



Bestimmung von Spurenelementen in Eisbohrkernen mittels Laserablations-ICP-MS

H. Reinhardt, M. Kriews, O. Schrems, C. Lüdke*, E. Hoffmann*, J. Skole*

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Am Handelshafen 12, D-27570 Bremerhaven

*Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Albert-Einstein-Straße 9, D-12489 Berlin

E-mail: hreinhardt@awi-bremerhaven.de

1.) Einleitung:

Die riesigen Schnee- und Eisflächen der Polargebiete dienen als Klimaarchiv und liefern einen wertvollen Einblick in bis zu 250.000 Jahre Erdklimageschichte¹ (Abb. 1). Das Ziel der hier vorgestellten Arbeiten ist die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur direkten Elementanalytik von gefrorenen Eisbohrkernen aus den Polargebieten mit Hilfe der Laserablations-ICP-MS. Dabei stehen zunächst die Konstruktion einer dem Probenmaterial angepaßten Probenkammer und die Optimierung des Systems für die Probenmatrix im Vordergrund. Bei der direkten Analyse der Eisbohrkerne sollen die Vorteile der Laserablation ausgenutzt werden:



Abb.1: Eis der Polargebiete als Klimaarchiv

- ➔ Minimierung der Probenkontamination
- ➔ Analyse der räumlichen Verteilung (Tiefenprofil) der Elementkonzentration mit hoher Auflösung (300-1000 µm)

Mit der hohen räumlichen Auflösung können die durch hohen Druck entstandenen extrem dünnen Jahresschichten (mm-Bereich) in den tieferen Lagen der Eisbohrkerne noch erkannt und elementanalytisch untersucht werden. Durch saisonale Schwankungen in der Elementkonzentration aufgrund unterschiedlicher Mineralstaub- und Seesalzkonzentrationen, können Rückschlüsse gezogen werden auf Jahreszeiten, Kalt- oder Warmzeiten, Quellgebiete und Transportprozesse. Bisher werden elementanalytische Untersuchungen an Eisbohrkernen nur mit aufgeschmolzenen Proben durchgeführt, die nach Anreicherungsstufen und unter Zusatz von Chemikalien mit chemisch-physikalischen Methoden untersucht werden^{2,3}. Aufgrund der extrem geringen Elementkonzentrationen in solchen Proben ist das Kontaminationsrisiko sehr hoch. Weiterhin können bedingt durch die relativ großen Volumina in der Lösungsanalytik nur geringe räumliche (cm-Bereich) und damit auch zeitliche Auflösungen erreicht werden.

2.) Experimentelles:

Patentierter⁴ Anordnung für die Elementspurenanalyse von festen Eisproben mit Laserablations-ICP-MS

Für die Untersuchungen wird ein ICP-MS des Typs ELAN 6000 der Firma PERKIN ELMER/SCIEX in Verbindung mit einem stark modifizierten Laser-Sampler 320 (PERKIN ELMER) eingesetzt. Mit Hilfe eines Justagelasers und einer Farb-Kamera wird die Eisprobe in der Probenkammer (Patent⁴) exakt justiert (Abb. 2). Mit einem Steuerungsrechner kann die Probenkammer in x, y und z-Richtung orientiert, sowie der Laser gesteuert werden. Es wurde eine spezielle Probenkammer entwickelt (Abb. 3), die es ermöglicht, Eisproben bei einer Temperatur von -30°C zu analysieren. Das Trägergas wird gekühlt, um Spritzwasser an der Optik zu vermeiden und um Schmelzprozesse an der Probenoberfläche zu unterbinden. Die Geräteparameter für das ICP-MS und den Laser sind in Abb. 4 zusammengefaßt.

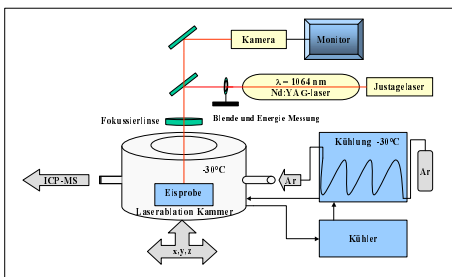


Abb. 2: Experimenteller Aufbau

Experimentelle Parameter

ICP-MS ELAN 6000

Transportgasfluß: 1.4 l/min
 HF-Leistung: 1200 Watt
 Datenaufnahme: Peakhopping
 Verweilzeit: 20 ms
 Auto Lens: on

Laser

Wellenlänge: 1064 nm
 Pulsenergie: 280 mJ
 Q-Switch-Delay: 220 µs
 Schuß-Frequenz: 10 Hz
 Scan-Modus: Punkt-, und Linien-Scan
 Fokussierung des Lasers auf der Probenoberfläche



Abb. 3: Gekühlte Probenkammer

Abb. 4: Experimentelle Parameter

Für die hier vorgestellten Arbeiten wurde ein Nd:YAG-Laser mit der Basiswellenlänge von $\lambda = 1064$ nm verwendet, da der Absorptionskoeffizient in Eis um ein vielfaches höher ist als bei Verwendung eines Frequenz vervielfachten Nd:YAG-Lasers oder eines Eximer-Lasers (Abb. 5). Dieser aus der Literatur⁵ bekannte Effekt konnte durch Ablationsversuche im UV-Bereich bestätigt werden. Es zeigten sich im Kurzwelligen deutlich geringere Zählraten, als bei 1064 nm.

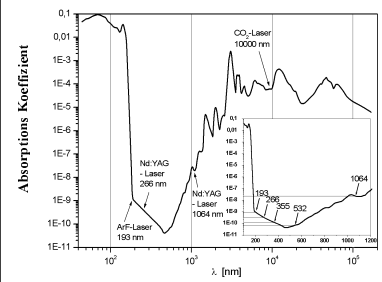


Abb. 5: Absorptionskoeffizienten von Licht in Eis

5.) Literatur:

1. M. Legrand, R. Delmas. Ice Core Chemistry: Implications for the Past Atmosphere. ERCA, Grenoble, (1994).
2. M. Kriews, I. Stüting, J. Kipfstuhl, O. Schrems. Bestimmung von Spurenelementen in Eisbohrkernen aus Grönland. Abstract 14 ICP-Konferenztreffen, Mainz, (1998).
3. S. Matoba, M. Nishikawa, O. Watanabe, Y. Fujii. Determination of Trace Elements in an Arctic Ice Core by ICPMS with a Desolvated Micro Concentric Nebulizer. Journal of Environmental Chemistry, 8, (1998), 421-427.
4. Kriews, Reinhardt, Hoffmann, Lüdke. Erfindungsmeldung AWI IV/99 KR18L. Deutsches Patent- und Markenamt, München, (1999).
5. Sze, Warren. Optical constants of ice from the ultraviolet to the microwave. Applied Optics, Vol. 23, No. 8, 1206 (1984).

3.) Ergebnisse:

3.1 Eisstandards

Zur Erstellung von Eisstandards wurden kommerziell erhältliche Multielementstandards verschiedener Konzentrationen in Petrischalen eingefroren. Die Dicke dieser Standards beträgt mindestens 1 cm. Es wurde festgestellt, daß auf Grund der Absorptionseigenschaften von Eis, bei dünneren Eisproben der Laserstrahl sofort durch den Eisstandard geht und auf den Probenträger trifft. Erste Untersuchungen mit gefrorenen Standardlösungen zeigen, daß z.B. für eine Konzentration von 100 ppb Intensitäten von 800.000 cps für ²⁰⁸Pb und von 600.000 cps für ¹⁰³Rh erreicht werden können (Abb. 5); Nach Einschalten des Lasers zeigt sich ein relativ stabiler Signalverlauf. Inhomogenitäten, die beim Einfrieren des Standards entstehen, können zu Signalschwankungen führen (RSD > 10%).

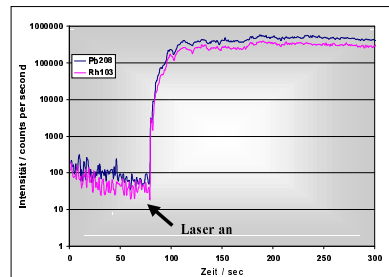


Abb. 5: Rh- und Pb Signal bei einem Linien-Scan eines 100 ppb Eisstandards

3.2 Ablationsmuster

Man unterscheidet 2 Scan-Moden: Bei einem Linien-Scan, wird eine definierte Linie auf der Probe immer wieder abgerastert (Abb. 6). Beim Punktscan wird die Oberfläche punktweise be-schossen. Dabei wird ca. 2 µg Eis pro Schuß ablatiert. Die erzeugten Krater haben eine Tiefe von ca. 1 mm (Abhängig von der Anzahl der Schüsse) und einen Durchmesser von minimal 300 µm und bilden damit die untere Grenze der möglichen räumlichen Auflösung. Der Fokus des auftretenden Laserstrahls liegt auf der Probenoberfläche, um genügend Material zu ablatieren.

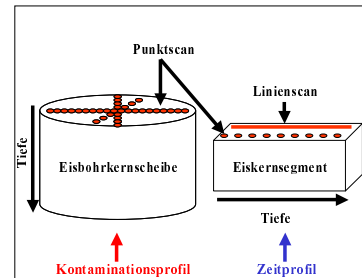


Abb. 6: Ablationsmuster entlang einer Eisbohrkernscheibe und entlang eines Eiskernsegments

Mit Hilfe solcher Ablationsmuster sollen z.B. Staubhorizonte elementanalytisch untersucht werden, wie sie in Abb. 7 im Segment eines Eisbohrkerns aus Grönland zu sehen sind. Durch die nachweisstarke Melntechnik können auch nicht sichtbare Horizonte in Eiskernen durch Schwankungen im Analysignal erkannt werden.

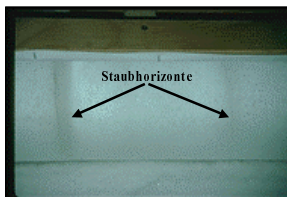


Abb. 7: Eiskernsegment mit Staubhorizonten

3.3 Standardabweichung und Bildungs-raten

Abb. 8 zeigt Intensitäten (Punkte) und Standardabweichungen (Balken) einer eingefrorenen Daily-Performance Lösung. Die erreichten Standardabweichungen liegen bei einer Melzeit von 3 Minuten unter 6 %. Aufgrund des relativ trockenen Probenarsols und dem Fehlen von Aufschlußsäuren sind die Bildungs-raten für doppelt geladene Ionen und Oxide mit 1 bzw. 0,2% sehr niedrig (Cross-Flow-Zerstäuber ca. 3%). Dies ermöglicht die Messung von sonst durch Interferenzen gestörten Massen, wie z.B. ⁵⁶Fe, als Tracer für Mineralstaub.

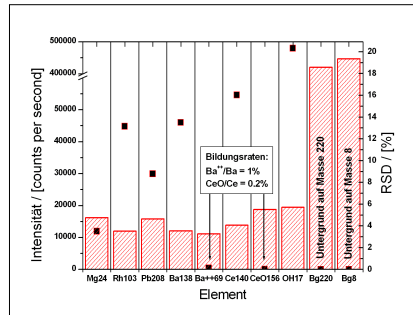


Abb. 8: Intensitäten und Standardabweichung eines 10 ppb Multielement-Isstandards

3.4 Interne Standardisierung

Signalschwankungen entstehen auch durch unterschiedliche Ablation auf der Probenoberfläche (z.B. durch eine unebene Oberfläche) und beim Transport von der Probenkammer ins ICP-MS. Um diese Schwankungen zu minimieren, werden die Analysesignale auf das Signal eines Hauptbestandteils normiert, welches in ähnlichen Konzentrationen im Standard und in der Probe vorhanden ist. Im Falle der Eisproben hat sich das Signal von ¹⁷OH und ¹⁹OH (aus dem Eis) als interner Standard bewährt. In Tab. 1 werden erreichte Standardabweichungen (RSD) für einen Linien-Scan auf einem Eisstandard vor und nach der Normierung dargestellt. Die Signalschwankungen reduzieren sich um ca. 3-5%.

Table 1: Standardabweichungen (%) mit und ohne Normierung auf internen Standard

Interner Standard	C13	Na23	Mg24	Al27	Ca44	Zn64	Rh103	Cd114	Pb208
nein	10,8	16,9	16,8	16,3	8,9	17,4	16,4	17,2	17,1
OH17	7,3	14,0	14,0	13,6	3,4	14,7	13,6	14,7	14,2
OH19	7,7	14,9	14,3	13,8	5,3	15,1	13,5	15,4	14,9

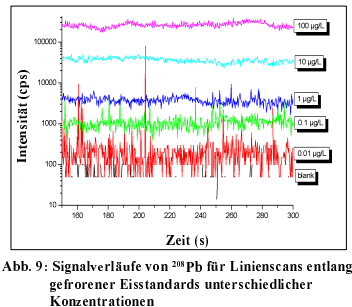


Abb. 9: Signalverläufe von ²⁰⁸Pb für Linien-Scans entlang gefrorener Eisstandards unterschiedlicher Konzentrationen

3.5 Kalibration

In Abb. 9 sind die Signalverläufe für einen Linien-Scan am Beispiel verschiedener Konzentrationen in den oben beschriebenen Eisstandards exemplarisch für das Element Blei dargestellt. Hierbei ist zu sehen, daß sich die Intensitäten für einen 10 ppt Standard noch deutlich vom Untergrundsignal unterscheiden. Auf der Basis dieser Signalverläufe wurde mit den 6 Eisstandards eine Kalibration vorgenommen. Die Kalibrationsgerade unter Einbeziehung aller 6 Punkte ist in Abb. 10 dargestellt.

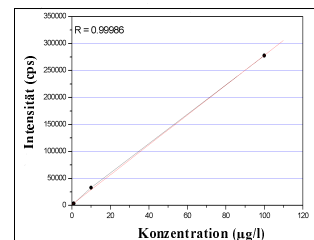


Abb. 10: Kalibrationsgerade für ²⁰⁸Pb im Bereich von 10 ppt bis 100 ppb (n=6)

3.6 Analyse einer realen Probe

In Abb. 11 sind die Signalverläufe von Pb für einen Linien-Scan am Beispiel einer Eisprobe des GRIP-Kerns aus Grönland (Tiefe 1000 m, Alter ca. 8000 Jahre) gezeigt. Deutlich zu erkennen ist das sich wiederholende Muster der Intensitätsverläufe beiderseits des Umkehrpunktes beim Abfahren der Linie. Unter Einbeziehung der oben beschriebenen Kalibration kann ein mittlerer Gehalt von 15-20 ppt ermittelt werden, was recht gut mit Daten aus der Literatur¹ übereinstimmt.

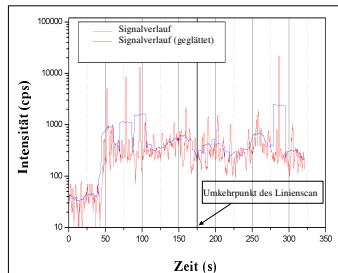


Abb. 11: Signalverlauf von ²⁰⁸Pb in einer 8000 Jahre alten Eiskernprobe aus Grönland (GRIP-Kern 1000 m)

4.) Zusammenfassung und Ausblick

Die ersten Versuche zur Elementanalyse von Eis mittels Laserablations-ICP-MS zeigen, daß bei den hergestellten Multielementstandards hohe Zählraten und stabile Signale erreicht werden können. Die erreichten Zählraten sind gegenüber der Lösung zwar um den Faktor 3 geringer, dafür wird aber direkt aus dem Feststoff gemessen. Durch weitere Optimierung des LA-ICP-MS Systems auf die Eisproben soll eine weitere Empfindlichkeitsteigerung erreicht werden. Beim Gefrierprozess der Eisstandards kann es zu Inhomogenitäten und damit zu Signalschwankungen kommen. Es soll versucht werden, homogen verteilte Standards durch Schockgefrieren bei -210°C (N₂, fest) herzustellen. Zukünftige Untersuchungen mit einem Kryoelektronenmikroskop sollen zeigen, ob schockgefrorene Standards amorph und damit homogen eingefroren sind. Ferner sollen Staubpartikel in einer Eisprobe aus einem Eisbohrkern und Laser-Einschubkrater auf der Eisoberfläche eines Eisstandards mit der Kryoelektronenmikroskopie untersucht werden. Die Anwendbarkeit auf biologische Proben (z.B. tiefgefrorene Dünnschnitte) soll untersucht werden.