

Laserablation in Kombination mit einem ICP-Massenspektrometer: Eine Methode zur orts aufgelösten Analyse von Festkörpern

Gudrun Auffermann, René Chemnitzer, Ulrike Schmidt und Rüdiger Kniep

Die direkte Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Festkörpern durch Mikro- oder Bulkanalyse bietet viele Vorteile. So entfällt einerseits eine zeitaufwendige und kontaminationsgefährdete Probenvorbereitung und andererseits wird eine orts aufgelöste quantitative sowie eine Tiefenprofil-Elementanalyse ermöglicht. So lassen sich kleine Einkristalle und einzelne Kristallite in heterogenem Material, Grenzflächen oder aber gepresste Pulverproben bei nur geringfügiger Zerstörung der Probe untersuchen. Eine solche Möglichkeit bietet das Verfahren mit dem LA-ICP-MS (Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer), das erstmals 1985 von A.L. Gray [1] beschrieben und seitdem zu einer vielseitigen Methode weiterentwickelt wurde. Das LA-ICP-MS nutzt die Kombination eines Laserstrahls als Instrument zur orts aufgelösten Gewinnung von Probenmaterial (Ablation) mit einem ICP-Massenspektrometer zur hochempfindlichen Elementanalyse.

Für unsere Untersuchungen wird ein System bestehend aus einem Excimer Laser (ArF-Füllung, $\lambda = 193 \text{ nm}$) in Kombination mit einem ICP-Massenspektrometer verwendet. Abb. 1 zeigt eine schematische Skizze des Aufbaus. Die Probe befindet sich in einer abgeschlossenen Probenkammer, die mit Argon durchströmt wird, so dass nur ein sehr geringes Totvolumen vorhanden ist. Die Beobachtung und Justierung der Probe erfolgt über eine CCD-Kamera. Die Probenposition lässt sich reproduzierbar in x -, y -, z -Richtung über Schrittmotoren einstellen. Zur Ablation wird der Laserstrahl über optische Systeme auf die Probe gerichtet und durch die Wechselwirkung mit dem Laserstrahl eine kleine Probenmenge des Feststoffes verdampft, die dann vom Argonstrom in die Plasmafackel transportiert wird. Die im ICP gebildeten Ionen werden über ein Vakuum-Interface in das Massenspektro-

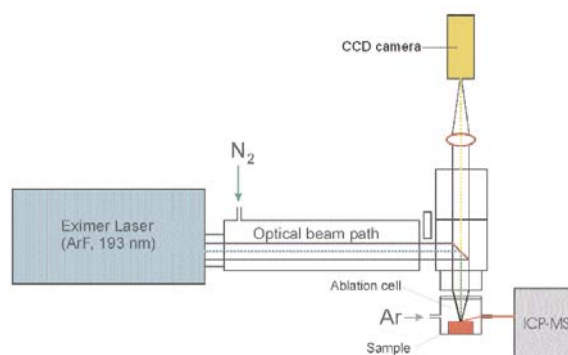


Abb. 1: Schematischer Aufbau des Laserablationssystems.
Fig. 1: Schematical sketch of the laser ablation system.

meter überführt und detektiert. Durch das trockene Plasma wird die Oxid-Bildungsrate der Elemente entscheidend verringert, so dass Störungen und Interferenzen bei der Detektion im Massenspektrometer gering sind. Das Excimer Laser System ermöglicht die Einstellung einer Kratergröße von $4 \mu\text{m}$ bis $120 \mu\text{m}$. Durch die regelbare Energiedichte und ein homogenes Strahlprofil wird eine kontrollierbare Ablation ermöglicht, so dass Fraktionierungseffekte verringert werden können. Abbildung 2 zeigt einen Ablationskrater von $40 \mu\text{m}$ Durchmesser mit flacher, zylindrischer Form, kennzeichnend für eine ideal verlaufene Ablation.

Die Quantifizierung der Elementgehalte bei der LA-ICP-MS-Methode wird über externe Kalibration mit selbstangepassten Standards ähnlicher Probenmatrix oder mit Referenzmaterialien durchgeführt. Die Verwendung von Standardlösungen ist ebenfalls möglich [2]. Zusätzlich wird im Falle einer quantitativen Phasenanalyse bzw. zur Untersuchung von Mischkristallreihen zur Konzentrationsbestimmung ein interner Standard verwendet, um Reproduzierbarkeit und Präzision zu erhöhen.

Laser Ablation in Combination with an ICP-Mass Spectrometer: A Method for Spatially Resolved Analysis of Solid State Materials

Gudrun Auffermann, René Chemnitzer, Ulrike Schmidt and Rüdiger Kniep

The direct determination of the chemical composition of solid state samples by micro or bulk analysis has a lot of advantages. On the one hand, a time spending procedure such as liquid sample preparation is not needed and thus contaminations are avoided. On the other hand, a spatially resolved quantitative as well as depth profile elemental analysis is possible. This allows the study of small single crystals, individual crystallites in heterogenous material, boundary surfaces or pressed powder pellets with an insignificant destruction of the sample. The LA-ICP-MS (Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer) is a powerful tool for such studies and was described for the first time by A.L. Gray in 1985 [1]. Since then it has been steadily developed to a versatile method. LA-ICP-MS uses the combination of a laser beam for an instrument for getting the spatially resolved sample material (ablation) with an ICP-mass spectrometer for high sensitivity elemental analysis.

For our studies a system consisting of an Excimer laser (ArF, $\lambda = 193$ nm) in combination with an ICP-mass spectrometer of Varian is used. Fig. 1 shows a schematical sketch of the LA-ICP-MS.



Fig. 2: Ideal ablation crater with 40 μm diameter.
Abb. 2: Idealer Ablationskrater von 40 μm Durchmesser
(Source / Quelle: Lambda Physics).

The sample is placed in a closed ablation cell into which a continuous flow of inert gas is introduced so that only an insignificant dead volume exists. The observation and adjustment of the sample is controlled by a CCD-camera. The sample position is reproducibly positioned by a motorized high-resolution x -, y -, z -stage. For ablation the laser beam is focused with optical systems on the solid sample. By interaction with the laser beam smallest volumes of the solid sample are ablated. Then the material is transported by an argon stream into the plasma torch. The ions formed by the ICP are transmitted via a vacuum interface into the mass spectrometer where they are detected. Using such a dry plasma a clearly reduced oxide formation of the elements is achieved. This results in a minimization of interferences on the detection in the mass spectrometer. The Excimer laser system allows the variation of the pit spot in the range from 4 μm to 120 μm in diameter. An adjustable energy density as well as a homogeneous beam profile allows a controlled ablation. Fractionation effects due to different ablation rates are thereby minimized. Figure 2 shows an ablation crater of 40 μm diameter with a flat cylindrical form characterizing a very homogeneous beam profile.

The quantification of the elemental content by the LA-ICP-MS method is carried out with an external calibration from self-adapted standards of similar sample matrices or with reference materials. The use of standard solutions is also possible [2]. Additionally, in the case of a quantitative phase analysis as well as for studying series of mixed crystals internal standards are used for the determination of the concentration to increase reproducibility and accuracy.

References

- [1] A. L. Gray, *Analyst* **110**, 551-556 (1985).
- [2] D. Günther, R. Frischknecht, H.-J. Müschenborn, C. A. Heinrich, *Fres. J. Anal. Chem.* **359**, 390-393 (1997).