

Tragbare LIBS-Analysegeräte können Spuren Mengen von Umweltschadstoffen identifizieren

Will Pierce, Sean M. Christian
StellarNet Inc., Tampa, FL

Die Integration faseroptischer Miniatur-Spektrometer mit kleinen Hochleistungs-Pulslasern hat zur Entwicklung kostengünstiger tragbarer Analysegeräte geführt, die qualitative Messungen in Echtzeit erlauben. LIBS-Systeme (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Laserinduzierte Plasmaspektroskopie) können inzwischen aus serienmäßig verfügbaren Standardkomponenten aufgebaut werden; es entstehen tragbare Element-Analysatoren in Aktentaschengröße, die zu ausdauerndem Betrieb mittels Akku draussen im Feld geeignet sind.

Bei einem typischen LIBS-System wird ein gepulster Nd:YAG-Laser (1064 nm) mit hoher Spitzenleistung auf ein Zielmaterial gerichtet – praktisch ohne Probenvorbereitung. Die Pulsleistung, die bei mehreren Megawatt liegt, erzeugt ein Plasma mit einem für die Probe charakteristischen Elementlinienspektrum. Dieses wird aufgenommen und auf die enthaltenen Elemente hin analysiert. Die LIBS-Messung und Datenanalyse erfolgt innerhalb weniger als einer Sekunde mit Hilfe eines beliebigen Notebook-Computers.

1 Experimenteller Aufbau

In diesem Artikel stellen wir Umweltaanalysen vor, die unter Feldbedingungen mit einem kostengünstigen tragbaren LIBS-System ausgeführt wurden, um die

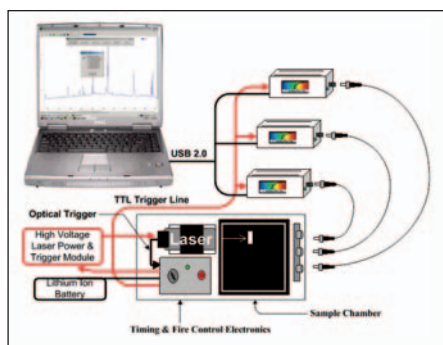


Bild 1: Skizze eines LIBS-Instruments: Über ein elektronisches Modul triggert der Laser bei mehreren faseroptischen Spektrometern eine synchronisierte Mehrkanalmessung des laserinduzierten Plasmas in der Probenkammer

Anwesenheit von schädlichen und anderen Elementen in verschiedenen Proben zu bestimmen. Das LIBS-System bestand aus einem Hochleistungs-Pulslaser, einem Spektrometer, einer Probenkammer und einem optischen Trigger-Modul, die alle mit einem Akku betrieben werden können. Die Skizze in **Bild 1** zeigt den einfachen Aufbau des Geräts; ein Foto ist in **Bild 2** zu sehen. Der gesamte Aufbau passt in eine Aktentasche, die 18 x 33 x 46 cm³ misst und weniger als 14,5 kg wiegt.

Das Instrument nutzte einen kompakten, kostengünstigen, mechanisch stabilisierten Nd:YAG-Laser Modell MK-367 von Kigre Inc. mit passivem Güteschalter und 6 MW Pulsspitzenleistung pro 4ns-Puls (25 mJ) bei 1 Hz Pulswiederholrate. Der Strahldurchmesser betrug 3 mm mit einer Strahldivergenz von 1 mrad (Vollwinkel). Die Polarisation war größer als 99,7%.

Das LIBS-System, von dem für diese Studie [1] Gebrauch gemacht wurde, bestand aus zwei EPP2000-LSR Spektrometern mit Standardauflösung, jedes mit einem 2048-Elemente CCD-Zeilendetektor (nicht-intensiviert). Die spektrale Bandbreite des Doppelkanal-Systems war 200-600 nm, und die optische Auflösung pro Pixel betrug 0,19 nm. Jedes der beiden Spektrometer war mit einem 14µm-Spalt ausgestattet, was die spektrale Auflösung sehr nahe der Beugungsgrenze der optischen Bank von 0,2 nm ermöglichte.

Einer der Vorteile des verwendeten Systems ist seine Vielseitigkeit, denn es kann mit bis zu sieben hochauflösenden Spektrometern konfiguriert werden, um eine spektrale Bandbreite von 200-925 nm mit einer spektralen Auflösung von 0,1 nm zu erreichen. Der einzige Nachteil bei sieben Kanälen ist, dass die Größe des Systems zunimmt. Glücklicherweise ist aber bei den meisten Feldanwendungen das interessierende Analyt bekannt, so dass das System auf ein einzelnes hochauflösendes oder Standard-Spektrometer für diese bestimmte Messung zurückskaliert werden kann. Die Eigenschaft, Kanäle nach Bedarf hinzufügen oder entfernen zu können, ist ein Schlüsselmerkmal dieses Systems.

2 Spektren-Erfassung und -Identifikation

Das Emissionslinienspektrum des Plasmas wurde mittels Glasfaseroptik auf Spek-



Bild 2: Foto des PORTA-LIBS 2000 Systems: Probenkammer, Laser und Triggerregelung

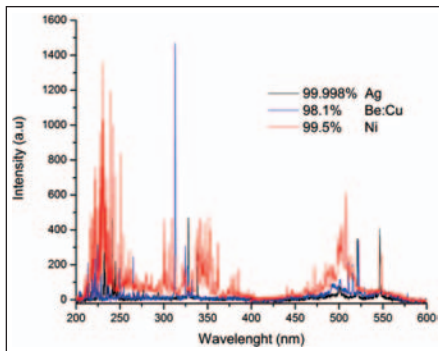
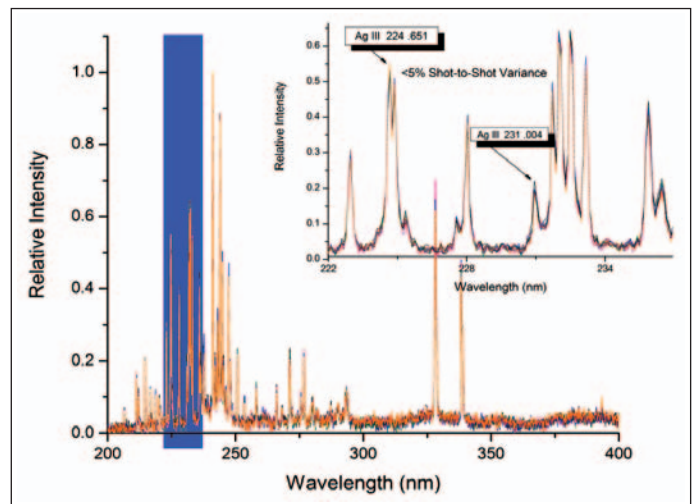


Bild 3: Standard-Elemente: Einzelpuls-LIBS-Spektren in Zweikanal-Konfiguration (200-400 nm und 400-600 nm)

Bild 4: 12 Einzelpuls-LIBS-Spektren eines 99,998%igen Ag-Standards, aufgenommen an verschiedenen Probenorten. Das oben rechts eingefügte Spektrum zeigt eine Vergrößerung des im Gesamtspektrum blau hinterlegten Bereichs



trometer-Eingangsspalte abgebildet. Drei optische Pfade waren verfügbar, und jeder einzelne Pfad war dazu in der Lage, die komplette optische Emission zu je einem separaten Spektrometer zu führen. Im folgenden Beispiel wurden nur zwei Spektrometer eingesetzt, und jedes Spektrometer (d.h. jeder Kanal) erfasste nach dem Trigger-Signal simultan seinen Spektralbereich.

Bild 3 zeigt die spektrale Emission von drei Standard Proben, aufgenommen in Zweikanal-Konfiguration.

Kanal 1 deckte den Wellenlängenbereich 200-400 nm ab, und Kanal 2 den Bereich 400-600 nm. Obwohl alle Probenspektren mit dieser Zweikanal-Konfiguration erfasst wurden, zeigen wir hier in den meisten Fällen nur Daten von 200-400 nm, weil dies die technische Diskussion vereinfacht und weil dieser Wellenlängenbereich im Vergleich mit dem sichtbaren Teil des Spektrums mehr spektrale Merkmale besitzt.

Die verwendete SpectraWiz-Software liefert eine einfache Identifikation der Elemente durch Datenbankvergleichs- und Berichtsoptionen. Mehrere Standardproben

wurden mit Hilfe des „Spectral-ID“-Werkzeugs gemessen und überprüft, einschließlich Pb (Blei), Be (Beryllium), As (Arsen), Zn (Zink), Cd (Kadmium) und Ag (Silber).

3 Wiederholbarkeit

Es wurden zahlreiche Studien durchgeführt, um die Stabilität des LIBS-Systems beurteilen zu können. Der erste analysierte Standard war Nickel (Ni). Beim Vergleich unserer Messdaten mit ICP-Standards (Institute of Catalysis and Petrochemistry, welches XPS-Daten aus der Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie liefert) sowie mit veröffentlichten LIBS-Emissionslinien aus verschiedenen technischen Berichten [2, 3, 4, 5, 6] zeigte sich, dass die Nickel-Emissionspektren sehr gut reproduzierbar waren.

Ein wichtiger Aspekt beim Einsatz eines solchen Messinstruments ist seine Fähigkeit, zuverlässig jedes Mal dasselbe Material (d.h. den Standard) zu ermitteln, wenn das Material wieder in die Probenkammer eingebracht wird. Die in **Bild 4** dargestellten Ergebnisse zeigen es hervorragend:

Die Abweichungen (peak-to-peak) lagen bei zwölf Spektren über den gesamten geprüften Spektralbereich bei unter 5%. Dies ist äußerst wichtig, da viele Proben zwischen aufeinanderfolgenden Laserpulsen räumlich verschoben werden müssen, da die Abtragsraten bei einigen Materialien sehr hoch sind. In der Tat zeigt sich, dass Silber eine hohe Ablationsrate hat, und wenn die Probe nicht verschoben wird, kann der Unterschied von Puls zu Puls 20% übersteigen.

Dies resultiert aus der Tatsache, dass die Aushöhlung des Probenmaterials mit jedem aufeinanderfolgenden Puls die spektrale Signatur signifikant beeinflusst. Daher also die Bedeutsamkeit exakter Einzelpulse.

4 Probenmessungen

Bild 5 zeigt LIBS-Daten von Proben, die einem kontaminierten Gewässerboden entnommen wurden. Der Messort war ein See nahe einer Holzbehandlungs-Fabrik, und es ist anhand der Daten klar zu erken-

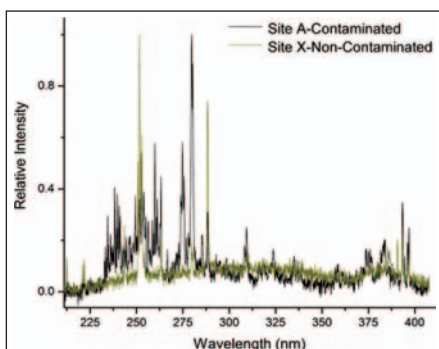


Bild 5: Spektren von kontaminiertem und nicht-kontaminiertem Uferschlamm (Details siehe Text und Bild 6-8)

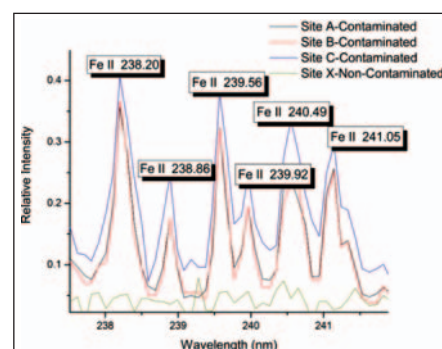
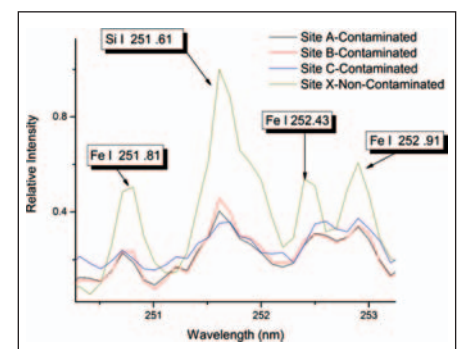


Bild 6: Spektren von kontaminiertem Uferschlamm mit ionisiertem Eisen. Etwas oberhalb von 250 nm (Spektrum links) zeigt die nicht-kontaminierte Probe die Anwesenheit von elementarem Eisen, während dies bei den kontaminierten Proben nicht der Fall ist



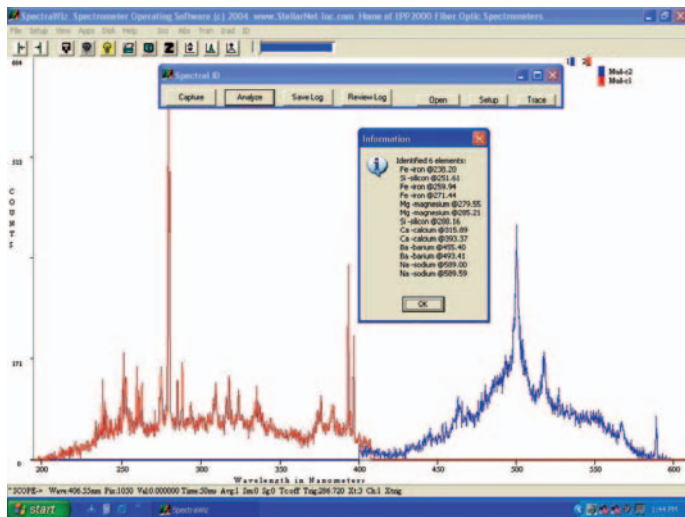


Bild 7: Bericht der SpectraWiz-Software Spectral-ID mit zwei kombinierten Kanälen: 200-400 nm (rot) und 400-600 nm (blau)

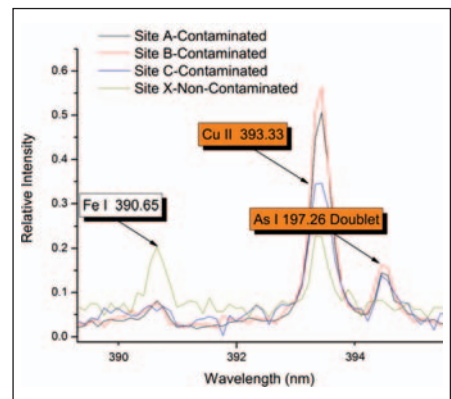


Bild 8: Detail aus Spektren von kontaminiertem Uferschlamm mit Cu und As. Beachten Sie, dass der Peak bei 394,52 nm eine sog. „Doublette“ ist, die sich aus der zweiten Beugungsordnung von As bei 197,26 nm ergibt (was unterhalb des 200-400 nm Kanals liegt)

nen, dass sich die kontaminierten und nicht-kontaminierten Proben spektral sehr unterscheiden. Bei näherer Untersuchung der LIBS-Spektren finden sich in der nicht-kontaminierten Probe Peaks für elementares Eisen, welches in den kontaminierten Proben nicht anwesend ist. Da die Bodenproben (sowohl kontaminiert als auch nicht-kontaminiert) vom selben Standort stammten, war zu erwarten, dass sie einen ähnlichen Eisengehalt aufweisen.

Eine detaillierte Studie der spektralen Merkmale aller drei kontaminierten Proben offenbarte einen interessanten Unterschied zwischen den kontaminierten und nicht-kontaminierten Proben. **Bild 6** zeigt, dass alle drei kontaminierten Proben ionisiertes Eisen enthalten, das in den nicht-kontaminierten Proben fehlt. Besteht hier ein Zusammenhang mit der Verschmutzung? Obwohl eine organische Zersetzung das Eisen in den kontaminierten Proben eigentlich hätte oxidieren können, führte uns der Geruch der Proben zu der Annahme, dass die kontaminierten Proben Eisensulfid (FeS)

enthalten, was ein sekundäres Anzeichen für eine Wasserverschmutzung sein kann, denn Schwefelderivate sind ein Abfallprodukt der Holzbehandlung und der Papierbrei-Herstellung, bei denen der chemische Sulfitprozess angewandt wird.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die gleichen Uferschlamm-Proben wurden an ein unabhängiges Labor gesandt, zur Analyse mit Hilfe eines XRF-Instruments (**Tabelle 1**). Eine XRF-Anlage kostete über 250 000 US\$ und benötigt 3 kW Leistung, ist sehr groß (750 kg - nicht tragbar), und sie benötigt eine Probenvorbereitung (72 Stunden getrocknetes und auf 400 µm Körnung gemahlenes Probenmaterial).

Bild 7 zeigt ein Bildschirmaufnahme der SpectraWiz Spectral-ID Software mit dem Element-Identifizierungsbericht für die kontaminierten Proben. Es listet mehrere Eisen-II-Peaks auf, außerdem Si, Ca, Na und schließt auch Mg und Ba ein, die nicht vom XRF aufgeführt wurden.

Bei visueller Untersuchung der LIBS-Spektren (**Bild 8**) wurden zwei Peaks in den kontaminierten Proben identifiziert, die bezeichnend für Holzbehandlungs-Prozesse sind, nämlich Kupfer (Cu) und Arsen (As). Die Kupfer-Werte liegen 2- bis 3mal höher als in der nicht-kontaminierten Probe, und die relativen Amplituden der Arsen-Peaks sind ziemlich gering. Arsen wurde ebenfalls nicht von der XRF Analyse detektiert.

6 Schlussfolgerung und Ausblick

Anhand der vorgestellten Daten haben wir gezeigt, dass kostengünstige tragbare LIBS-Systeme eine gangbare Technologie für die berührungslose Identifikation vieler Umweltschadstoffe bieten. Während ein solches Instrument als Werkzeug für qualitative Messungen demonstriert wurde, legen die ermittelten Daten auch den Einsatz dieser Technologie für quantitative Messungen nahe. Alles was noch nötig ist, um diese Technologie in bezug auf quantitative Messungen voran zu bringen, ist die Entwicklung anwendungsspezifischer Standards und spezieller Software-Routinen, von denen einige zur Zeit bereits von den Autoren entwickelt werden.

Übersetzung: J. Kuppe

Literaturhinweise:

- [1] W. Pierce, S.M. Christian, M.J. Myers, J.D. Myers, "Field-testing for environmental pollutants using briefcase sized portable LIBS system", proceedings of LIBS 2004, 3rd Intl. Conf. on Laser Induced Plasma Spectroscopy and Applications

gefundene chemische Substanzen		relative Konzentration [%]
Quarz	SiO ₂	19,7
Labradorit	(NaCa)(AlSi ₃)O ₈	64,7
Zink-Hydroxid	Zn(OH) ₂	6,6
Pyrit	FeS ₂	0,6
Magnetit	Fe ₃ O ₄	4,2
Cronstedt	Fe ₃ (FeSi)O ₄	4,3
		100

Tabelle 1: Halbquantitative XRF-Ergebnisse (Röntgen-Fluoreszenzspektroskopie) von kontaminierten Schlammproben mit ±3% Genauigkeit. Die nicht-kontaminierten Proben enthielten kein Pyrit oder Cronstedt

- [2] J. Patil, "Development of a laser induced breakdown spectroscopy based metal monitor and application to molten salt oxidation", University of Maryland, College Park, Master of Science Thesis, 2002
- [3] R. Vander Wal, T. Ticich, J. West, P. Householder, "Trace Metal Detection by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", Applied Spectroscopy; Vol. 53, No. 10, p. 1226, 1999
- [4] C. Davies, H. Telle, D. Montgomery, R. Corbett, "Quantitative Analysis Using Remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)", Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy; Vol. 50, No. 9, pp. 1059-1075, Aug. 1995
- [5] P. Fichet, P. Mauchien, J. Wagner, C. Moulin, "Quantitative Elemental Determination in Water and Oil by Laser Induced Breakdown Spectroscopy", Analytica Chimica Acta; Vol. 429, pp. 269-278, 2001
- [6] R. Neuhauser, U. Panne, R. Niessner, "Laser-Induced Plasma Spectroscopy (LIPS): A Versatile Tool for Monitoring Heavy Metal Aerosols", Analytica Chimica Acta; Vol. 392, pp. 47-54, 1999

Ansprechpartner:

Will Pierce
Chief Scientist
StellarNet Inc.
14390 Carlson Circle
Tampa, FL 33626
U.S.A.
Tel. +1/813/855-8687
Fax +1/813/855-2279
eMail:
wPierce@stellarnet.us
Internet: www.stellarnet.us



Stefan Schlörholz
Laser 2000 GmbH
Argelsrieder Feld 14
D-82234 Wessling
Tel. 08153/405-29
Fax 08153/405-33
eMail:
stefan.schloerholz@
laser2000.de
Internet: www.laser2000.de



Michael Dreher
SI Scientific
Instruments GmbH
Römerstr. 67
D-82205 Gilching
Tel. 08105/77940
Fax 08105/5577
eMail:
mDreher@si-gmbh.de
Internet: www.si-gmbh.de

