

HVG-Mitteilung Nr. 2114

Glasanalyse mittels laserinduzierter Plasmaspektroskopie – Geräteanforderungen und Applikationen

K. Löbe, H. Lucht, K. Zipperer, LLA Instruments, Berlin-Adlershof

Vortrag im Fachausschuss III der DGG am 15. März 2006 in Limburg

1. Einleitung

Zur Sicherung der Qualität im Fertigungsprozess sind in zunehmendem Maße Messverfahren gefragt, die eine zuverlässige Analyse der Materialzusammensetzung ermöglichen. Die klassischen Laboranalytikverfahren zur Elementanalyse, wie die Flammen- bzw. Graphitrohren-Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder die Atomemissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Hochfrequenzplasma (ICP-AES), erfordern einen sehr hohen präparativen Aufwand und sind deshalb für eine echte online Analytik ungeeignet. Wegen der Isolatoreigenschaften von Gläsern und damit verbundenen Ladungseffekten können vergleichbare Messmethoden wie die Funkenspektroskopie in der Stahlanalytik nicht verwendet werden. Beim Einsatz der Röntgenfluoreszenzmethode (RFA) ist dagegen keine zuverlässige quantitative Analyse der wichtigen leichteren Elemente wie Bor oder Lithium gegeben.

Für die Entwicklung entsprechender Prozessmesstechniken bzw. in-situ Analyseverfahren ist die Lasertechnik besonders geeignet. Diese bietet sich speziell für die Glasanalytik an, da für eine prozessnahe Qualitätssicherung kaum alternative Messmethoden zur Verfügung stehen.

Erste Experimente zur Erzeugung von Lasermikroplasma für die Spektralanalyse gehen auf das Jahr 1962 zurück [1]. In der Folgezeit beschäftigten sich zahlreiche Forschungsgruppen mit grundlegenden physikalischen Untersuchungen zur Technik der Plasmaerzeugung und zur Plasmadiagnostik. Die Weiterentwicklung der Messmethode war dabei hauptsächlich von Fortschritten in der Entwicklung leistungsfähiger Lasersysteme sowie dem Stand der Detektortechnik abhängig [2..5]. Anfang der 90er Jahre standen leistungsfähige, kompakte Laser mit hoher Impulsstabilität sowie geeignete CCD-Flächensensoren zur Verfügung, deren Einsatz einen Durchbruch in der Entwicklung kommerzieller Messsysteme mit echter simultaner Multielementanalyse im Sekundentakt verheißt. Für die immer dringendere Nachfrage nach leistungsfähiger Prozessanalytik bot nun die Laserplasmaanalyse einen neuen Ansatz [6..9].

Bei der Laserplasmaanalyse (LIBS) werden laserinduzierte Mikroplasma spektralanalytisch vermessen. Ein auf die Probenoberfläche fokussierter Laserstrahl verdampft geringste Materialmengen bei gleichzeitiger Anregung einer Plasmaentladung. Die Auswertung der emittierten element-spezifischen Linienstrahlung ermöglicht eine direkte Analyse der atomaren Zusammensetzung von Stoffen. Die Verwendung eines Lasers zur Probenverdampfung und Anregung gestattet eine direkte Bestimmung der chemischen Zusammensetzung beliebiger Materialien ohne zeitaufwendigen Probenaufschluss.

2. Geräteaufbau und Analysemöglichkeiten

Der prinzipielle Aufbau eines Laserplasmaanalysators besteht aus 4 Komponenten - dem Laser-system, der Messoptik, der optischen Analysatoreinheit sowie dem elektronischen Steuerungs- und Auswertungsblock. Die Messoptik fokussiert die vom Laser ausgesendeten Lichtimpulse auf die Probe und sammelt die emittierte Plasmastrahlung, welche über eine Lichtleitfaser der Analysatoreinheit zugeführt wird. In der aus Spektrograph und Sensorsystem (ICCD-Kamera) bestehenden Einheit wird die Plasmastrahlung spektral zerlegt und auf die optisch aktive Fläche des Detektors abgebildet. Das Steuerungssystem regelt die Verzögerungs- und Belichtungszeit des intensivierten Kamerasystems zeitlich versetzt zum plasmaerzeugenden Laserimpuls. Datenauswertung und Steuerung des Messablaufes erfolgen über einen im System integrierten PC. Da es sich um ein rein optisches Messverfahren handelt, ist auch eine berührungslose Analyse gefährlicher oder schwer zugänglicher Proben aus größerer Distanz möglich.

Die LLA Instruments GmbH hat ein auf dieser Methode basierendes modulares Messsystem (LIPAN 3002) entwickelt, welches zur automatischen Materialanalyse eingesetzt und in beliebige industrielle Anlagen integriert werden kann. Herzstück des Systems ist ein speziell für die Plasmaspektroskopie entwickelter Echelle-Spektrograph [10]. Die Echelleoptik erzeugt ein zweidimensionales Bild von Spektralordnungen, die in der Austrittsspaltenebene übereinander „gestapelt“ erscheinen. Durch die Verwendung eines großflächigen CCD-Sensorarrays, welches wie eine Art elektronische Photoplatte arbeitet, wird die für eine echte Multielementanalytik erforderliche gleichzeitige Erfassung eines größeren Wellenlängenbereiches (200 bis 780 nm) mit einem Auflösungsvermögen im pm-Bereich gewährleistet. Der durch die Verteilung der Spektren auf ein Bild erreichte extrem hohe Informationsgehalt erlaubt die gleichzeitige Messung aller für die Analyse relevanten Spektrallinien und damit die parallele Bestimmung nahezu aller chemischen Elemente. Die unmittelbare Erfassung der Elementzusammensetzung beliebiger Proben wird in einem Messschritt möglich. Für eine qualitative Multielementanalyse ist keine Systemkalibrierung erforderlich. Haupt- und Spurenelemente können gleichzeitig erfasst werden. Halbquantitative Analysen zur Überwachung von Konzentrationsverhältnissen und Schwellwerten sind durch den Vergleich von Spektrallinienverhältnissen sehr einfach realisierbar.

Die LIBS-Messtechnik besitzt ein hohes analytisches Potential, ihre Anwendbarkeit ist aber wegen der sinkenden Analysegenauigkeit bei starker Variation der Hauptkomponenten (typischer Messfehler 5 -10%) gegenwärtig beschränkt. Veränderungen in der Absorption, der thermischen Leitfähigkeit bzw. des Reflexionsgrades als Folge einer stark schwankenden Materialzusammensetzung führen zu einer schlechteren Reproduzierbarkeit der Materialverdampfung bzw. Plasmaformation und erschweren damit die Analyse. Die meisten der gegenwärtigen LIBS-Anwendungen beschränken sich deshalb auf die Bestimmung verschiedener Spurenelemente in einer nahezu konstanten Grundmatrix bzw. auf eine einfache Verwechslungsprüfung [z.B. 11..14].

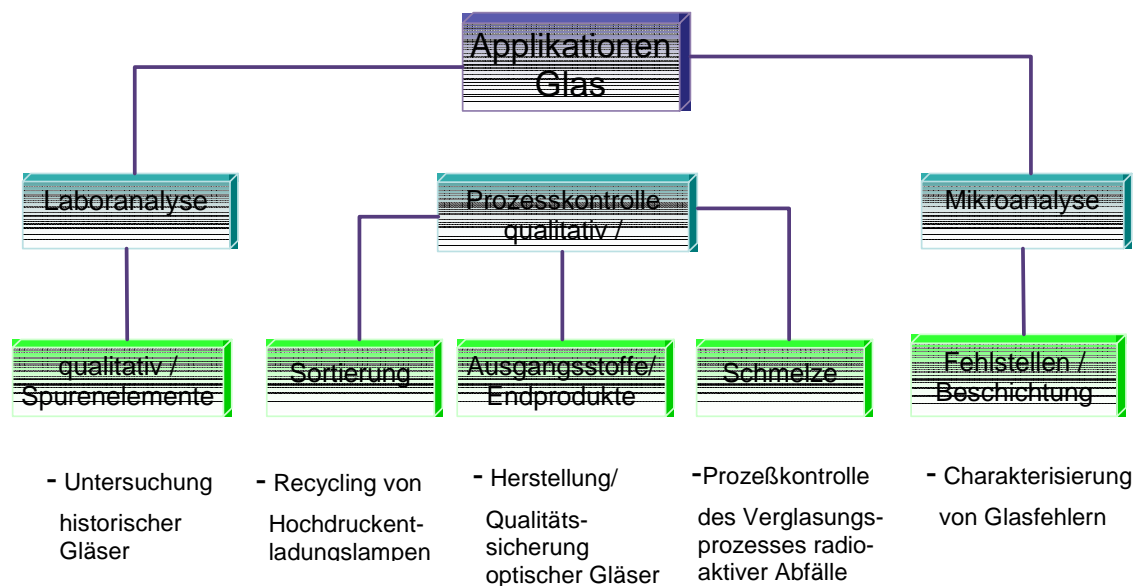


Bild 1: Anwendungsmöglichkeiten der LIBS bei der Glasproduktion.

Zur Zeit existiert keine allgemein anerkannte LIBS-Kalibrationsmethode zur quantitativen Bestimmung von Haupt- und Spurenelementen in einer stark veränderlichen Probenmatrix. Die Optimierung der Anregungsbedingungen, Matrix angepasste Probenstandards, verbesserte mathematische Analysealgorithmen sowie eine Überwachung der Plasmatemperatur und der Laserstabilität ermöglichen eine Erhöhung der Messgenauigkeit um den Faktor 2 bis 5. Die elementspezifischen Nachweisgrenzen liegen im Bereich von einigen ppm. Diese können bei Verwendung der Doppelpulstechnik teilweise deutlich verbessert werden. Das Verständnis für die dabei ablaufenden physikalischen Vorgänge ist allerdings noch gering.

3. Applikationen

In der Laboranalytik werden LIBS-Messsysteme zunehmend zur Bearbeitung von Fragestellungen eingesetzt, die in der Regel mit ICP-AES Geräten durchgeführt werden (Bild 1). Da ein chemischer Aufschluss der Proben mit dem neuen Verfahren nicht mehr notwendig ist, wird eine nahezu zerstörungsfreie Elementanalytik möglich. So können nun beispielsweise auch antike Gläser zur Bestimmung leichterer Elemente wie Lithium, Beryllium und Bor untersucht werden [15].

Es liegen zahlreiche Studien über die Bestimmung der Glas-Hauptbestandteile bis hin zu Metalloxid-Verunreinigungen im Konzentrationsbereich von wenigen ppm vor. Eine völlig neue Anwendungsmöglichkeit bietet die LIBS-Technik bei der Mikroanalyse von Glasfehlern. Die leichte Erkennbarkeit kleinster Inhomogenitäten durch das menschliche Auge stellt hohe Anforderung an die Glasherstellung. Treten im Produktionsprozess Punktdefekte oder Schlieren auf, so ist eine rasche Klärung der Fehlerursache notwendig.

Durch die Kopplung der Laserquelle mit einem Mikroskop ist eine nahezu punktförmige Materialverdampfung möglich, was eine orts aufgelöste Elementanalyse zur Charakterisierung lokaler Inhomogenitäten gestattet. Bereits eine einfache halbquantitative Analyse zwischen dem Basismaterial und dem Defektbereich erlaubt in der

Regel Rückschlüsse auf die Ursache des Glasfehlers. In den letzten Jahren wurden mehrere experimentelle Untersuchungen zum Einsatz der LIBS-Technik als alternatives Verfahren in der Mikroanalyse veröffentlicht [16..18].

Eine Schlüsselrolle spielt die Laserplasmaanalyse bei der Entwicklung von online Verfahren zur Materialcharakterisierung. Erste Pilotanlagen zur Prozessüberwachung in Recyclinganlagen, zur Eingangskontrolle von Glasrohstoffen oder direkten Messung in der Schmelze existieren bereits. Seit Ende der 90-iger Jahre wird die Messtechnik zur Sortierung von technischen Gläsern (Hochdrucklampen- und Bildröhren-gläser) in Recyclinganlagen eingesetzt. Das Verfahren ermöglicht die Erzielung reiner Glasfraktionen zur Wiederverwertung hochwertiger Spezialgläser.

Die erste kommerzielle Installation zur Kontrolle von Glaszuschlagsstoffen wird aus dem Jahre 2004 durch ein amerikanisches Unternehmen berichtet. Die automatische Überwachung der Glasrohstoffe führte zu einer nachweisbaren Verbesserung der Glasqualität sowie einer deutlichen Kosten- und Energiereduzierung. Ferner zeigte sich, dass die Eingangskontrolle einzelner Rohstoffe sinnvoller als die Analyse des fertigen Gemisches ist.

Zur online Kontrolle der Glasbestandteile in der Schmelze existieren vorerst nur Pilotanlagen im Versuchsstadium. Diese Systeme sollen unter anderem zur Überwachung des Verglasungsprozesses von schadstoffhaltigen Abfällen eingesetzt werden [19, 20].

4. Ausblick

Die Laserplasmaanalyse stellt eine Alternative zur Realisierung einer echten online Glasanalytik im industriellen Bereich dar. Eine Überwachung von Konzentrationsverhältnissen, Schwellwerten oder die quantitative Analyse bei genau charakterisierter Matrix bzw. vorhandenem Kalibrierprobensatz ist möglich. Die quantitativen Analyseergebnisse zeigen allerdings, dass noch weitere Anstrengungen zur methodischen Entwicklung des Messverfahrens im Vergleich zu konventionellen Labormethoden zu leisten sind. Das analytische Potential der Messmethode ist jedoch noch nicht ausgereizt. Verbesserungen in der Messtechnik, insbesondere der Sensorik sowie der Lasersysteme, lassen weitere Fortschritte erwarten. Generell gilt, dass der Einsatz der LIBS-Technik immer dann sinnvoll ist, wenn zugunsten einer hohen Messgeschwindigkeit Abstriche in der Analysegenauigkeit akzeptiert werden können.

5. Literatur

- [1] Brech, F.; Cross, L.: Optical microemission stimulated by a ruby maser – Applied Spectroscopy, 16 (1962), S. 59.
- [2] Moenke, H.; Moenke, L.: Einführung in die Laser-Mikro-Emissionsspektroskopie - Akadem. Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig (1968).
- [3] Laqua, K.: Analytical spectroscopy using laser atomizers - Chemical Analysis (J.D. Winefordner, ed.), John Wiley & Sons, New York, 50 (1979), S. 47 ff.

- [4] Piepmeier, E.H.: Analytical applications of lasers - Chemical Analysis (J.D. Winefordner, ed.), John Wiley & Sons, New York, 87 (1986), S. 627 ff.
- [5] Moenke-Blankenburg, L.: Laser microanalysis - Chemical Analysis (J.D. Winefordner, ed.), John Wiley & Sons, New York, 105 (1989), S. 36 ff.
- [6] Hahn, D.W.; Flower, W.L.; Henecken, K.R.: Discrete particle detection and metal emissions monitoring using laser-induced breakdown spectroscopy - Appl. Spectrosc., 51 (1997), S. 1836 ff.
- [7] Detalle, V.; Héon, R.; Sabsabi, M.; St-Onge, L.: An evaluation of a commercial Echelle spectrometer with intensified charge-coupled device detector for materials analysis by laser-induced plasma spectroscopy - Spectrochimica Acta, Part B 56 (2001), S. 1011 ff..
- [8] Fichet, P.; Mauchien, P.; Wagner, J.-F.; Moulin, C.: Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy - Analytica Chimica Acta, 429 (2001), S. 269 ff.
- [9] Panne, U.; Neuhauser, R.E.; Haisch, C.; Fink, H.; Niessner, R.: Remote analysis of a mineral melt by laser-induced plasma spectroscopy - Applied Spectroscopy 56 (2002), S. 375 ff.
- [10] Florek, S.; Becker-Ross, H.; Florek, T.: Adaptation of an echelle spectrograph to a large CCD detector - Fresenius J. Anal. Chem., 355 (1996), S. 269 ff.
- [11] Fichet, P.; Mauchien, P.; Moulin, C.: Determination of Impurities in Uranium and Plutonium Dioxides by Laser-Induced Breakdown spectroscopy - Applied Spectroscopy, 53 (1999), S. 1111 ff.
- [12] Goode, S. G.; Morgan, S. L.; Hoskins, R.; Oxsher, A.: Identifying alloys by laser-induced breakdown spectroscopy with a time-resolved high resolution echelle spectrometer – J. Anal. At. Spectrom., 15 (2000), S. 1133 ff.
- [13] Bassiotis, I.; Diamantopoulou, A.; Giannoudakos, A.; Roubani-Kalantzopoulou, F.; Kompitsas, M.: Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy - Spectrochimica Acta, Part B 56 (2001), S. 671 ff.
- [14] Uhl, A.; Löbe, K.; Kreuchwig, L.: Fast analysis of wood preservers using laser induced breakdown spectroscopy – Spectrochimica Acta, Part B 56 (2001), S. 795 ff.
- [15] Müller, K.; Stege, H.: Evaluation of the analytical potential of laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) for the analysis of historical glasses - Archaeometry, 45 (2003), S. 421 ff.
- [16] Gornushkin, I.B.; Smith, B.W.; Nasajpour, H.; Winefordner, J.D.: Identification of solid materials by correlation analysis using a microscopic laser-induced plasma spectrometer – Anal. Chem., 71 (1999), S. 5157 ff.
- [17] Menut, D.; Fichet, P.; Laccour, J.-L.; Rivoallan, A.; Mauchien, P.: Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for

performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples - *Applied Optics*, 42, No. 30 (2003), S. 6063 ff.

- [18] Löbe, K.; Uhl, A.; Lucht, H.: Microanalysis of tool steel and glass with laser-induced break-down spectroscopy - *Applied Optics*, 42, No. 30 (2003), S. 6166 ff.
- [19] Panne, U.; Clara, M.; Haisch, C.; Niessner, R.: Analysis of glass and glass melts during the vitrification of fly and bottom ashes Part II. Process analysis - *Spectrochimica Acta, Part B* 53 (1998), S. 1969 ff.
- [20] Jong-II, Yun: Entwicklung einer Laser-induzierten Breakdown-Spektroskopie zur Charakterisierung von Glasschmelzen - Dissertation, RWTH Aachen u. FZ Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung (2001).