerter wellenlängenbedingter Elementfraktionierung [1, 2]. Die doppelte off-axis Anordnung in Ionenoptik und Massenfilter des ICP-MS erhöht

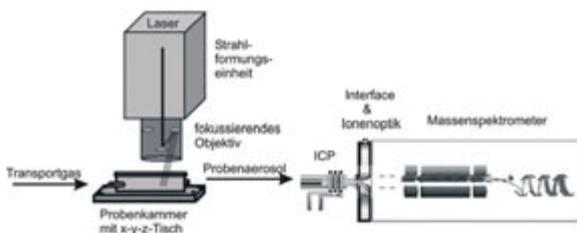


Abb. 1: Schematische Darstellung eines LA-ICP-MS Systems.

Fig. 1: Schematical sketch of a LA-ICP-MS system.

die Empfindlichkeit bei gleichzeitig reduziertem Untergrund. Mit dieser Kopplung werden Proben bei vergleichsweise geringem Vorbereitungsaufwand nahezu zerstörungsfrei analysiert. Zur Analyse von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurde die Probenkammer so modifiziert, dass der Transfer von einer Inertgas-Handschuhbox in das Laser Ablationssystem ohne Kontakt mit Luft ermöglicht wird. Die Ablationskrater werden mit einem Profilometer PL μ (Atos) 3-dimensional erfasst und hinsichtlich des abgetragenen Volumens quantifiziert (Abb. 2). Mit der pyknometrisch bzw. archimedisch zugänglichen Dichte der untersuchten Phase ist die abgetragene Masse zu bestimmen.

Quantifizierung erfolgt über einen Referenzstandard ähnlicher Matrix. Die Präzision und Richtigkeit der Methode wird durch die Verwendung eines internen Standards weiter erhöht. Weitere Quantifizierungsmethoden, z.B. unter Verwendung von Standardlösungen, sind für unterschiedliche Fragestellungen jeweils zu evaluieren.

Untersuchungen zur Intercalation von Stickstoff und Wasserstoff in Einkristalle von Erdalkalimetall-Subnitriden (siehe Beitrag „*Redox-Intercalation of Hydrogen and Nitrogen in Alkaline-Earth Subnitrides*“) zeigen, dass nur in Kombination von detektiertem Signal und experimentell bestimmter Dichte der Verbindungen quantitative Analysen möglich sind, da Elemente als interne Standards zur Quantifizierung nicht eingesetzt werden können [3]. Weitere Ablations-Experimente an ternären Nitriden sind zur Klärung der Frage notwendig, ob durch ein weiteres (zweites) massenspektrometrisch detektierbares Element auch eine Vereinfachung der quantitativen Analysen erreicht werden kann.

Literatur

- [1] D. Günther, R. Frischknecht, C. A. Heinrich and H.-J. Kahlert, *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 939.
- [2] D. Günther and C. A. Heinrich, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 1369.
- [3] R. Chemnitzer, Dissertation, Dresden, in Vorbereitung.

Spatially Resolved Chemical Analysis of Solids with Laser Ablation ICP-MS

René Chemnitzer, Maik Böhme, Gudrun Auffermann, and Rüdiger Kniep

The quantitative spatially resolved analysis of solids with laser ablation provides an insight into the elemental distribution in a material. Investigations of solid solution crystals offer valuable clues to homogeneities, zonal structures or gradients of concentration. The analysis of areas of grain boundaries allows conclusions concerning the chemical processes during synthesis.

By use of a focused laser beam a selected volume of a sample is ablated and transported in a stream of a carrier gas (helium or argon). The aerosol of the sample is injected into the inductively coupled plasma and is atomized and ionized. The ions are transferred to the ion optics of the mass spectrometer via an interface and focused into the analyser. The separation of ions according to the mass to charge ratio (m/z) occurs in the quadrupole with subsequent detection by a secondary-emission electron multiplier (Fig. 1).

The laser ablation system *GeolasQPlus* (MicroLas) was connected with the ICP-MS from VARIAN for the first time. The equipment enables a well defined ablation (Fig. 2) with spot sizes in the range of 5 to 120 μm in diameter with significant lower elemental fractionation due to the used wavelength of 193 nm (ArF Excimer Laser *COMPex 102*, Lambda Physik) in combination with homogenizing optics and Schwarzschild mirror objective performance [1, 2]. The doubled off-axis configuration of ion optics and the quadrupole mass filter of the ICP-MS increases the sensitivity associated with a reduced background signal. With this LA-ICP-MS setup, samples are

analysed nearly non-destructive with a comparatively marginal effort. For the analysis of samples which are sensitive against air and moisture the ablation chamber was modified, thus facilitating the transfer from an inert gas glove box to the laser ablation system without exposure to air. The ablation craters are 3-dimensionally recorded with a profilometer PL μ (Atos) and quantified with respect to the ablated volume (Fig. 2). The ablated mass is accessible when the density of the phases under investigation is known from pycnometry or other related methods.

Quantification results by using reference standards with similar matrix. Precision and accuracy of the method increase with the usage of an internal standard. Further quantification strategies, e.g. using standard solutions, have to be evaluated in regard to the respective problem.

Investigations of the intercalation processes of nitrogen and hydrogen in single crystals of alkaline earth subnitrides (see “*Redox-Intercalation of Hydrogen and Nitrogen in Alkaline-Earth Subnitrides*”) show, that the quantitative analyses are only feasible by combination of the detected signal and the experimentally determined density of the solid phases, as the elements are not suited to be applied as internal standards for quantification [3]. Further experiments on ternary nitrides are essential to answer the question whether the availability of a further (second) element which is detectable by mass spectrometry leads to a simplification of the interpretation of the chemical analyses results obtained by LA-ICP-MS.

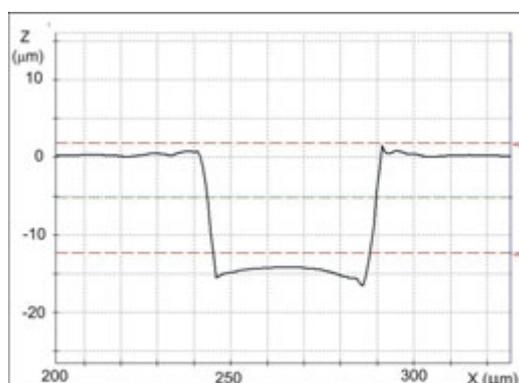
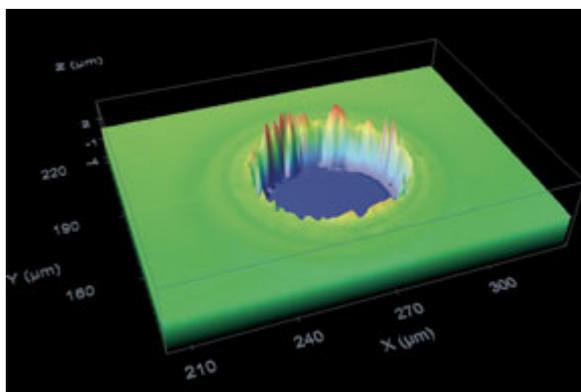


Fig. 2: Figure of an ablation crater in 3D-projection (left) and as relief (right) obtained with a profilometer.
Abb. 2: Profilometerabbildung eines Ablationskraters in 3D-Darstellung (links) und als Relief (rechts).