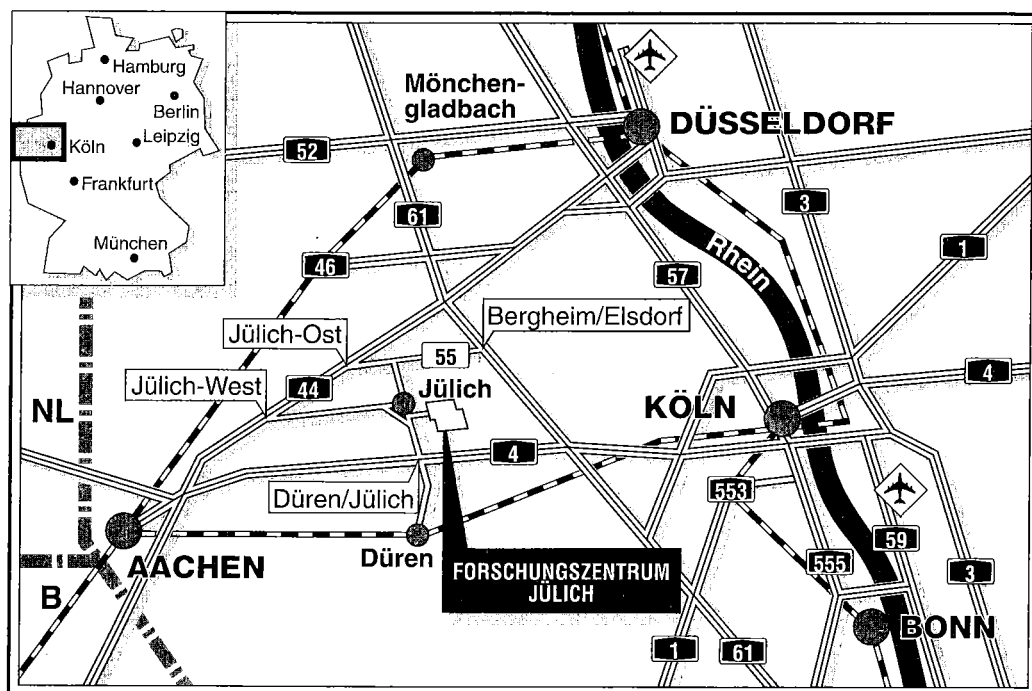


Zentralabteilung für Chemische Analysen

**Entwicklung und Anwendung
massenspektrometrischer Methoden zur
Spuren-, Ultrapuren-, Isotopen- und
Oberflächenanalytik für Forschungsaufgaben
des Forschungszentrums Jülich**

herausgegeben von J. S. Becker und H.-J. Dietze



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3272

ISSN 0944-2952

Zentralabteilung für Chemische Analysen Jül-3272

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

**Entwicklung und Anwendung
massenspektrometrischer Methoden zur
Spuren-, Ultraspurenen-, Isotopen- und
Oberflächenanalytik für Forschungsaufgaben
des Forschungszentrums Jülich**

herausgegeben von J. S. Becker und H.-J. Dietze

Inhaltsverzeichnis

Vorwort

Massenspektrometrische Verfahren zur Spuren-, Isotopen- und Oberflächenanalyse an Festkörpern in der ZCH <i>H.-J. Dietze, J.S. Becker</i>	1
Anwendung massenspektrometrischer Methoden für analytische Aufgabenstellungen in den Werkstoffwissenschaften <i>H.-J. Dietze, J.S. Becker, U. Breuer, H. Holzbrecher, R. Jäger, A.I. Saprykin, J. Westheide, W. Quadakkers</i>	18
Analysis of GaAs using a Combined rf Glow Discharge and Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometer <i>J.S. Becker, A.I. Saprykin, H.-J. Dietze</i>	36
Anwendung der rf GDMS zur Spurenelementanalytik an nichtleitenden keramischen Schichten <i>R. Jäger, J.S. Becker, H.-J. Dietze, J. Westheide, J.A.C. Broekaert</i>	51
Development of an rf GDMS technique for depth profiling analysis of thick Ni- and Co-doped oxide layers on Cr-based alloys of the interconnector of a solid oxide fuel cell <i>A.I. Saprykin, J.S. Becker, U. v. d. Crone, H.-J. Dietze</i>	68
Analyse von keramischen Schichten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle mittels LA-ICP-MS <i>J. Westheide, J.S. Becker, R. Wilkenhöner, W. Malléner, R. Jäger, H.-J. Dietze, J.A.C. Broekaert</i>	77
MCs ⁺ -SIMS-Studies Concerning the Effect of Y-Surface Modification on the Oxidation Behaviour of Cr-Based ODS Alloys <i>W.J. Quadakkers, U. Breuer, A.K. Tyagi, A. Gil, M.F. Stroosnijder, J.S. Becker, M. Hänsel</i>	97
Tiefenprofilanalytik an a-Si-Solarzellen mittels SNMS und SIMS <i>M. Gastel, U. Breuer, H. Holzbrecher, J.S. Becker, H.-J. Dietze, H. Wagner</i>	113
Quantitative SIMS-Analytik an Erbium-dotierten Bauelementen der integrierten Optik <i>Ch. Buchal, H. Holzbrecher, U. Breuer, L. Beckers, M. Gastel, J.S. Becker, H.-J. Dietze</i>	125
Verwendung der SIMS in der Prozeßentwicklung hochohmiger InP-Pufferschichten mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie <i>H. Hardtdegen, M. Hollfelder, U. Breuer, H. Holzbrecher</i>	135
Application of Mass and γ -Ray Spectrometry for the Nuclide Analysis of an Irradiated Tantalum Target of a Spallation Neutron Source <i>J.S. Becker, G. Küppers, F. Carsughi, W. Kerl, H. Schaal, H. Ullmaier, H.-J. Dietze</i>	143

Ultraspuren- und Isotopenanalytik des Urans mittels Sektorfeld-ICP-Massenspektrometrie	160
<i>W. Kerl, J.S. Becker, H.-J. Dietze, W. Dannecker</i>	
Bestimmung von langlebigen Radionukliden mittels Sektorfeld-ICP-Massenspektrometrie	176
<i>W. Kerl, J.S. Becker, H.-J. Dietze, W. Dannecker</i>	
Lithium-Analytik mittels ICP-MS im Zusammenhang mit Untersuchungen zum Transport von Lithium im Grundwasser	195
<i>K. Hoppstock, H. Vereecken, J.S. Becker, H.-J. Dietze</i>	
Analytik an Abwasserproben aus dem Chemie-Kanal des Forschungszentrums Jülich	215
<i>U.D. Seeling, K. Dellmann, J.S. Becker, H.-J. Dietze</i>	

Vorwort

Mit den vorliegenden Ergebnisberichten soll die enge wissenschaftliche Zusammenarbeit der Zentralabteilung für Chemische Analysen mit den Instituten des Forschungszentrums Jülich auf dem Gebiet der massenspektrometrischen Analysenmethoden demonstriert werden.

Damit wird eine jahrzehntewährende Tradition der Anwendung der Massenspektrometrie zur Lösung der vielfältigen Analysenprobleme eines Forschungszentrums fortgesetzt. Die Anwendung der Massenspektrometrie im Forschungszentrum Jülich reicht bis in die 60er Jahre zurück, als mit dem Aufbau einer leistungsfähigen Massenspektrometrie für Isotopenverhältnisbestimmungen an Gasen zur Präzisionsanalyse, z. B. an Sauerstoff und Stickstoff, sowie an Feststoffen mittels Thermionen-Massenspektrometrie, z. B. für die Kernbrennstoffanalytik; zur Spurenanalyse an Festkörpern, die mit der Funkenionenquellen-Massenspektrometrie betrieben wurde; zur organischen Strukturanalyse und zur Oberflächenanalyse an Festkörpern mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie begonnen wurde. In den folgenden Jahren waren die massenspektrometrischen Analysenmethoden wichtige Methoden zur Erfüllung der Aufgaben der Zentralabteilung für Chemische Analysen im Rahmen des Analysenauftragsdienstes für die Institute der KFA.

Mitbeeinflusst durch die allgemeine Entwicklung in der analytischen Chemie nahm die Bedeutung der Massenspektrometrie Ende der achtziger Jahre in der ZCH zunehmend ab, so daß nur noch zwei massenspektrometrische Analysenverfahren (SIMS und SSMS) betrieben wurden.

Seit 1991 wurde deshalb der Ausbau der massenspektrometrischen Analysenverfahren wieder zügig vorangetrieben, da die Bedeutung der Massenspektrometrie für die analytische Chemie, aufgrund ihrer beachtlichen Leistungssteigerung, enorm zugenommen hatte; mit dem Ergebnis, daß das Forschungszentrum Jülich heute über eines der leistungsfähigsten Laboratorien für Massenspektrometrie zur Spuren- und Ultraspuranalyse sowie zur Oberflächenanalytik an anorganischen Probenmaterialien in Deutschland verfügt. Ein begrenzter Teil aus dem Aufgaben- und Leistungsspektrum der Massenspektrometrie der ZCH, nämlich nur der Teil, der die Ergebnisse der Zusammenarbeit innerhalb des Forschungszentrums darstellt, wird in diesem Bericht vorgelegt.

Massenspektrometrische Verfahren zur Spuren-, Isotopen- und Oberflächenanalyse an Festkörpern in der ZCH

H.-J. Dietze und J.S. Becker

Zentralabteilung für Chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich

1. Einleitung

Die Massenspektrometrie konnte im Verlaufe ihrer fast einhundertjährigen Entwicklung nicht nur zur Gewinnung wichtiger Erkenntnisse über den Aufbau der Atomkerne, die Isotopie der Elemente und der exakten Isotopenmassen beitragen, sondern sie hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer auf allen Gebieten der Analytik einsetzbaren Methode entwickelt. So ist die Massenspektrometrie heute auch ein universelles und empfindliches Analysenverfahren für die Spuren- und Ultrapurenanalyse und die Oberflächenanalyse von Festkörpern.

Das Prinzip der Massenspektrometrie besteht darin, in einer Ionenquelle Probenmaterial zu verdampfen und aus den atomaren und molekularen Bestandteilen Ionen zu erzeugen, diese in ein massenspektrometrisches Ionentrennsystem zu beschleunigen, in welchem sie nach ihrem Masse- zu Ladungsverhältnis, im Falle doppelfokussierender Trennsysteme auch noch nach ihrem Energie- zu Ladungsverhältnis getrennt werden. Die separierten Ionenströme werden anschließend mit einem Ionendetektor registriert. Alle genannten Vorgänge erfolgen im Hoch- bzw. im Ultrahochvakuum.

Eine Einteilung der verschiedenen massenspektrometrischen Methoden kann nach der angewandten Verdampfungs- und Ionisierungsmethode erfolgen (siehe Abb. 1), da eine massenspektrometrische Methode in erster Linie durch die Wahl der Verdampfungs- und Ionisierungsmethode bestimmt wird. Zur massenspektrometrischen Analyse von kompakten Festkörpern, Pulverproben und wäßrigen Lösungen stehen eine Reihe von Ionisierungsmethoden zur Verfügung, die sich in der Art der Verdampfung und Atomisierung des Probenmaterials (thermische Verdampfung, Laserablation, Verdampfung in Plasmen, Verdampfung und Atomisierung durch Elektronen- bzw. Ionenbeschuss u.a.) und der Ionisierung der Atome bzw. der Moleküle (Elektronenstoß-Ionisierung, Multiphotonen-Ionisation, Ionisierung während des Sputterprozesses u.a.) unterscheiden.

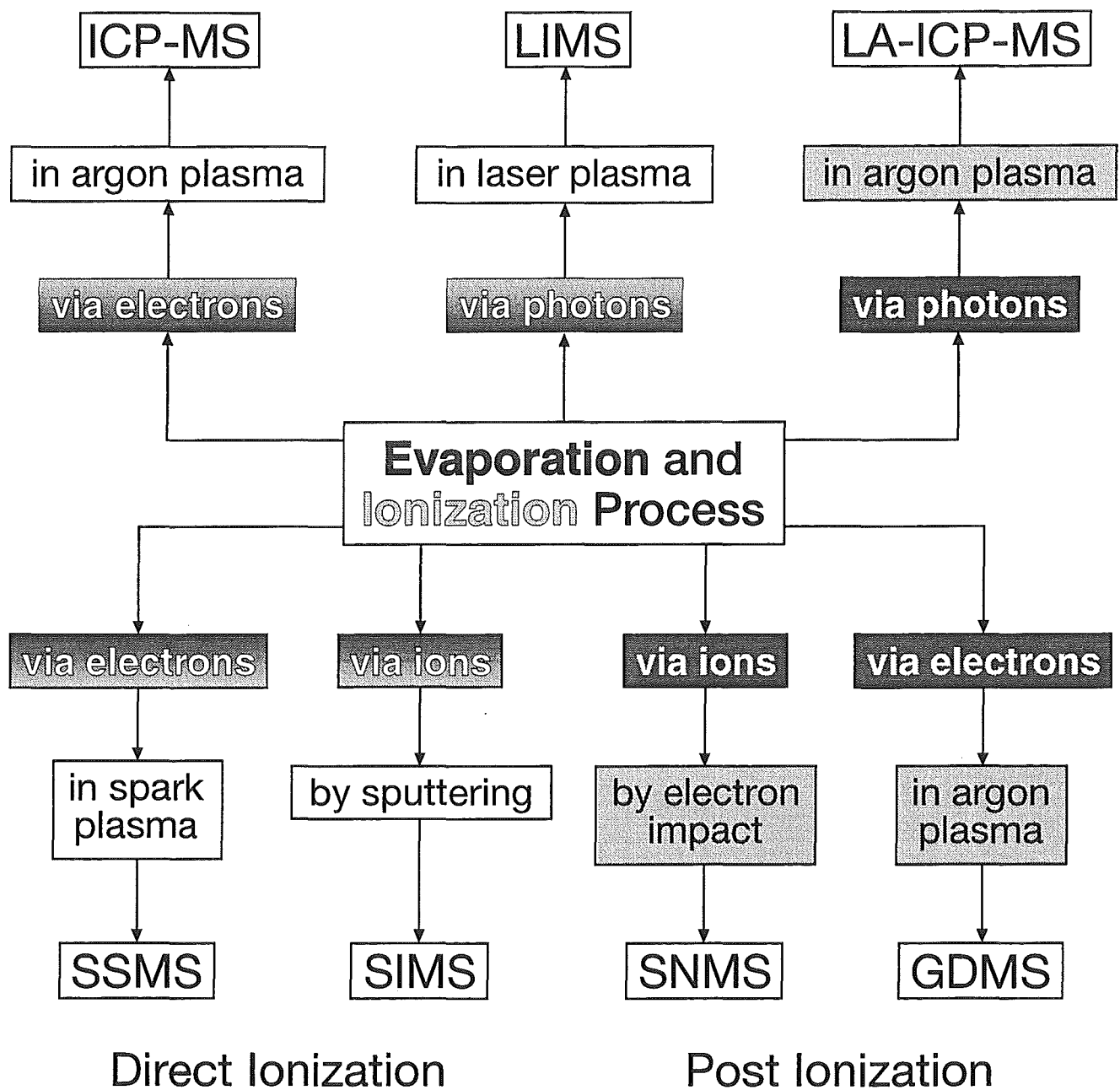


Abb. 1: Einteilung massenspektrometrischer Methoden

GDMS	- Glow Discharge Mass Spectrometry
SSMS	- Spark Source Mass Spectrometry
LIMS	- Laser Ionization Mass Spectrometry
SNMS	- Sputtered Neutral Mass Spectrometry
SIMS	- Secondary Ion Mass Spectrometry
LA-ICP-MS	- Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ICP-MS	- Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry

Die angewandte Ionisierungsmethode bestimmt wiederum das einzusetzende Ionentrennsystem; im wesentlichen bedingt durch die Eigenschaften der gebildeten Ionen, z.B. deren Anfangsenergieverteilung oder die Bildung von Molekül- und Clusterionen mit großer Intensität. Zur Ionentrennung werden sowohl statische (klassische) Feldkombinationen von elektrischen und magnetischen Sektorfeldern (z.B. Mattauch-Herzog- oder Nier-Johnson-Geometrie) als auch dynamische Ionentrennsysteme [z.B. Quadrupol-MS oder Time-of-Flight (TOF)-MS] eingesetzt.

Der Ionennachweis kann elektrisch (z.B. SEV, Channel Plates, Channeltron, Faraday-Auffänger) oder photographisch - mittels ionenempfindlicher Photoplatten erfolgen.

In der Festkörperanalytik gibt man den Analysenmethoden den Vorzug, die eine direkte Analyse am Probenmaterial - ohne chemische Probenvorbereitung - erlauben (z.B. SSMS, GDMS, LIMS, SIMS, SNMS) aber auch Analysenmethoden wie die ICP-MS werden nicht nur für die Analyse von wässrigen Lösungen, sondern trotz einer aufwendigen chemischen Probenvorbereitung in zunehmendem Maße zur Festkörperanalyse eingesetzt. In Tabelle 1 sind die wichtigsten festkörperanalytischen, massenspektrometrischen Methoden, die in der ZCH angewandt werden, aufgeführt.

Bei den massenspektrometrischen Verfahren zur Oberflächenanalyse unterscheidet man Verfahren mit direkter Ionisation (z.B. SIMS, LIMS) oder Verfahren mit "Postionisation" (z.B. SNMS, GDMS, LA-ICP-MS). Bei den "Postionisationsmethoden" werden die Prozesse der Verdampfung und Atomisierung bzw. Zerstäubung des Probenmaterials von den Prozessen der Ionisation der atomaren Spezies zeitlich und räumlich voneinander getrennt und man hat im allgemeinen weniger Probleme mit der Quantifizierung der Analysenergebnisse von Festkörperproben.

2. Festkörpermassenspektrometrische Verfahren

2.1. Funkenquellen-Massenspektrometrie (Spark Source Mass Spectrometry - SSMS)

Die Funkenquellen-Massenspektrometrie gehört zu den ältesten festkörpermassenspektrometrischen Methoden. Die Vorteile der Funkenquellen-Massenspektrometrie sind vor allem durch eine empfindliche Multielement-Spurenanalyse an Festkörperproben gegeben. Deshalb wird diese Methode heute noch für die Spuren- und Ultraspurenanalyse hochreiner Metalle und Halbleiter aber auch von nichtleitenden Probenmaterialien eingesetzt. Es sind jedoch nur noch

Tabelle 1: Vergleich der massenspektrometrischen Analysentechniken in der ZCH

massen- spektrom. Methode	Nachweis- grenze [µg/g]	Tiefenauflösungsvermögen / laterales Auflösungs- vermögen	RSC's	RSD	Stärken	Grenzen der Methode
SSMS	0.001 - 0.1	> 0.1 µm / > 25 µm	0.3 - 3	± 25 %	hohe Empfindlichkeit	elektrisch leitende Proben erforderlich
dc GDMS	0.001 - 0.1	> 10 nm / -	0.2 - 5	± 10%	hohe Empfindlichkeit, hohe Präzision	Analyse auf elektrisch leitende Proben beschränkt
rf GDMS	0.01 - 0.1	> 10 nm / -	0.2 - 5	± 10 %	Analyse von Isolatoren	experimentell schwer beherrschbar
LIMS	0.001 - 0.1	> 1 µm / >10 µm	0.3 - 3	± 10 - 20 %	keine Aufladungseffekte, hohe Empfindlichkeit	laterales und Tiefen- auflösungsvermögen
LA-ICP-MS	0.005 - 0.5	> 1 µm / > 10 µm		± 10 - 20 %	keine Aufladungseffekte	Interferenzen, laterales und Tiefenauflösungsvermögen
SIMS	0.001 - 1000	> 5 nm / sub µm	10 ³ - 10 ⁶	± 30 - 40 %	exzellente Nachweisgrenzen bei der Tiefenprofilanalytik gute Elementverteilungsbilder	große Variation der Elementempfindlichkeiten, Matrixeffekte
SNMS	1 - 100	> 3 nm / µm	0.3 - 3	± 20%	hohes Tiefenauflösungs- vermögen, gute Quantifizierbarkeit	relativ geringe Empfindlichkeit
ICP-MS	0.02 - 0,1 ¹⁾ 10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁶	-	0.1 - 2	± 5 - 10 %	einfache Kalibration	teilweise aufwendige Probenvorbereitung

RSC's - Relative Sensitivity Coefficients, RSD - Relative Standard Deviation (unter Verwendung von Standardreferenzmaterialien)¹⁾ in Festkörperproben

wenige Massenspektrometer dieses Typs in Betrieb. Dies ist vor allem auf die hohen Anschaffungskosten der Geräte, der erforderlichen Ultrahochvakuumtechnik und den photographischen Ionennachweis zurückzuführen, obwohl die Massenspektren einer Funkenionenquelle im Vergleich mit den linienreichen Spektren der Atomspektrometrie einfach und leicht auszuwerten sind.

Über Entwicklungen und Anwendungen der SSMS berichten Dietze /1/, Bacon und Ure /2/ und Gijbels /3/.

Bei der Funkenquellen-Massenspektrometrie von Festkörperproben wird meist eine Hochfrequenz-Funkenentladung genutzt. Zwischen zwei stiftförmigen Probenelektroden 2 mm x 2 mm x 10 mm wird eine hochfrequente Wechselspannung von 10^4 - 10^5 V zur Erzeugung des Funkenplasmas angelegt. An mikrofeinen Spitzen (Whiskers) auf der Elektrodenoberfläche (Kathode) werden durch Feldemission Elektronen emittiert, die unter Einfluß der angelegten Spannung zur Anode beschleunigt werden und Probenmaterial durch Aufheizung der Elektrode verdampfen /1/. Die verdampften Probenmoleküle und -atome werden darauf im HF-Funkenplasma durch Elektronenstoßprozesse ionisiert (siehe Abb. 2).

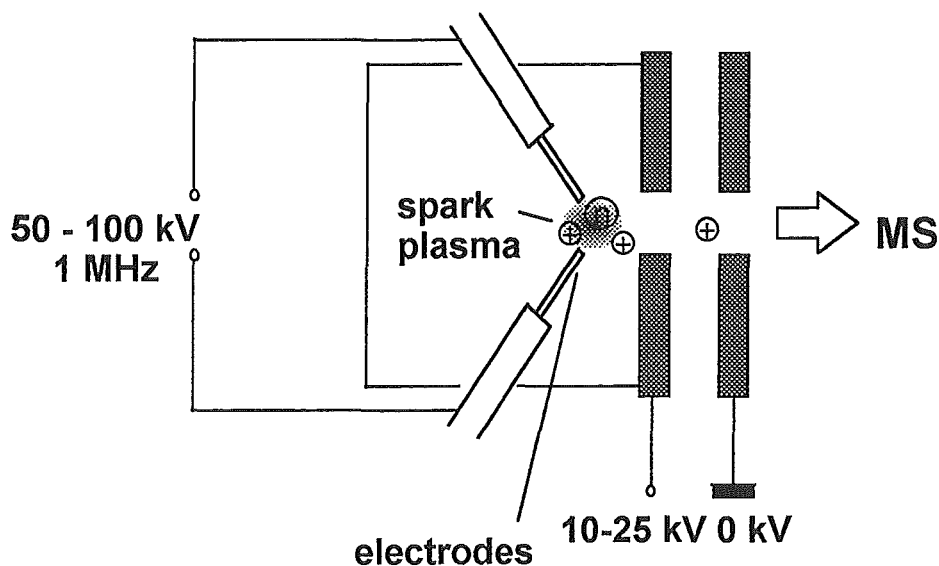


Abb. 2: Schema einer HF-Funkenionenquelle

Die in der Ionenquelle gebildeten positiv geladenen Ionen werden mit einer Ziehspannung zwischen 15 bis 20 kV in das doppelfokussierende Mattauch-Herzog-Massenspektrometer - einer speziellen Kombination von elektrischem und magnetischem Sektorfeld - beschleunigt, in dem die Trennung der Ionenstrahlen nach unterschiedlichen Energie- zu Ladungsverhältnissen und

Masse- zu Ladungsverhältnissen erfolgt. Da bei dieser Art der Doppelfokussierung alle Ionenstrahlen unterschiedlicher Masse auf einer geraden Bildkurve fokussiert werden, läßt sich die Photoplatte vorteilhaft für die Registrierung der Ionen einsetzen.

Die SSMS wird erfolgreich zur Multielementanalytik (Übersichts-, Bulk- und Spurenanalytik) elektrisch leitender und halbleitender Proben (Metalle oder Legierungen und niederohmige Halbleiter) angewendet, wobei simultan alle chemischen Elemente des PSE (außer Wasserstoff und den Edelgasen) quantitativ bestimmt werden können. Für die Analyse nichtleitender Proben (z.B. geologischer Proben, Keramiken) mit SSMS muß das pulverisierte Probenmaterial mit einem leitenden pulvrigen Trägermaterial (z.B. Reinstgraphit oder Reinstsilber) gemischt, homogenisiert und zu Elektroden gepreßt werden. Im allgemeinen gibt man zur Quantifizierung ein Internstandardelement (z.B. Re) mit bekannter Konzentration zu.

Die absolute Empfindlichkeit der Funkenquellen-Massenspektrometrie mit Photoplattendetektion liegt bei 10^{-8} - 10^{-12} g. Die relative Empfindlichkeit des Elementnachweises beträgt 1-100 ppb.

Zur Verbesserung der Richtigkeit der Analysenergebnisse werden diese mit relativen Elementempfindlichkeitsfaktoren (Relative Sensitivity Factor - RSF) korrigiert. Die RSF's erhält man durch Analyse von Standardreferenzmaterialien mit gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung der Matrix. Bei der Spurenanalyse mittels SSMS werden relative Standardabweichungen von 25 - 30 % für die Präzision und Richtigkeit erreicht.

Die Funkenquellen-Massenspektrometrie wurde in den letzten Jahrzehnten durch die Glimmentladungs-Massenspektrometrie und neuerdings durch die ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation) abgelöst.

2.2. Glimmentladungs-Massenspektrometrie

(Glow Discharge Mass Spectrometry - GDMS)

Die GDMS hat sich in den letzten Jahren als eine empfindliche und schnelle Spurenelementanalysemethode in der Festkörperanalytik etabliert /4/. Die Glimmentladung, eine Gasentladung bei einem Druck von 0,1 - 10 Torr (z. B. Argon), ist bereits mehr als 50 Jahre als Ionenquelle in der Massenspektrometrie bekannt. Die in einem Niederdruckplasma gebildeten Ar^+ -Ionen werden zur Kathode, die aus dem Probenmaterial besteht, beschleunigt. Durch Sputterprozesse wird Probenmaterial der Oberfläche der Kathode zerstäubt. Gesputterte Neutralteil-

chen werden im Glimmentladungsplasma ("negative glow") durch die Penning- und/oder Elektronenstoßionisation ionisiert. Das Schema einer Glimmentladungsenquelle ist in Abb. 3 dargestellt. Die im Ar-Plasma gebildeten positiv geladenen Ionen werden aus der Ionenquelle extrahiert, in das Massenspektrometer beschleunigt, nach dem Masse-Ladungsverhältnis getrennt und elektrisch mittels SEV oder Channeltron detektiert.

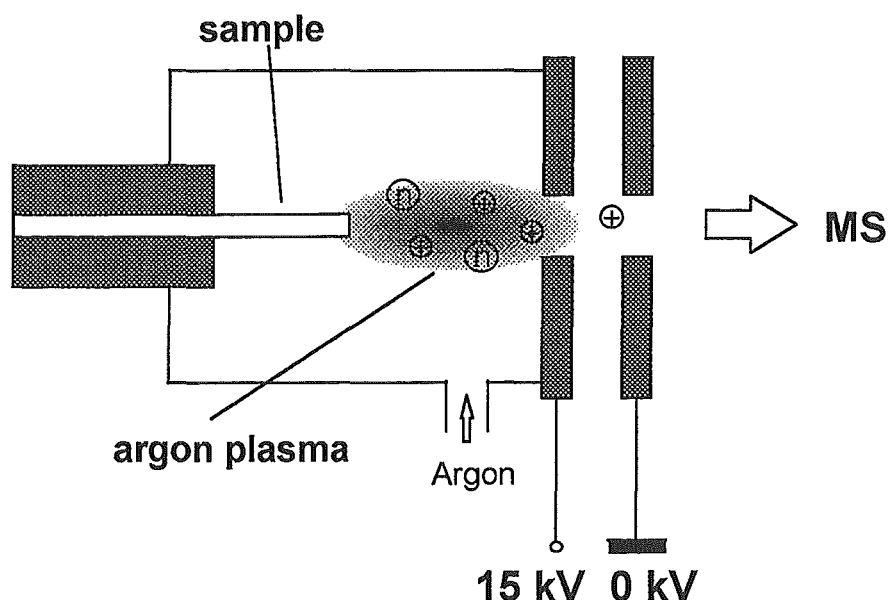


Abb. 3: Schema einer Glimmentladungsenquelle

Man unterscheidet zwei Ionenquellentypen, die dc (Direct Current) - GDMS und die rf (radio frequency) - GDMS. Mit der rf-GDMS ist es möglich, auch nichtleitendes, kompaktes Probenmaterial (z.B. Keramiken und dicke keramische Schichten) zu untersuchen. Bisher hat jedoch nur die dc-GDMS eine breite Anwendung gefunden, da sich die rf-GDMS weltweit noch in der Entwicklungsphase befindet und somit keine kommerziellen Instrumente verfügbar sind. Für die Spuren- und Tiefenprofilanalytik nichtleitender Proben (z.B. von technischen nichtleitenden Schichten) wird in unserem Labor die rf-GDMS entwickelt /5,6/.

Trotz der geringen Breite der Anfangsenergieverteilung der Ionen aus einer Glimmentladung werden zur Ionentrennung meist doppelfokussierende massenspektrometrische Systeme, i.a. verwendet man eine sogenannte Nier-Johnson-Feldkombination, eingesetzt, da wegen Interferenzen im Massenspektrum eine hochauflösende Massentrennung erforderlich ist. Mit der GDMS erreicht man Nachweisgrenzen vergleichbar mit der SSMS jedoch mit wesentlich verbesserter Präzision der Analysenergebnisse /4,7,8/ unter Beibehaltung der Vorteile einer Multi-

element-Spurenanalyse. Analog zur SSMS und LIMS muß die Richtigkeit der Ergebnisse mittels Standardreferenzmaterialien abgesichert werden, indem relative Elementempfindlichkeitsfaktoren (RSF's) eingeführt werden.

Details experimenteller Untersuchungen werden in verschiedenen Beiträgen dieses Heftes diskutiert.

2.3. Laserionisations-Massenspektrometrie (Laser Ionization Mass Spectrometry-LIMS)

Laserablations-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Mass Spectrometry)

Bei der Laserionisation wird das Probenmaterial mit einer fokussierten Laserstrahlung eines Impulslasers bestrahlt /9,10/. Im Wechselwirkungsbereich der Laserstrahlung und der Probenoberfläche wird das Probenmaterial verdampft und in dem sich ausbildenden Plasma ionisiert (siehe Abb. 4).

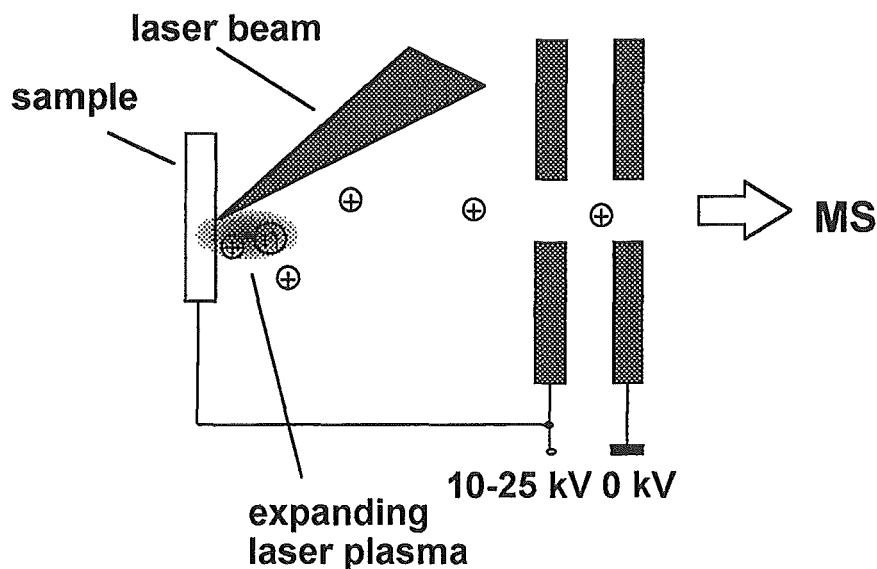


Abb. 4: Prinzip einer Laserionisationsquelle für LIMS

Die Ionisierung erfolgt über Stoßprozesse mit freien Elektronen. Diese werden durch Multiphotonen-Übergänge (Mehrfach-Quantenphotoeffekte) erzeugt und ihre Zahl wird durch Kaskadenionisation erhöht. Die Aufheizung des Plasmas erfolgt durch Energieabsorption aus dem Strahlungsfeld durch inverse Bremsstrahlung. Der Ionisationsprozeß ist in starkem Maße von

der Leistungsdichte, der Energiedichte, Wellenlänge und Impulslänge der eingestrahnten Laserimpulse abhängig.

Zur Laserionisation wurden meist Nd-YAG-Laser mit $\lambda = 1064 \text{ nm}$ bzw. $\lambda/2 = 532 \text{ nm}$ oder $\lambda/4 = 266 \text{ nm}$, in jüngster Zeit auch Excimerlaser im Wellenlängenbereich von $\lambda = 200 \text{ nm}$ bis 350 nm , mit Impulsenergien von einigen mJ bis zu mehreren hundert J und Impulslängen von einigen 10 ns bis zu einigen 100 ns eingesetzt. Der Ionisationsgrad des Plasmas, d.h. das Verhältnis der Zahl der Ionen zur Zahl der Neutralteilchen, hängt von den obengenannten Laserparametern ab. Gesicherte Ergebnisse liegen für dessen Abhängigkeit von der Leistungsdichte der Laserstrahlung vor. In einem Leistungsdichtebereich von $\Phi = 10^7 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ läßt sich so ein Regime von einer thermischen Verdampfung bis zu einem vollständig ionisierten Plasma einstellen, d.h., es lassen sich somit verschiedene "Ionisationsmechanismen" simulieren. Bei Leistungsdichten von etwa $10^7 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ wird das Probenmaterial nur verdampft. Dieser Dampf kann durch einen Elektronenstrahl ionisiert werden (Elektronenstoßionisation). Im Leistungsdichtebereich 10^7 bis $10^8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ werden nur einfach positiv geladene Atomionen in einem schwach ionisierten Plasma (in Analogie zur thermischen Oberflächenionisation) gebildet, während die hochionisierten Laserplasmen bei $10^9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ vergleichbar mit Funkenplasmen sind. Mit diesen Möglichkeiten ist einer der Vorteile der Laserionenquelle begründet. Der Ladungszustand der Atomionen, die Bildung von ein- und zweifach positiv geladenen Molekül- und Clusterionen, die Anfangsenergie dieser Ionen und deren Häufigkeitsverteilung lassen sich durch die eingestrahlte Leistungsdichte der Laserstrahlung einstellen.

Experimentelle Ergebnisse zur LIMS ergaben, daß die günstigste Laserleistungsdichte für eine massenspektrometrische Analyse zwischen 10^9 - $10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ liegt. In diesem Bereich der eingestrahnten Laserleistungsdichte beobachtet man keine fraktionierte Verdampfung der chemischen Elemente und Verbindungen und erhält einen Ionisierungsgrad von nahezu 1, wodurch die Möglichkeit einer Spurenanalyse ohne Verwendung von Standards gegeben ist [10,11]. Während bei der LIMS die Verdampfung und Atomisierung des Probenmaterials und die Ionisierung der verdampften Neutralteilchen im Laserplasma direkt stattfindet, wird bei der Laserablation-ICP-MS der Verdampfungs- bzw. Atomisierungsprozeß mittels einer fokussierten oder unfokussierten Laserstrahlung räumlich und zeitlich vom Ionisationsprozeß in einem induktiv gekoppelten Plasma getrennt (s. Abb. 5). Prinzipiell kann jedes ICP-MS mit einer Laserablationskammer gekoppelt werden, so daß die weit verbreiteten Massenspektrometer mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle für die direkte Analyse leitender und nichtleitender

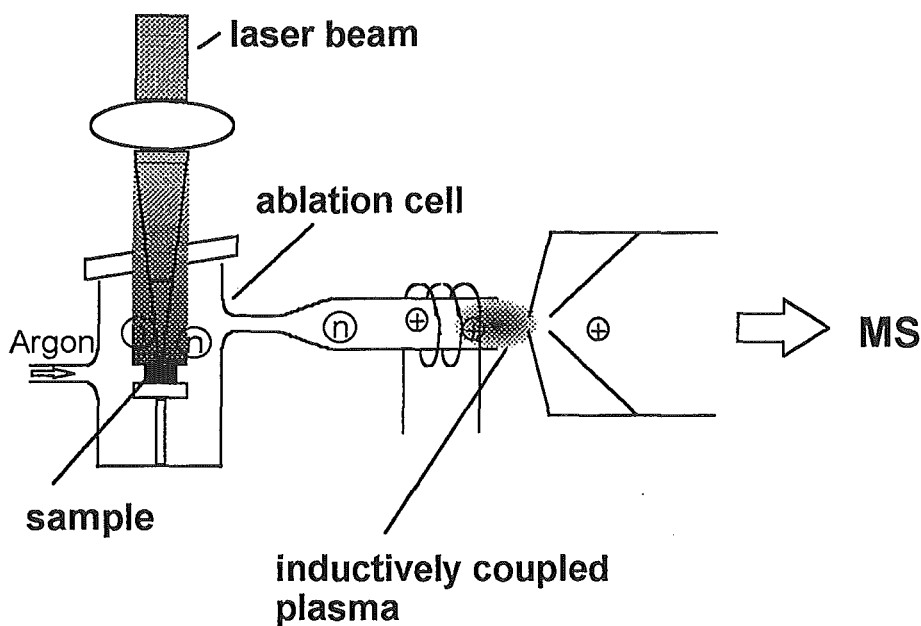


Abb. 5: Prinzip einer Laserablations-ICP-MS

Festkörperproben einsetzbar sind. Ein signifikanter Vorteil der LA-ICP-MS gegenüber der LIMS sind die vergleichbar kurzen Analysenzeiten, da anstelle des photographischen Ionennachweises (zeitaufwendige Auswertung der Photoplatten) die Ionenströme elektrisch registriert werden. Mittels semiquantitativer Analyse lassen sich schnell unbekannte Proben bezüglich ihrer Haupt-, Neben- und Spurenelementzusammensetzung charakterisieren, wobei der Fehlerfaktor der Konzentrationsbestimmung im semiquantitativen Mode 2 - 3 beträgt. In Analogie zu den bereits diskutierten festkörperanalytischen, massenspektrometrischen Verfahren erfolgt die Quantifizierung der Analysenergebnisse über Standardreferenzmaterialien. Schwieriger erweist sich die Quantifizierung der Analysenergebnisse, wenn keine geeigneten Standardreferenzmaterialien (mit derselben Matrix) zur Verfügung stehen /13,14/. In diesem Fall bietet sich für alle diskutierten Verfahren die Präparation synthetischer Standardproben aus hochreinen Verbindungen der Matrixelemente und dotierten Spurenverunreinigungen in vorgegebenen Konzentrationen an.

Die Einsatzgebiete der Laserionisations-Massenspektrometrie und Laserablations-ICP-MS beschränken sich nicht nur auf die Bulk-, Neben- und Spurenelementanalyse von Festkörperproben, sondern es ist auch eine Lokal- oder Verteilungsanalyse chemischer Elemente an Festkörperoberflächen mit einem lateralen Auflösungsvermögen von ca. 10 μm /9/ möglich. Ein wesentlicher Vorzug der LIMS und LA-ICP-MS gegenüber den anderen massenspektrometri-

schen Methoden ist, daß mit der fokussierten Photonenstrahlung problemlos halbleitendes und nichtleitendes Probenmaterial ionisiert werden kann. Keramische Probenmaterialien stellen bekanntlich aufgrund ihrer extremen physikalischen und chemischen Eigenschaften höchste Ansprüche an die verwendeten Analysenverfahren, wobei insbesondere Analysenverfahren von Interesse sind, die eine direkte Bestimmung von Neben- und Spurenelementkonzentrationen an Festkörpern ohne chemische Probenpräparation erlauben. Deshalb können die LIMS und LA-ICP-MS vorzugsweise zur Spurenanalytik von Keramiken eingesetzt werden. Erwähnt werden muß, daß die Laserablation auch mit anderen Ionisationsmethoden zu einer Laserablations-MS kombiniert werden kann, z.B. mit der Glow-Discharge oder Resonanzionisation.

2.5. Sekundärionen-Massenspektrometrie (Secondary Ion Mass Spectrometry - SIMS)

Massenspektrometrie zerstäubter Neutralteilchen (Sputtered Neutral Mass Spectrometry - SNMS)

Beim Beschuß von Festkörperoberflächen mit Ionen (z.B. Ar^+ , Cs^+ , O_2^+ , O^- , Ga^+) genügend hoher Energie dringen die Ionen in Abhängigkeit von ihrer Energie und Masse und der Beschaffenheit des Probenmaterials unterschiedlich tief (1 - 10 nm) in den Festkörper ein und übertragen ihre kinetische Energie auf die Festkörperatome. Über Stoßkaskaden gelangt ein Teil der Energie der implantierten Primärionen zurück an die Festkörperoberfläche und bewirkt das Sputtern von Neutralteilchen und positiv oder negativ geladener Sekundärionen /15/. Während die SIMS die emittierten Sekundärionen (Atom-, Molekül- und Clusterionen) massenspektrometrisch analysiert, werden bei der SNMS die zerstäubten Neutralteilchen entweder in einem Argon-Plasma ("Plasma-SNMS") oder mittels Elektronenstoßionisierung ("e-beam-SNMS") ionisiert und in einem Massenspektrometer nach ihrem Masse - zu Ladungsverhältnis getrennt. Aufgrund der relativ geringen Anfangsenergieverteilung gesputterter Ionen und "postionisierter" Neutralteilchen genügen für die Massentrennung in der Regel einfach fokussierende Massentrennsysteme (z.B. Quadrupol-, magnetische Sektorfeld- und Flugzeit-Massenspektrometer). Jedoch liefern hochauflösende doppelfokussierende Massentrennsysteme sichere Analysenergebnisse, weil mit ihnen die Interferenzen von Analytionen und Molekül- bzw. Clusterionen, letztere werden bei der Zerstäubung von Festkörperoberflächen in großer Zahl und mit hohen Ionenintensitäten gebildet, aufgelöst werden können. Die Sputter- und

Ionisationsprozesse in SIMS und SNMS sind in Abb. 6 schematisch dargestellt. Beim Beschuß der Festkörperoberfläche mit Primärionen wird die Oberfläche schichtweise abgetragen und man kann somit Tiefenprofile einer Elementverteilung mit einem Tiefenauflösungsvermögen im unteren nm-Bereich erhalten. Unter Verwendung eines feinfokussierten Primärionenstrahles kann die Festkörperoberfläche gerastert werden. Außerdem ist mit SIMS und „e-beam SNMS“ eine Lokalanalyse mit hoher lateraler Ortsauflösung möglich.

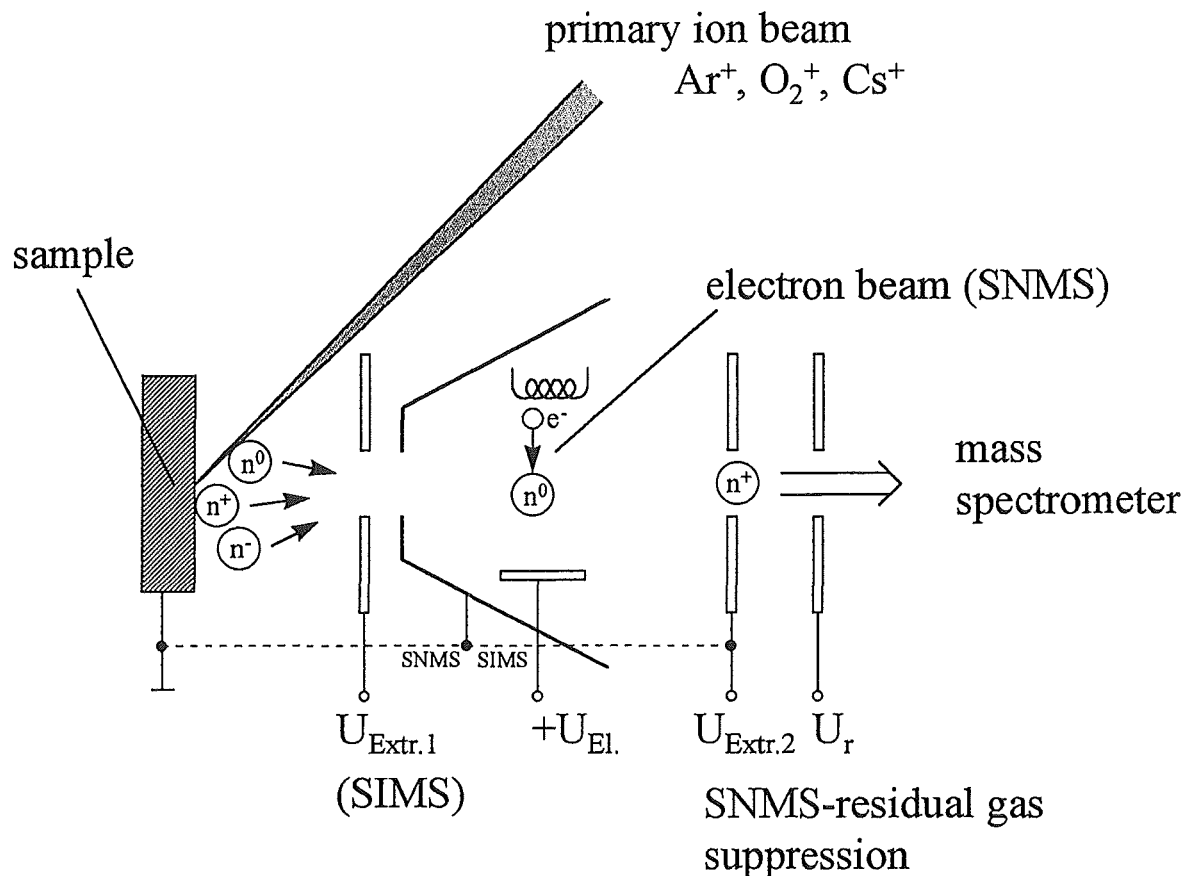


Abb. 6: Schema des Sputter- und Ionisationsprozesses in SIMS und SNMS

Daraus ergeben sich vielseitige Anwendungen der SIMS und SNMS zur Oberflächenanalytik. Die massenspektrometrische Analyse von Tiefenprofilen - der Bestimmung von Elementkonzentrationsprofilen (z.B. Implantations- bzw. Diffusionsprofile in dünnen Schichten und Multischichtsystemen oder auch der Analyse vergrabener Schichten und Interfaces) senkrecht zur untersuchenden Oberfläche - hat dabei die größte Bedeutung. Ein weiteres wichtiges Einsatzgebiet der SIMS und der "e-beam SNMS" ist der Nachweis von lokalen An- oder Abreiche-

rungen chemischer Elemente an Festkörperoberflächen und die Bestimmung von Inhomogenitäten im Bulkmaterial (z.B. bei der Spurenanalyse an Standardproben). Das für die Verteilungsanalyse chemischer Elemente notwendige laterale Auflösungsvermögen wird von den Fokussierungseigenschaften des Primärionenstrahls bestimmt, wobei das beste laterale Auflösungsvermögen mit einer Gallium-Primärionenquelle erreicht wird. Man erhält Verteilungsbilder der jeweils analysierten Elemente bzw. Isotope, wobei den unterschiedlichen Sekundärionenintensitäten Farben zugeordnet werden. Die analysierte Probenfläche beträgt meist $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$.

Zur Quantifizierung der Analysenergebnisse müssen bei der SIMS und SNMS die gemessenen Ionenintensitäten mit relativen Elementempfindlichkeitsfaktoren (RSF's) korrigiert werden, die man in Analogie zu den diskutierten festkörpermassenspektrometrischen Verfahren mittels Referenzmaterial bestimmt. Die RSF's variieren bei der SIMS u.a. in Abhängigkeit vom verwendeten Primärionenstrahl, der Primärionenenergie, von der Ladung der zu analysierenden Sekundärionen, von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des zu untersuchenden Elementes (z. B. Ionisierungspotential, Elektronenaffinität oder thermodynamische Parameter) und von der untersuchten Matrix (Matrixeffekt). Diese teilweise recht komplexen Abhängigkeiten führen zu einer schwierigen Quantifizierung der SIMS-Analysenergebnisse, da die RSF's bis zu maximal 8 Größenordnungen variieren können. Eine vereinfachte Quantifizierung (mit Variationen der RSF's um maximal eine Größenordnung) gelingt mit der SNMS, bei der die Analyse von Elementkonzentrationen in Festkörperoberflächen über die gesputterten Neutralteilchen erfolgt. Durch die Entkopplung von Verdampfungs-, bzw. Atomisierungs- (hier wird die Verdampfung und Atomisierung durch Zerstäuben der Probenatome der Festkörperoberfläche erreicht) und Ionisationsprozeß werden große Schwankungen der Elementempfindlichkeiten vermieden und diese variieren nur noch um etwa eine Größenordnung. Auch mit der sog. "Cs-Moleküllionen-SIMS" läßt sich die Quantifizierung der Analysenergebnisse verbessern. Bei dieser Technik nutzt man für die Analyse die MCs^+ -Moleküllionen (M = Analytatom), die während des Zerstäubungsprozesses einer Festkörperoberfläche mit den reaktiven Cs^+ -Primärionen gebildet werden /16/.

Prinzipiell erlauben alle massenspektrometrischen Methoden die Analyse der Isotopenzusammensetzung chemischer Elemente. Unter den geeigneten massenspektrometrischen Methoden zur Isotopenanalyse (z.B. Massenspektrometrie mit thermischer Oberflächenionisation, ICP-MS) haben die festkörperanalytischen Verfahren den Vorteil, daß man auf eine umfangreiche Probenpräparation verzichten kann. Während die SSMS und LIMS mit Photoplattenauswer-

tung nicht zur hochpräzisen Isotopenanalyse eingesetzt werden können, lassen sich mit SIMS und SNMS relative Standardabweichungen der Isotopenhäufigkeiten von 0.01% erzielen. Dies wurde durch Vergleichsmessung an hochangereichertem ^{187}Os demonstriert /17/.

3. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation

(Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry - ICP-MS)

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation ist eine empfindliche Analysenmethode zur schnellen Multielementbestimmung im Spuren- und Ultraspurenbereich von Umweltproben, biologischen, medizinischen, geologischen und radioaktiven Probenmaterialien und technischen Produkten. Voraussetzung für Analysen an Festkörpern ist, daß das Probenmaterial in Lösung gebracht wird und meist als wäßrige Lösung der Ionenquelle zugeführt wird.

Die in der Probenlösung enthaltenen chemischen Verbindungen werden in einem induktiv gekoppelten Plasma in die atomaren Bestandteile zerlegt und diese mit hoher Ionisierungsausbeute (>90% für die meisten chemischen Elemente) und mit geringem Anteil an mehrfach geladenen Ionen (1%) - ionisiert. An der ZCH stehen für den Analysendienst und Forschungsaufgaben zwei ICP-MS mit Quadrupolanalysator bzw. mit doppelfokussierendem Sektorfeld-Trennsystem zur Verfügung, deren experimenteller Aufbau in Abb. 7 (a,b) verglichen wird. Das Prinzip der ICP-MS wird nun kurz an dem Sektorfeld-MS beschrieben.

Die positiv geladenen Ionen werden aus dem induktiv gekoppelten Plasma über ein Interface (zwischen Sampler und Skimmer) mit Gewährleistung eines Differentialpumpsystems in ein Quadrupol- oder ein doppelfokussierendes Massenspektrometer geführt.

In dem massenspektrometrischen Trennsystem werden die Ionen nach ihrem Masse-/ Ladungsverhältnis (und im doppelfokussierenden Trennsystem zusätzlich nach dem Energie-/ Ladungsverhältnis) getrennt und mit einem Sekundär-Elektronenvervielfacher (SEV) detektiert.

Ein wesentlicher empfindlichkeitsbegrenzender Faktor der ICP-MS beruht auf der Bildung von Molekülionen im Plasma. Die Nachweisgrenzen der spurenanalytischen Verfahren werden durch Interferenzen von Atom- und Molekülionen (z.B. Oxid-, Hydroxid-, Argidionen) bestimmt. Spuren- und Ultraspurenanalysen bei einem Massenauflösungsvermögen von $R > 3000$ erlauben die Trennung derartiger Interferenzen.

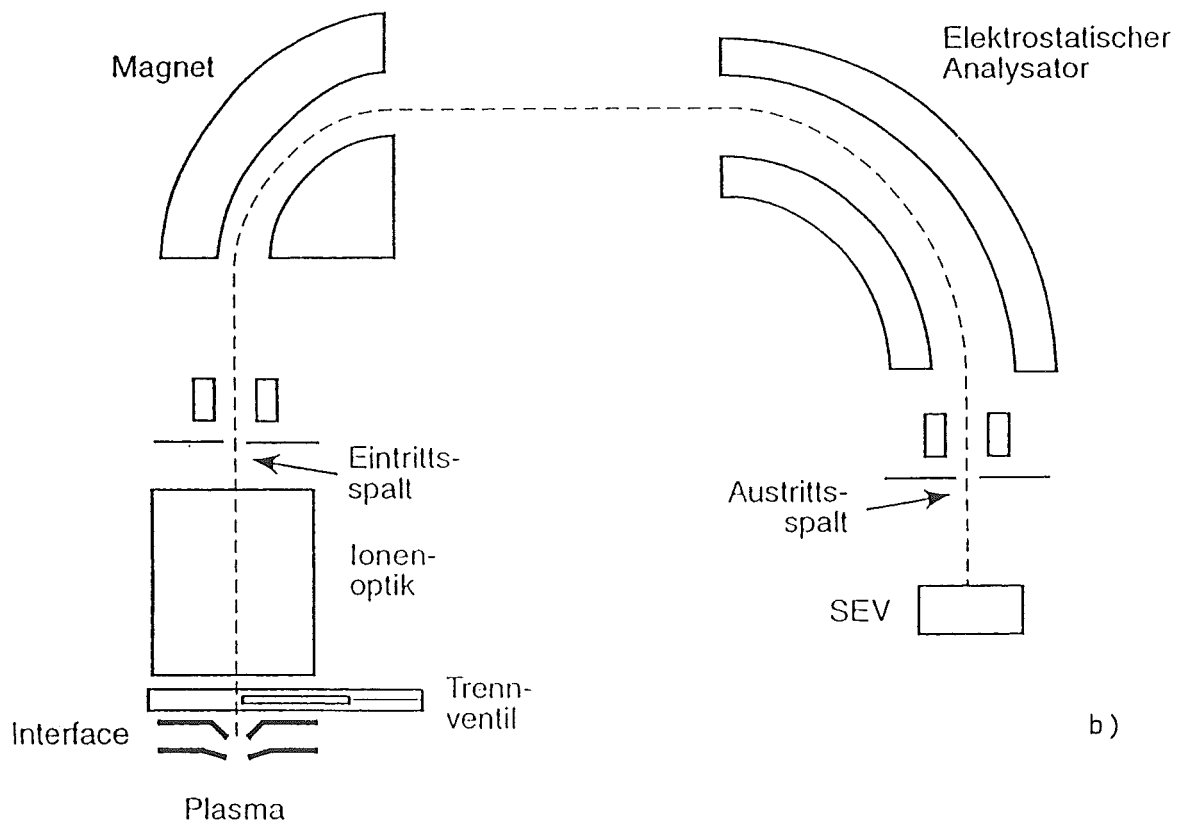
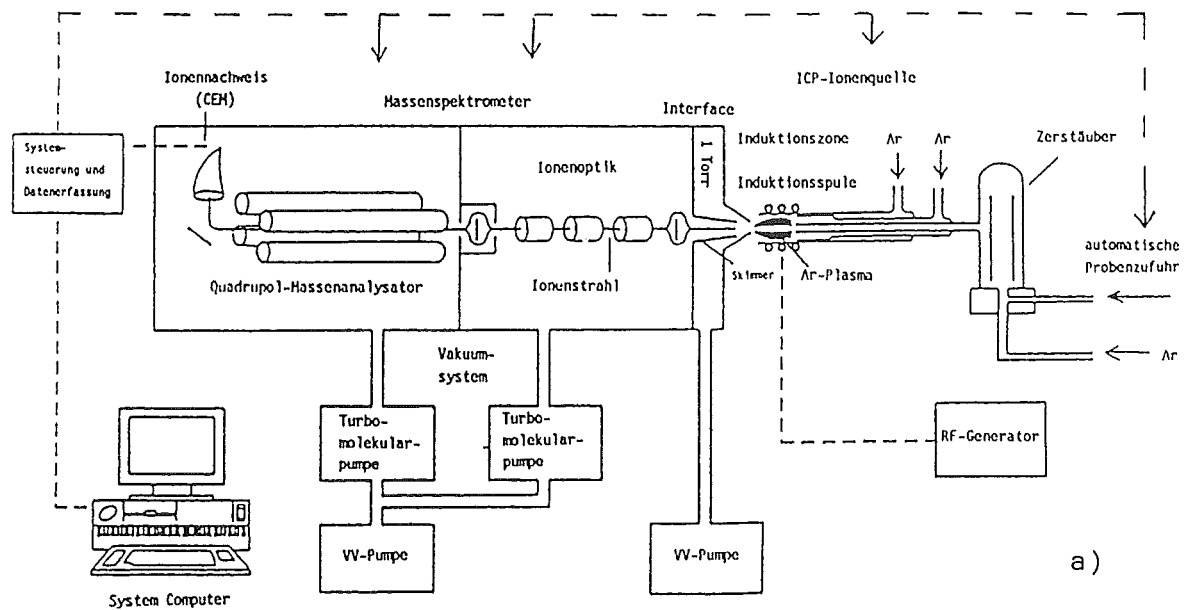


Abb. 7: Vergleich der experimentellen Anordnung der ICP-MS mit Quadrupolanalysator (a) und mit doppelfokussierendem Trennsystem (b)

Das an der ZCH vorhandene doppelfokussierende ICP-Massenspektrometer kann sowohl mit niedrigem Auflösungsvermögen ($R=300$) als auch mit höherem Auflösungsvermögen ($R=3000$ bzw. 7500) betrieben werden. Bei einem Auflösungsvermögen von $R=3000$ ist die Elementempfindlichkeit vergleichbar mit der Empfindlichkeit des an der ZCH verfügbaren niederauflösenden Quadrupol-ICP-MS (ELAN 5000, Perkin Elmer). Im niederauflösenden Modus kann die Elementempfindlichkeit des Sektorfeld-ICP-MS im Vergleich zum Quadrupol-ICP-MS um 3 Größenordnungen gesteigert werden. Diese extreme Elementempfindlichkeit erlaubt eine Ultrapurenanalytik im pg/mL -Konzentrationsbereich (in Einzelfällen darunter). Methodenentwicklungen zur Ultrapurenanalytik können den entsprechenden Beiträgen dieses Heftes entnommen werden.

Die ICP-MS erlaubt eine schnelle simultane Multielementbestimmung in wäßrigen Lösungen (keine Homogenitätsprobleme) im Spuren- und Ultrapurenbereich; die Analysenzeiten von in der Regel wenigen Minuten je Probe, für Festkörperproben muß eine zeitlich oft aufwendige Probenvorbereitung (z.B. Aufschluß, Matrixtrennung) berücksichtigt werden. Als Aufschlußmethoden fester Probenmaterialien werden die üblichen Aufschlußverfahren mit hochreinen Säuren und Säuregemischen bei Normaldruck und vor allem die Aufschlüsse im Mikrowellenofen angewandt. Außerdem werden in der ZCH Hochdruckaufschlüsse (in Teflonaufschlußgefäßen) durchgeführt.

Die ICP-MS erlaubt Analysen mit hoher Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse bei Verwendung von Standardlösungen zur Kalibrierung des Analysenverfahrens ($\text{RSD: } 3\text{-}10\%$); die Nachweisgrenzen liegen zwischen $0,001$ und $0,1 \text{ ng/mL}$; für die meisten chemischen Elemente (insbesondere für solche mit hoher Masse) sind Nachweisgrenzen im pg/mL und darunter erreichbar. Mit ICP-MS sind weiterhin eine schnelle semiquantitative Übersichtsanalyse unbekannter Probenlösungen, präzise Isotopenverhältnisbestimmungen und Isotopenverdünnungsanalysen möglich.

4. Zusammenfassung

In Tabelle 1 sind die in der ZCH zur Spuren-, Isotopen- und Oberflächenanalyse zur Verfügung stehenden Geräte und deren Leistungsparameter zusammengefaßt. Die Aufstellung zeigt, daß mit dem zur Verfügung stehenden Methodenspektrum hochempfindliche Analysen durchgeführt werden können und durch eine Validierung läßt sich die Richtigkeit der Analysen-

resultate leicht absichern. In den folgenden Beiträgen wird auf Analysenaufgaben, die mit Hilfe massenspektrometrischer Methoden gelöst wurden, ausführlich eingegangen und die Analysenergebnisse werden diskutiert.

Referenzen

- /1/ *H.-J. Dietze*, Massenspektrometrische Spurenanalyse
Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., Leipzig 1975.
- /2/ *J.R. Bacon, A.M. Ure*, *Analyst* 109, 1229 (1984).
- /3/ *R. Gijbels*, *Talanta* 37, 363 (1990).
- /4/ *H.W. Harrison* in *Inorganic Mass Spectrometry* ed. by F. Adams, R. Gijbels, R. Van Grieken, *Chemical Analysis Vol. 95*, 85 (1988).
- /5/ *R.K. Marcus*, *Glow Discharge Spectroscopy*, 1993 Plenum Press, New York, London
- /6/ *A.I. Saprykin, J.S. Becker, H.-J. Dietze*, 1995 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, 8.-13.1.1995, Cambridge.
- /7/ *J.E. Cantle, E.F. Hall, C.J. Shawy, P.J. Turner*, *Int. f. Mass Spectrom. Ion Phys.* 46, 11 (1983).
- /8/ *D. Stürwer*, *Analytikertaschenbuch* Bd. 9, 165 (19)
- /9/ *H.-J. Dietze, J.S. Becker* in *Laser Ionization Mass Analysis* ed. by A. Vertes, R. Gijbels, F. Adams, *Chemical Analysis Vol. 124*, (1993) 453.
- /10/ *J.S. Becker, H.-J. Dietze*, *Fresen. J. Anal. Chem.* 344, 69 (1992).
- /11/ *L. Matus, M. Seufert, K.P. Jochum*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 84, 101 (1988).
- /12/ *A.L. Gray*, *Analyst* 110 (1985) 551.
- /13/ *A. Raith, R.C. Hutton*, *Fresen. J. Anal. Chem.* 350, 242 (1994).
- /14/ *P. Richner, D. Evans, C. Wahrenberger, V. Dietrich*, *Fresen. J. Anal. Chem.* 350, 235 (1994).
- /15/ *P. Sigmund* in *Sputtering by Particle Bombardment I*, Hrsg.: R. Behrisch, Springer Verlag Berlin (1981) 18.
- /16/ *U. Breuer, H. Holzbrecher, M. Gastel, J.S. Becker, H.-J. Dietze*, *Fresen. J. Anal. Chem.* 352 (1995) 372.
- /17/ *J.S. Becker, H.-J. Dietze*, *Mikrochimica Acta* 118 (1995) 1030.

Anwendung massenspektrometrischer Methoden für analytische Aufgabenstellungen in den Werkstoffwissenschaften

H.-J. Dietze, J.S. Becker, U. Breuer, H. Holzbrecher, R. Jäger, A.I. Saprykin, J. Westheide
und W. Quadakkers*

Zentralabteilung für Chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich

**Institut für Werkstoffe der Energietechnik, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich*

1. Einleitung

Die Anwendung massenspektrometrischer Methoden zur Konzentrationsbestimmung von Spurenelementen und zur Elementverteilungsanalyse in Festkörpern hat im Forschungszentrum Jülich eine fast drei Jahrzehnte währende Tradition, die von Beginn an wesentlich durch die analytischen Aufgabenstellungen der Werkstoffwissenschaften und ganz besonders durch die Materialprobleme der Kernreaktortechnik bestimmt wurde. Hauptarbeitsgebiete waren lange Zeit die Spurenanalyse an Reinstmetallen, Graphit und Hochtemperaturlegierungen mittels SSMS, die Hochtemperatur-Massenspektrometrie mit Knudsenzelle zur Bestimmung thermodynamischer Daten anorganischer Verbindungen und die Isotopenverhältnismessungen an Kernbrennstoffen mittels Thermionen-Massenspektrometrie sowie die massenspektrometrische Oberflächenanalyse mittels SIMS¹. Alle diese massenspektrometrischen Techniken werden auch heute noch im Forschungszentrum Jülich betrieben, wobei die ZCH, aufgrund einer Arbeitsteilung, nur noch Analysenprobleme der Spuren- und Ultraspurenanalyse, der Isotopenanalyse und der Oberflächenanalyse mit Methoden bearbeitet, die bereits eingangs in diesem Heft beschrieben wurden.

Durch die Änderung der Forschungsschwerpunkte in den Werkstoffwissenschaften des Forschungszentrum Jülich veränderten sich auch die analytischen Problemstellungen für die Massenspektrometrie der ZCH, deren Arbeitsschwerpunkte verlagerten sich besonders hin zu den Analysenproblemen der Spuren- und Oberflächenanalyse von hochtemperaturfesten Legierungen, von Halbleitern, Hochtemperatur-Supraleitern und keramischen Materialien. Ein sehr

¹ Neben den Anwendungen der Massenspektrometrie die durch die Werkstoffforschung geprägt waren, gab und gibt es im Forschungszentrum Jülich auch eine Massenspektrometrie organischer Substanzen und eine Präzisionsisotopen-Massenspektrometrie an Gasen außerhalb der ZCH.

breiter Anwendungsbereich ergibt sich heute aus den Aufgaben zur Charakterisierung von Festkörperoberflächen und Schichtsystemen, wobei insbesondere die oft problematischen Analysenprobleme halbleitender und isolierender Schichten im Vordergrund des analytischen Interesses stehen. Besonderer Augenmerk wurde hierbei auf die Entwicklung und die Einführung massenspektrometrischer Methoden zur Analyse keramischen Materials in Form von Bulkmaterial oder Schichtsystemen gelegt. Damit sollten die werkstoffwissenschaftlichen Arbeiten und der technische Einsatz neuer keramischer Werkstoffe für das Leitprojekt des Forschungszentrums Jülich, die Entwicklung von Materialien zur Hochtemperaturbrennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC), analytisch unterstützt werden. Ganz allgemein ist die Analyse von keramischem Material oder isolierenden Schichtsystemen ein Problem der analytischen Chemie, das einer vertieften wissenschaftlichen Arbeit bedarf und deren Ergebnisse für die Werkstoffwissenschaften von großer Bedeutung sind. In den folgenden Beiträgen dieses Heftes wird dies an mehreren Beispielen deutlich gemacht. Diese Beispiele und die durchgeführten Arbeiten orientieren sich an den Forschungsschwerpunkten des Forschungszentrums Jülich insbesondere des Forschungsschwerpunktes „Struktur der Materie und Materialforschung“ und „Energietechnik“.

2. Anwendungs- und Aufgabenbereiche der Massenspektrometrie für die Werkstoffwissenschaften des Forschungszentrums Jülich

Wie bereits aufgeführt, stand die massenspektrometrische Spuren- und Oberflächenanalyse elektrisch leitenden Probenmaterials, das sind z. B. Reinstmetalle wie Ni, Cr, Sc, Ti, Mo, Ta u.a. und Legierungen, insbesondere TiAl-, Ni-, Fe-, oder Cr-Basis hochtemperaturfeste (ODS) Legierungen am Beginn der massenspektrometrischen Analytik der Werkstoffe, weil hier die Methoden der Atomisierung und Ionisierung im Plasma (Funken- oder Bogenplasma) zu realisieren waren. Im Schema der Abb. 1 sind die Analysenaufgaben und die zu deren Lösung auszuwählenden Analysenmethoden zusammengestellt. Man wird meist den Methoden den Vorrang geben, die eine direkte Analyse am Probenmaterial, d. h. keine, oft aufwendige, chemische Probenpräparation erfordern. Im allgemeinen erlauben derartige Methoden Spurenanalysen mit Nachweisgrenzen zwischen 1 ppb bis 10 ppb (SSMS, LIMS und GDMS), wobei in der Regel alle chemischen Elemente im Probenmaterial nachgewiesen werden können. Eine Ausnahme ist

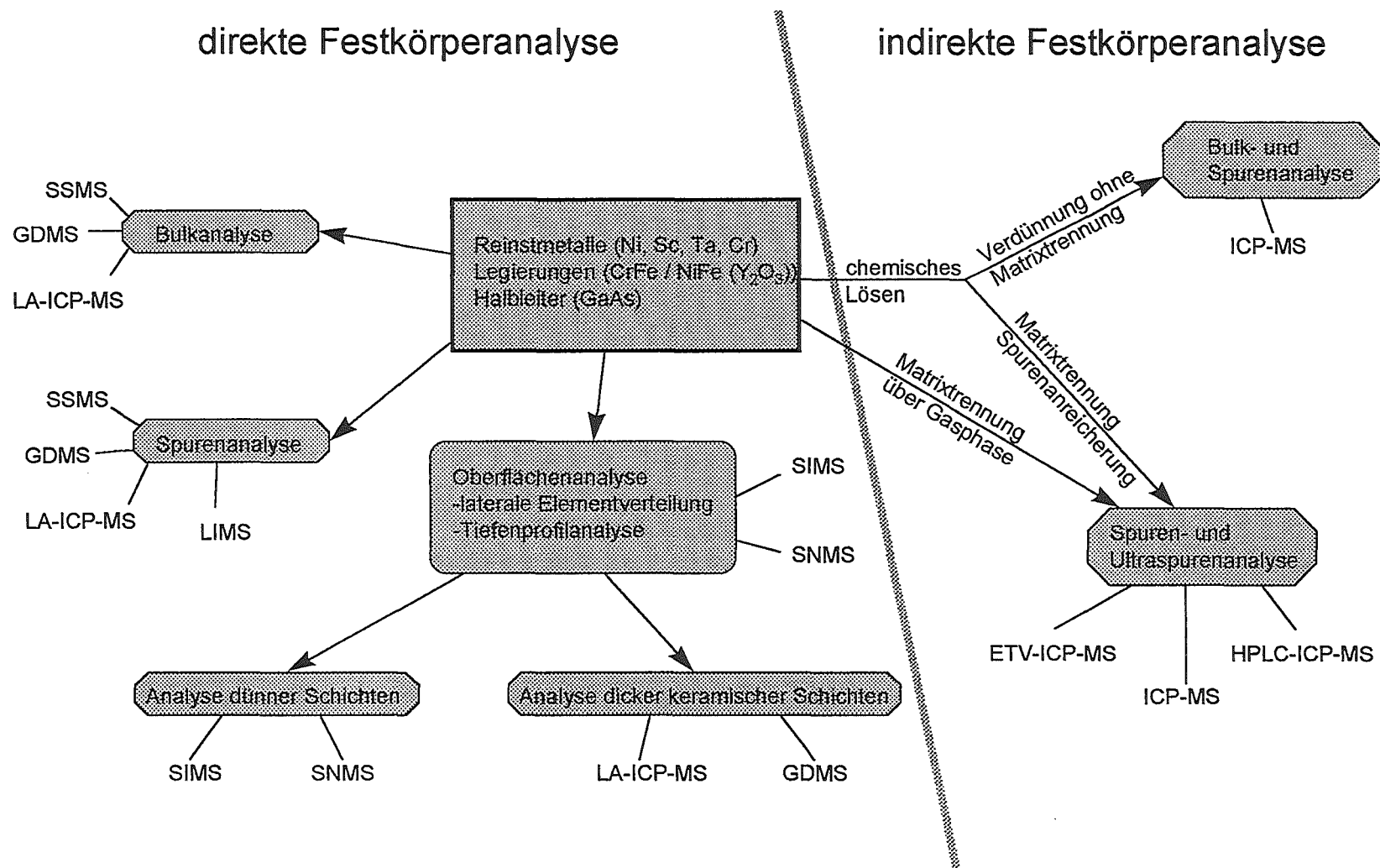


Abb. 1: Massenspektrometrische Methoden zur Analyse elektrisch leitenden Probenmaterials

die Analyse gasförmiger Verunreinigungen, hier liegen die Nachweisgrenzen i. a. im ppm-Bereich, sie sind abhängig vom Restgas-Untergrund im Massenspektrometer. Die Analyse von Reinstmetallen ist insofern günstig, weil die einfachen Massenspektren leicht zu interpretieren sind, da nur die Linien des Matrixelementes mit hoher Intensität im Massenspektrum erscheinen. Demgegenüber sind die Massenspektren von Legierungen, z. B. von komplexen Y_2O_3 -stabilisierten Ni-Basis-ODS-Legierungen wesentlich linienreicher und demzufolge wird die Möglichkeit von Interferenzen der Massenlinien im niedrigen Massenbereich durch das Auftreten von mehrfach positiv geladenen Atomionen größer, was die Analyse erschwert. Die geforderte Spurenanalyse an komplexen Legierungen führte dazu, daß die Massenspektrometrie mit Niedervoltbogenentladung wegen störender Interferenzen im niederen Massenbereich kaum noch Anwendung fand und deshalb auch schon vor vielen Jahren international durch die Hochfrequenz-Funkenquellen-Massenspektrometrie (HF-SSMS) und die GDMS ersetzt wurde.

Diese festkörpermassenspektrometrischen Methoden werden weltweit jedoch heutzutage wenig eingesetzt, da sowohl die Anschaffungskosten für die Geräte als auch die Betriebskosten außerordentlich hoch sind. Zum anderen ist bei allen diesen Methoden die Quantifizierung der Analysenergebnisse schwierig. Deshalb werden Bulk- und Spurenanalysen an Metallen und Legierungen bis in den ppm-Bereich in zunehmendem Maße mit nichtmassenspektrometrischen Analysenmethoden, wie z. B. mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) oder atomspektrometrischen Methoden ausgeführt.

Für die Oberflächenanalyse (laterale oder Tiefenverteilung der Elemente) sind jedoch nach wie vor die festkörpermassenspektrometrischen Methoden wegen ihres günstigen Nachweisvermögens, ihrer Multielementfähigkeit und ihres sehr guten Tiefenauflösungsvermögens effiziente Verfahren.

In jüngster Zeit werden in zunehmendem Maße die massenspektrometrischen Methoden, die wäßrige Lösungen analysieren, wie z. B. ICP-MS, zur Analyse von Reinstmetallen und Legierungen eingesetzt, nachdem man die Probleme der chemischen Probenvorbereitung bezüglich der Blindwerte und möglicher Kontaminationen weitestgehendst beherrscht. Die Nachweisgrenzen der ICP-MS können vor allem durch Methoden der Matrixabtrennung und Spurenelementanreicherung /1,2/ wesentlich gesenkt werden.

Die Analyse von Keramiken, keramischen Pulvern und keramischen Schichten oder Schichtsystemen stellt alle Analysenmethoden zur Spuren- und Oberflächenanalyse vor schwierig zu lösende Probleme, - auch die massenspektrometrischen Methoden. Gründe dafür sind, sowohl die physikalischen Eigenschaften des Materials wie hoher spezifischer elektrischer Widerstand,

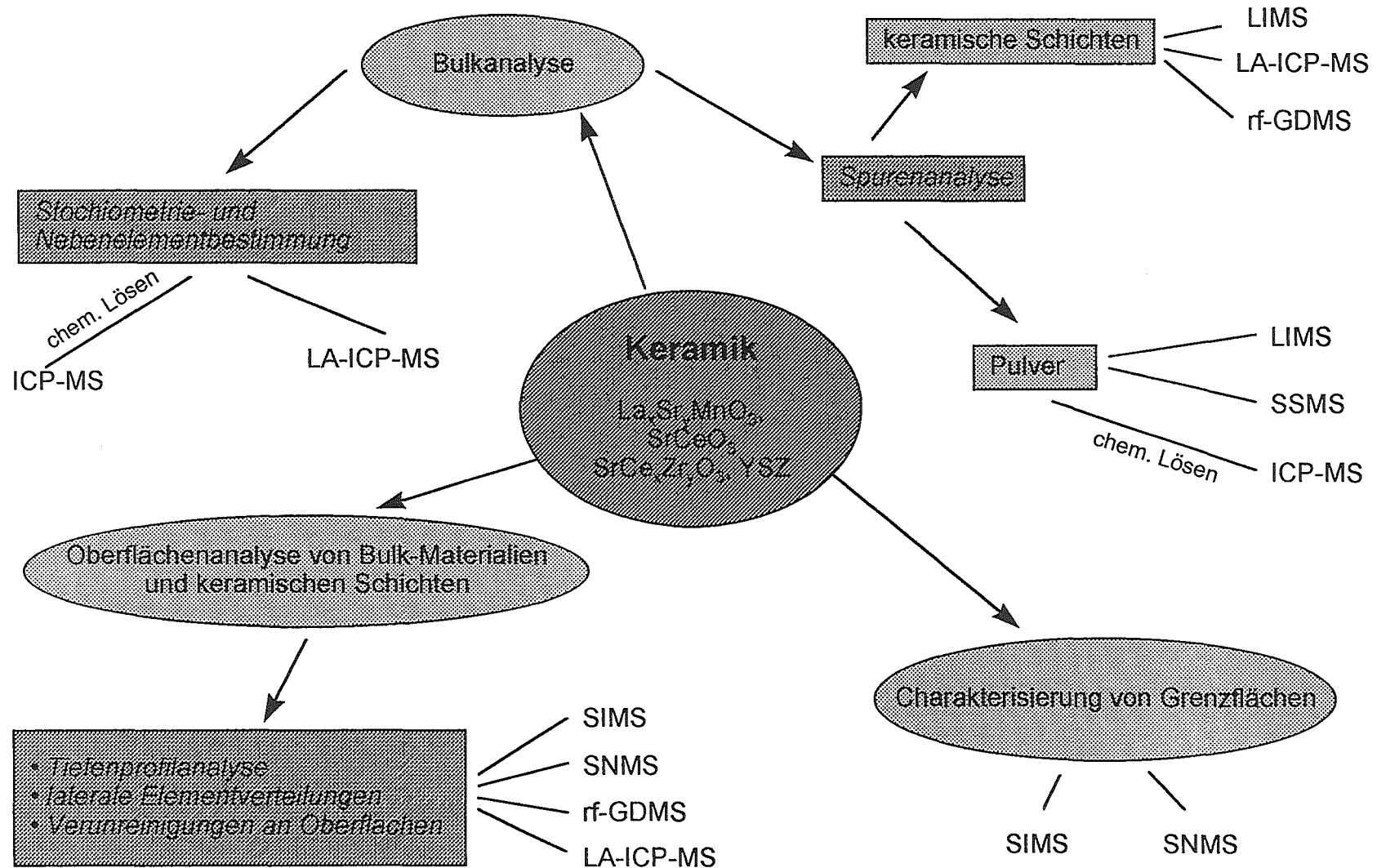


Abb. 2: Massenspektrometrische Methoden zur Analyse von kompakten Keramiken, keramischen Pulvern und Schichten

Tabelle 1: Methodenentwicklung der massenspektrometrischen Analytik an Reinstmetallen hochwarmfesten Werkstoffen, Keramiken und keramischen Schichten

I. <u>Spurenanalyse</u>	II. <u>Oberflächenanalyse</u> (Mikrobereichs-, Tiefenprofil- und Grenzflächenanalyse)
I.1. Entwicklung neuer Verfahren	II.1 Verbesserung der Quantifizierung vorhandener Verfahren
- radiofrequency Glow Discharge Mass Spectrometry (rf-GDMS) [Nachweisgrenzen ~ ppm/ppb] - Laser Ablation - ICP-MS (Nachweisgrenzen ~ 0,1 ppm) - Matrixtrennung und Spurenanreicherung (ICP-MS)	- Molekülionentechnik (MCs⁺-SIMS) - Bestimmung von relativen Elementempfindlichkeitsfaktoren (RSF) in SNMS - Verbesserung des Tiefenauflösungsvermögens in SNMS
I.2. Weiterentwicklung vorhandener Verfahren	II.2 Einsatz neuartiger Verfahren in der Oberflächenanalytik
- Bestimmung von relativen Elementempfindlichkeitsfaktoren (RSF) an synthetischen Standardproben → verbesserte Quantifizierung der Analysenergebnisse in SSMS	- Stöchiometriebestimmung dünner Filme mittels LA-ICP-MS - Mikrolokalanalyse mittels LA-ICP-MS
I.3 Vergleichende Untersuchungen an kompakten und pulverförmigen Keramiken mittels SSMS, LA-ICP-MS, GDMS, SNMS (Verbesserung der Quantifizierung der Analysenergebnisse, Bestimmung der RSF's über die Analyse synthetischer Standardproben)	II.3 Vergleichende Untersuchungen zur Oberflächenanalyse an hochtemperaturfesten Legierungen (Keramiken und Schichtsystemen mittels rf-GDMS, SIMS, SNMS und LA-ICP-MS)

Materialhärte u.a. als auch die chemischen Eigenschaften, wie chemische Resistenz, komplizierte Matrix u.a. Trotzdem lassen sich massenspektrometrische Methoden zur Charakterisierung des Probenmaterials bezüglich dessen Elementzusammensetzung und der Verteilung der Spurenelemente im Festkörper mit Erfolg einsetzen. Das Schema in Abb. 2 zeigt, daß die massenspektrometrischen Analysenverfahren auch zur Analyse des nichtleitenden Probenmaterials einen wesentlichen Beitrag liefern können. Bei diesem Analysenproblem wird deutlich, daß erst durch die in jüngster Zeit entwickelte „Analysemmethode“, wie z. B. die LA-ICP-MS, rf-GDMS, SNMS und ICP-MS, ein wesentlicher Fortschritt erzielt werden konnte. Auch in der ZCH werden diese festkörpermassenspektrometrischen Methoden systematisch weiterentwickelt. In Tabelle 1 sind die bisherigen Bemühungen und Ergebnisse der Methodenentwicklung und -weiterentwicklung zur massenspektrometrischen Analytik an Reinstmetallen, hochwarmfesten Werkstoffen, Keramiken und keramischen Schichten zusammengestellt.

3. Ausgewählte Anwendungsbeispiele

3.1. Massenspektrometrische Analyse von Reinstmetallen und Legierungen

Für die Bestimmung von Spurenelementen in Reinstmetallen und Legierungen sind die festkörpermassenspektrometrischen Verfahren die Methoden der Wahl. Für die Routineanalytik werden so meist die SSMS und GDMS mit Nachweisgrenzen bis in den ppb-Konzentrationsbereich erfolgreich eingesetzt. Ein Problem, das bei den Festkörperanalysen auftritt, ist jedoch oft der Mangel geeigneter Standardreferenzmaterialien. Man ist mit den genannten festkörperanalytischen Verfahren in der Lage, die Konzentrationen von Spurenelementen ohne Standardreferenzmaterialien mit dem Fehlerfaktor 2-3 zu bestimmen. Dies reicht für einige Analysenprobleme, z. B. der Übersichtsanalyse und Reinheitsbestimmung von Reinstmetallen aus. In einigen Fällen der Analyse von Reinstmetallen und Legierungen werden präzisere Konzentrationsangaben der Spurenelemente im untersuchten Material gefordert. Um das Problem mangelnder Standardreferenzmaterialien zu umgehen, wurden an der ZCH Analysenverfahren erarbeitet, die nach Lösen des Reinstmetalls oder der Legierung, anschließender Matrixtrennung und Spurenelementanreicherung eine empfindliche quantitative Bestimmung der Spurenverunreinigungen mittels ICP-MS erlauben. Die relativen Standardabweichungen der Spurenelementkonzentrationen der angewandten Analysenverfahren liegen bei ca. 5-10%. Die Ergebnisse der Analyse hochreinen Scandiums, Zircaloys, Osmiums und Tantals werden in den Arbeiten /1-4/

diskutiert. So wird beispielsweise das Verfahren der Analyse an Tantalproben nach Matrixtrennung für die Bestimmung von Spallationsnukliden nach Bestrahlung eines Tantaltargets mit 800 MeV Protonen eingesetzt /5/. Im Zusammenhang mit der Analyse langlebiger Radionuklide in radioaktiven Proben (z. B. von Spallationsnukliden in Tantal) wurde an der ZCH eine HPLC-ICP-MS Kopplung /6/ aufgebaut, die die Trennung isobarer Nuklide (Interferenz stabiler Isotope und langlebiger Radionuklide: $^{151}\text{Eu}^+ - ^{151}\text{Sm}^+$) erlaubt.

Um die Eignung der LA-ICP-MS für die Bestimmung von Haupt-, Neben- und Spurenverunreinigungen in Legierungen zu überprüfen, wurden mittels dieser Methode an Cr-Ni-Legierungen Untersuchungen durchgeführt. Die Analysenergebnisse, die in Tabelle 2 denen der RFA und der ICP-OES gegenübergestellt werden, zeigen teilweise eine gute Übereinstimmung. Die Quantifizierung der LA-ICP-MS erfolgte unter Verwendung von Ni als Internstandardelement und unter Berücksichtigung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren (RSF), die an einem Incoloy Standard (BAM 800 h) bestimmt wurden.

Tabelle 2: Vergleich der Analysenergebnisse an einer Cr-Ni-Legierung
(Konzentration in $\mu\text{g/g}$ bzw. %)

	LA-ICP-MS	RFA	ICP-OES
Al	28520 $\pm$ 600	30600 $\pm$ 500	29900 $\pm$ 900
Si ¹⁾	125 $\pm$ 60	900 $\pm$ 100	100 $\pm$ 10
Ti	10200 $\pm$ 10	10700 $\pm$ 200	9600 $\pm$ 2900
Cr	(20,24 $\pm$ 1,80)%	(20,63 $\pm$ 0,06)%	(20,0 $\pm$ 0,6)%
Fe	25 $\pm$ 8	29 $\pm$ 1	<20
Co	2,3 $\pm$ 0,6		
Ni	(Internstandardelement)	(73,6 $\pm$ 0,1)%	(76,30 $\pm$ 0,23)%
Cu	5 $\pm$ 2	(1302 $\pm$ 10) ²⁾	<10
Y	1100 $\pm$ 150	830 $\pm$ 40	620 $\pm$ 20

¹⁾ Si an Oberfläche angereichert

²⁾ Cu Werte für RFA zu hoch wegen Verwendung einer Cu-Maske

Mittels LA-ICP-MS war es möglich, die Diskrepanz der für Si bestimmten Konzentrationen mit RFA und ICP-OES aufzuklären. Bei Messungen auf einer definierten Position der Legierungsoberfläche zeigte sich von Einzelmessung zu Einzelmessung, bei der jeweils der Krater um ca. 10 μm vertieft wurde, eine abnehmende Konzentration für Si (die Konzentration der Einzelmessungen betrug: 295; 131; 96; 87; 65 $\mu\text{g/g}$). Damit konnte gezeigt werden, daß es sich

bei Silicium um eine Oberflächenverunreinigung handelt. Das erklärt die unterschiedlichen Werte von RFA und ICP-OES: die RFA ist ein oberflächensensitives Verfahren, während mit ICP-OES eine mittlere Si-Konzentration im Probenmaterial nach Säureaufschluß erhalten wird.

Die Anwendung der oberflächenanalytischen Verfahren SIMS und SNMS bei Metallen erstrecken sich auf den Bereich der Isotopenhäufigkeitsmessung, der Bestimmung lateraler Elementverteilungen und der Tiefenprofilanalytik an Schichtsystemen. Solche Schichtsysteme können z. B. Metallfilme als „Coatings“ oder auch Oxidschichten nach der Oxidation von Metallen oder Legierungen sein. Die Quantifizierung von SIMS-Messungen erweist sich in der Regel als äußerst schwierig, da hier Matrix-angepaßte Standards meist nicht zur Verfügung stehen und insbesondere in Materialien mit veränderlichem Sauerstoffgehalt starke Matrixeffekte auftreten. Die SNMS ist aufgrund der Entkopplung von Zerstäubung und Ionisation der analysierten Teilchen hier deutlich im Vorteil und sie kann selbst ohne Standards semiquantitative Aussagen liefern.

Ein Schwerpunkt im Zusammenhang mit der SOFC- und der Werkstoffforschung an Materialien, die bei hohen Temperaturen korrosiven Atmosphären ausgesetzt sind, bilden Untersuchungen zum Oxidationsverhalten dieser Legierungen. Dabei können sowohl die Dynamik des Oxidationsprozesses (Verwendung verschiedener Tracer-Isotope) als auch die Diffusion/ Interdiffusion von Oxid- und Legierungsbestandteilen bestimmt werden.

In Abb. 3 ist beispielsweise das SNMS-Tiefenprofil der Legierung MA956 (Fe-19.8Cr-4.6Al-0.37Ti-0.51Y₂O₃) nach einstündigem Tempern bei 750°C in Luft dargestellt.

Es kommt zur Ausbildung einer Al-reichen Oxidschicht, die deutlich weniger Fe und Cr als das Ausgangsmaterial enthält und an der Oberfläche des Oxides wird eine Anreicherung von Fe und Cr beobachtet.

Detaillierter wird auf diese Thematik in einem weiteren Artikel dieses Heftes eingegangen.

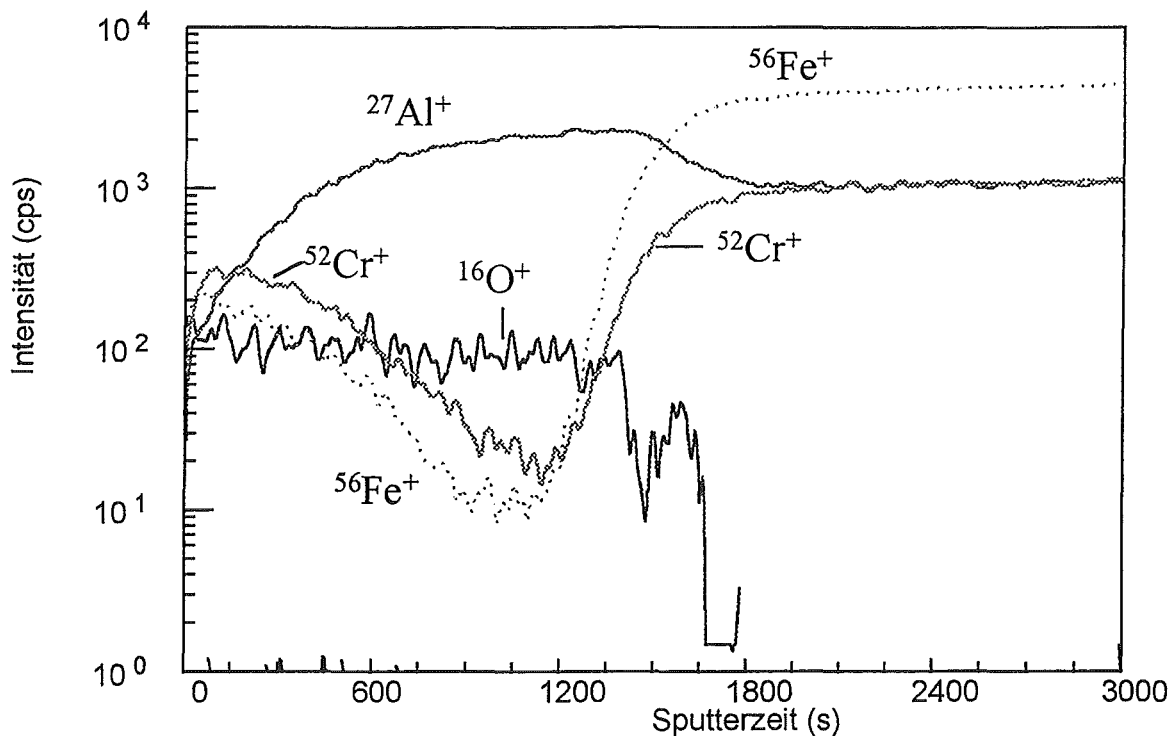


Abb. 3: SNMS-Tiefenprofil der Legierung MA956 (Fe-19.8Cr-4.6Al-0.37Ti-0.51Y₂O₃) nach einstündigem Tempern bei 750°C in Luft

3.2. Spuren- und Tiefenprofilanalyse an reinen Halbleitermaterialien und Schichtsystemen

Die Festkörperanalytik (SSMS, GDMS und SIMS) wird schon seit vielen Jahrzehnten erfolgreich für die Bestimmung von Spurenverunreinigungen in Halbleitermaterialien eingesetzt. Während die SIMS in der Tiefenprofil- und Oberflächenanalytik von halbleitenden Schichten nach wie vor die geeignetste Methode ist, reicht jedoch die Nachweisempfindlichkeit und die Präzision der SSMS und GDMS oft nicht aus, um Reinsthalbleiter ($> 6 \text{ N}$) bezüglich der metallischen Spurenelementverunreinigungen zufriedenstellend zu charakterisieren.

Aus diesem Grund werden an der ZCH z. B. für die GaAs-Analytik Analysenverfahren entwickelt, die nach Matrixtrennung und Spurenanreicherung eine empfindliche und präzise Spurenelementanalytik erlauben.

Eine solche Möglichkeit wäre beispielsweise die on-line-Kopplung der ETV (elektrothermale Verdampfung) mit ICP-MS, bei der die Matrixelemente über die Gasphase abgetrennt werden und die Spurenelemente mit Argon in das ICP überführt werden.

Im Vergleich zu den Ergebnisse der Spurenanalyse von GaAs nach chemischen Lösen (ohne Matrixabtrennung) lassen sich bei Verfahren mit Matrixtrennung und Spurenanreicherung um Größenordnungen bessere Nachweisgrenzen erzielen.

Ausgewählte Ergebnisse zur rf-GDMS- und ICP-MS-Analytik an GaAs werden in einem weiteren Beitrag dieses Jül.-Berichtsheftes diskutiert.

Die Halbleitermaterialien sind für die SIMS das Feld, auf dem die Methode sich eigentlich etabliert hat. Der vorteilhafte Einsatz der SIMS läßt sich damit erklären, daß für die Analyse von dotierten Elementen Nachweisgrenzen von kleiner $1 \cdot 10^{18} \text{ at/cm}^3$ benötigt werden und die SIMS in der Lage ist, Nachweisgrenzen für Dotierstoffe im Bereich von teilweise deutlich unterhalb von $1 \cdot 10^{18} \text{ at/cm}^3$ zu erreichen und kein anderes Verfahren mit vergleichbaren Nachweisgrenzen kombiniert mit einem sehr guten Tiefenauflösungsvermögen (einige nm) zur Verfügung steht. Weiterhin ist die Quantifizierung von SIMS-Messungen in diesen exakt definierten und reinen Matrices über Implantationsstandards sehr gut möglich. Dementsprechend ist die Bestimmung von Dotierstoffkonzentrationen und deren Tiefenprofilierung die Standard-Anwendung. Bei der Analyse von Konzentrationen in Bulk-Materialien, erhält man zudem auch noch Informationen über die laterale Elementverteilung und kann somit auch die Homogenität der Proben überprüfen. Dies ist insbesondere beim Auftreten von lokalen Ausscheidungen sehr wichtig, da Verfahren, die die mittlere Gesamtkonzentration bestimmen (z. B. ICP-MS), für diese Aufgabenstellung nicht eingesetzt werden können.

Beispielhaft wird die Anwendung der SIMS zur Aufklärung von Quellen von Verunreinigungen in epitaktisch abgeschiedenen Schichten in einem separaten Artikel beschrieben. Die SNMS findet in den Fällen Anwendung, wenn Schichtsysteme und/oder hohe Dotierstoffkonzentrationen über Schichtgrenzen hinweg vermessen werden müssen, da hier bei SIMS die Quantifizierung wieder schwierig wird.

3.3. Analytik von nichtleitenden Materialien (Keramiken, Gläsern und nichtleitenden, oxidischen oder keramischen Schichten)

Für die Entwicklung technischer, oder auch hochreiner Keramiken und keramischer Schichtsysteme für die Mikroelektronik, Fusionstechnik oder SOFC-Forschung stellt die genaue Kenntnis der physikalischen und festkörperchemischen Eigenschaften der Keramiken eine notwen-

dige Voraussetzung dar. So erfordert die Optimierung der Herstellungsprozesse eine zuverlässige und präzise Analytik der Ausgangsmaterialien, der Zwischenprodukte und der elektrochemisch getesteten Schichtsysteme. Der Einfluß von Neben- und Spurenelementen, die aus den Ausgangsmaterialien stammen könnten, oder auch bei der Produktion keramischer Bauteile (insbesondere Schichten) eingeschleppt werden, auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der keramischen Werkstoffe ist bisher kaum untersucht. Die Ursachen liegen, wie bereits erwähnt, in einer schwierigen Analytik von Keramiken und dicken keramischen Schichten mit extremen Eigenschaften (hohe Temperaturbeständigkeit, chemische Resistenz, große Härte und meist komplizierte Matrix). Als Beispiel, mit welchem Ziel die massenspektrometrischen Methoden zur Lösung eines komplexen Analysenproblems eingesetzt werden können, sind in Abb. 4 die Analysenaufgaben zur SOFC-Analytik zusammengefaßt.

Zur Spurenanalyse an nichtleitenden Pulverproben (Oxiden, Carbiden, Siliciden, Boriden, Nitriden, insbesondere für die Charakterisierung von keramischen Pulverproben, technischen Proben, Reinheitskontrolle von Chemikalien oder auch geologischen Proben) wurde in der Vergangenheit insbesondere die Funkenquellen-Massenspektrometrie (SSMS) eingesetzt. Die Quantifizierung der Analysenergebnisse erfolgte über synthetische Standardproben mit angepaßter Matrix. So läßt sich die SSMS erfolgreich zur Prozeßkontrolle einsetzen. In Abb 5 sind die Ergebnisse der Spurenanalyse an zwei Ausgangsverbindungen (YSZ und NiO) für die SOFC und an Ni-Cermet verglichen. Es sind deutlich die Kontaminationen während der Präparation des Ni-Cermets zu erkennen.

Für die Analytik an Keramiken und Gläsern wurde eine spezielle rf-Magnetron-GD Ionenquelle entwickelt und gebaut und mit dem doppelfokussierenden Massenspektrometer „Element“ (FINNIGAN MAT) gekoppelt. Die experimentelle Anordnung der Magnetronradiofrequenz-Glimmentladungs-Massenspektrometrie (rf MGDMS) im Vergleich zur kommerziellen Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle (ICP-MS) ist in Abb. 6 dargestellt.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Spurenelementbestimmung und die experimentell bestimmten relativen Elementempfindlichkeitsfaktoren für eine Glasmatrix für einem Glasstandard mittels rf-GDMS zusammengefaßt.

Die experimentell bestimmten relativen Empfindlichkeitsfaktoren der Elemente (RSF - Relative Sensitivity Factor), der definiert wird als das Verhältnis von gemessene Konzentration zu zerti-fizierte Konzentration, variieren für eine Glasmatrix zwischen 0.3 und 3. Somit sind mittels rf-GDMS semiquantitative Analysen (mit diesem Fehlerfaktor) durchführbar.

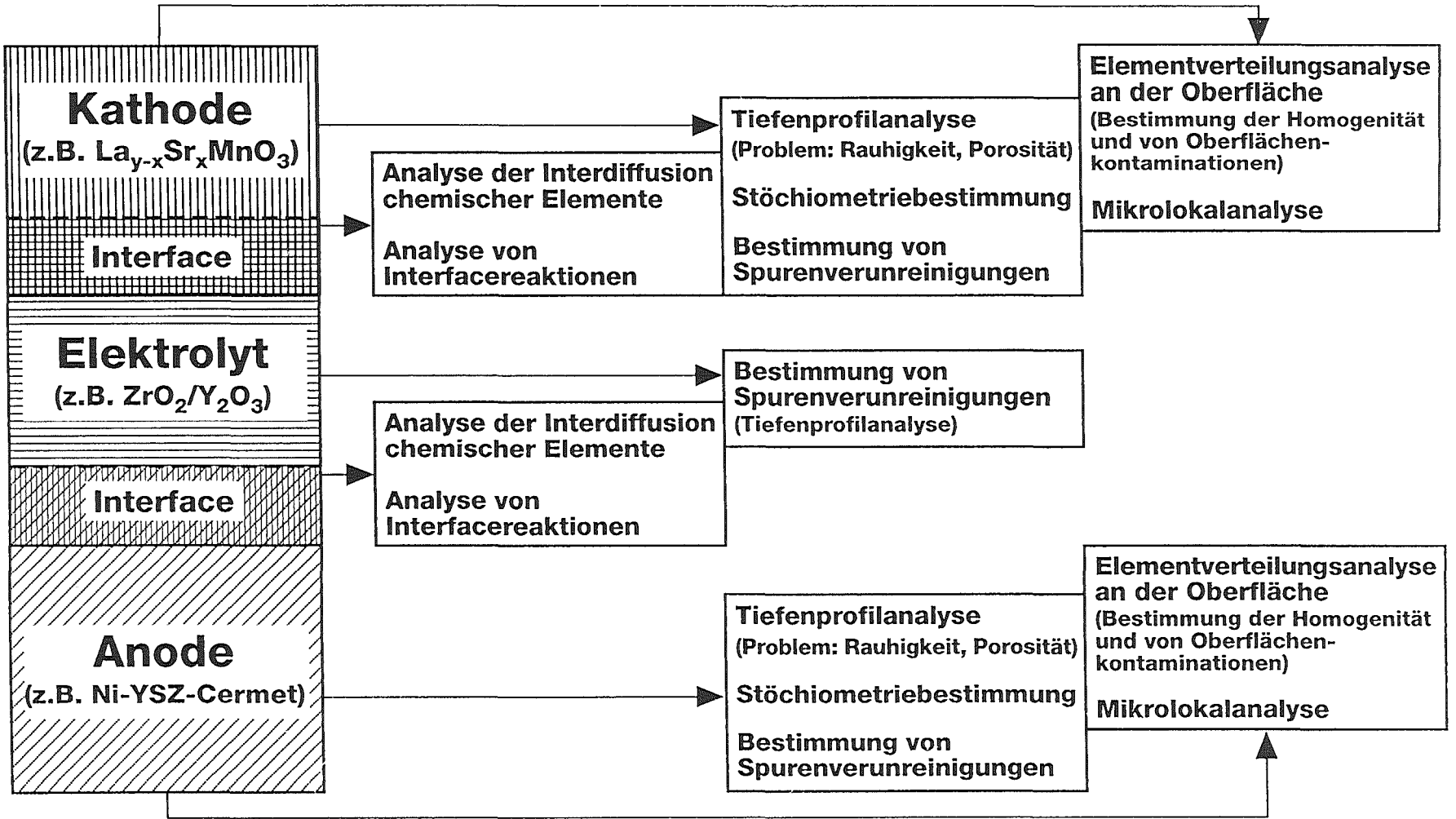


Abb. 4: Analysenaufgaben für die Charakterisierung keramischer Komponenten der Hochtemperaturbrennstoffzelle

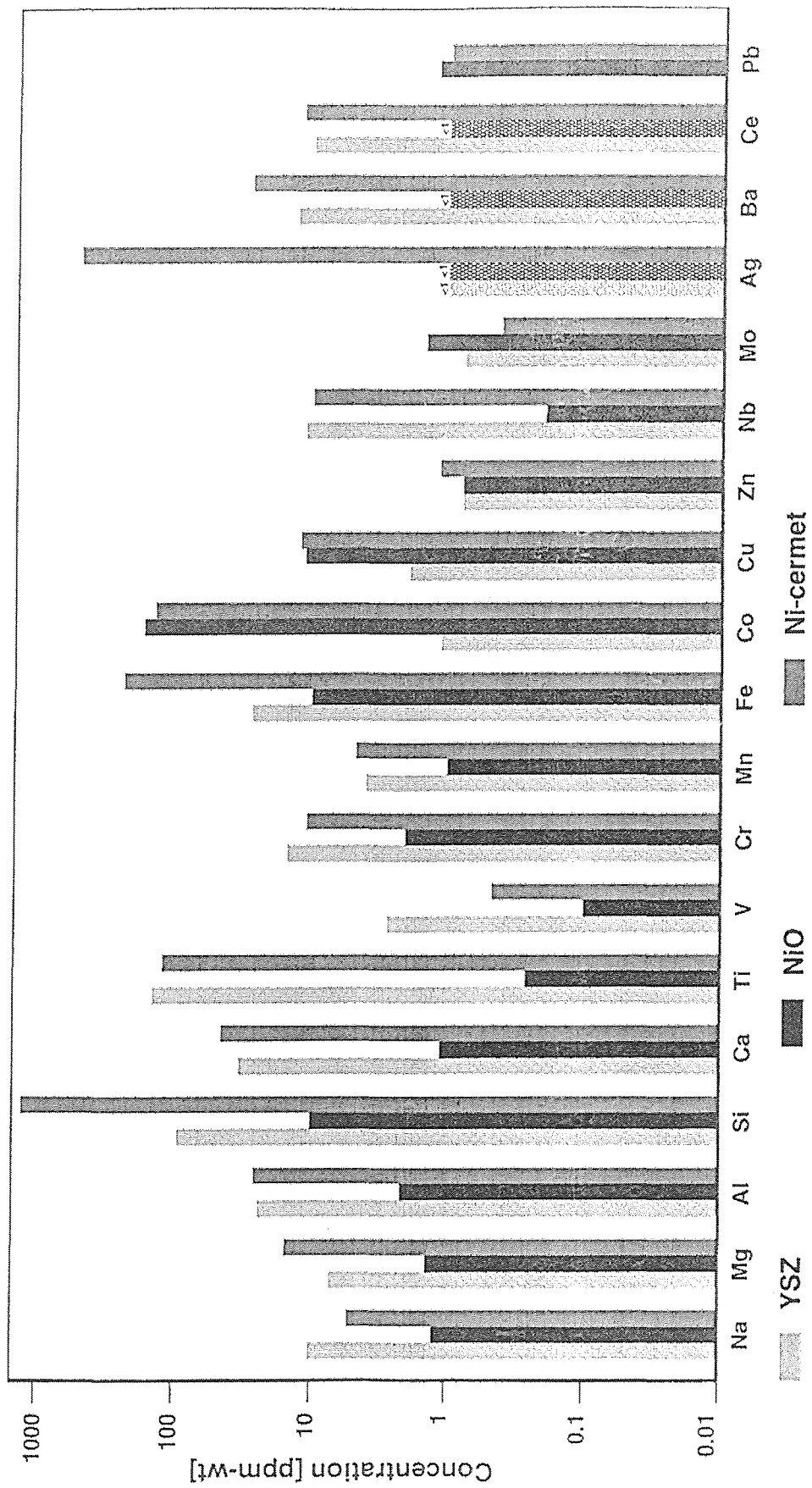
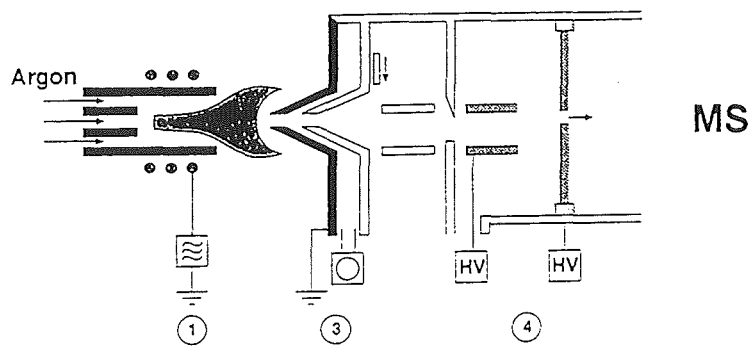


Abb. 5: Ergebnisse der massenspektrometrischen Spurenanalyse an YSZ, NiO und Ni-Cermet

ICP-MS

for Analysis of Liquids



RF-GDMS

for Analysis of Solids

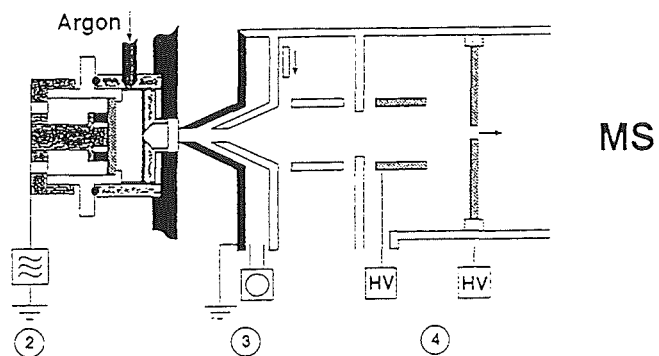


Abb. 6: Schema der Kopplung der Magnetronradiofrequenz-Glimmentladungsionenquelle für die Festkörperanalytik mit einem Massenspektrometer im Vergleich zur experimentellen Anordnung der ICP-MS für die Analyse von Flüssigkeiten 1 - induktiv gekoppelte Plasmaionenquelle; 2 - Magnetronradiofrequenz-Glimmentladungsionenquelle; 3 - Interface; 4 - Ionenoptik; 5 - Hochspannungsversorgung

Tabelle 3: Ergebnisse der Spurenelementbestimmung in einem Glasstandard (NIST SRM-612) [Angaben in $\mu\text{g/g}$]

Element	zertifizierter Wert	gemessener Wert	RSF	Element	zertifizierter Wert	gemessener Wert	RSF
Mn	39,6 $\pm$ 0,8	35,3 $\pm$ 1,8	1,1	Eu	(36)	36,7 $\pm$ 1,8	0,98
Cu	37,7 $\pm$ 0,9	108 $\pm$ 16	0,35	Gd	(39)	28,8 $\pm$ 2,0	1,4
Rb	31,4 $\pm$ 0,4	30,8 $\pm$ 1,5	1,0	Dy	(35)	21,3 $\pm$ 1,5	1,6
Sr	78,4 $\pm$ 0,2	49,9 $\pm$ 2,5	1,6	Yb	(42)	13,9 $\pm$ 0,9	3,2
La	(36)	45,9 $\pm$ 3,2	0,78	Th	37,8 $\pm$ 0,1	42,6 $\pm$ 2,1	0,89
Ce	(39)	24,5 $\pm$ 1,7	1,6	U	37,4 $\pm$ 0,1	38,3 $\pm$ 1,9	0,98
Nd	(36)	46,0 $\pm$ 5,2	0,78	Pb	38,6 $\pm$ 0,2	22,3 $\pm$ 1,2	1,7

Die Nachweisgrenzen der entwickelten rf MGDMS unter Verwendung eines modernen doppelfokussierenden Massenspektrometers betragen 1-10 ppb für leitende Materialien und 0.1 - 1 ppm für Nichtleiter.

Neben der rf GDMS werden die laser-induzierten massenspektrometrischen Verfahren (insbesondere die LA-ICP-MS) für die direkte Analyse von nichtleitenden Festkörperproben (z. B. zur Spuren- und Mikrolokalanalyse von dicken keramischer Schichten) eingesetzt. Für die quantitative Analytik von keramischen Komponenten ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ und YSZ) der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) wurden synthetische Standards hergestellt, da keine geeigneten Standard-Referenzmaterialien existieren. Die synthetischen Standards wurden zur Kalibration der LA-ICP-MS und rf GDMS über Eichkurven und zur Bestimmung der RSC's benutzt. Die experimentellen Details und die vergleichenden Ergebnisse beider Analysenmethoden werden in den entsprechenden Beiträgen dieses Jül.-Ber. diskutiert.

Mit Hilfe dieser synthetischen Standards war es möglich, quantitativ die Spurenelement-Konzentrationen in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ - bzw. YSZ-Pulvern und Schichten vergleichend mit LA-ICP-MS und rf GDMS zu bestimmen /7/. Weitere Beispiele zur Analytik keramischer Bauelemente der SOFC sind in /8,9/ zusammengefaßt.

An keramischen Schichten der SOFC sind mittels SNMS und SIMS Elementverteilungsanalysen (Homogenitätsuntersuchungen) und Lokalanalysen durchgeführt worden. Einige SOFC-Schichten zeigten beispielweise nach dem Betrieb eine Verfärbung der Oberflächen. Die Bestimmung der Elementkonzentrationen mittels SNMS ergab für drei zu vergleichenden Proben unterschiedliche O, C und Ni Gehalte (Tab 4).

Die Bestimmung von Konzentrations-Tiefenprofilen an dicken Perowskit-Schichten wurde mittels SIMS und SNMS an Schrägschliffen durchgeführt. Die Schrägschliff-Technik ist erfor-

Tabelle 4: Bestimmung der Elementkonzentrationen an nach dem Betrieb als SOFC farblich veränderter Schichten mittels SNMS.

	CERMET 1	CERMET 2	CERMET 3	CERMET 4
C/Zr	-	1,22	-	-
O/Zr	0,40	0,41	1,00	0,50
Si/Zr	0,03	-	-	0,56
Ni/Zr	0,19	1,57	2,24	1,92
Y/Zr	0,22	0,16	0,22	0,20

derlich, da die keramischen Schichten der SOFC in der Regel viel zu dick sind, um sie in vertretbaren Zeiten durchzusputtern. Da es sich bei diesen Schichtsystemen um technische Schichten hoher Porosität und Oberflächenrauigkeit handelt, ist außerdem eine eindeutige Tiefenzuordnung der Konzentrationsprofile im Tiefenprofil äußerst schwierig. Mit dem verfügbaren SIMS-Gerät (CAMECA ims4f) lässt sich z. Z. eine Ortsauflösung von $1\mu\text{m}$ erreichen. Mit diesem lateralen Auflösungsvermögen können Strukturen dieser Ausdehnung nachgewiesen werden (Abb. 7). Nachträglich können Linescans aus den Elementverteilungsbildern extrahiert werden und somit werden „Element-Tiefenprofile“ erhalten. Allerdings ist die Quantifizierung aufgrund der Matrixeffekte sehr schwierig.

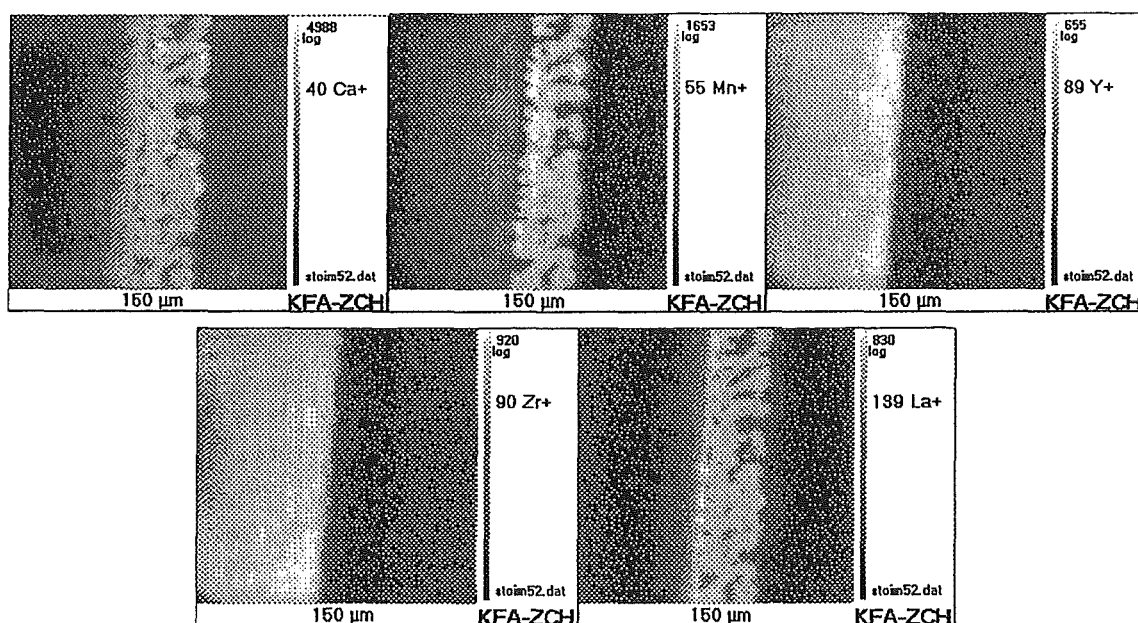


Abb. 7: SIMS Elementverteilungsbilder an einem Schrägschliff (YSZ/LaSrMnO₃/Einbettmasse)

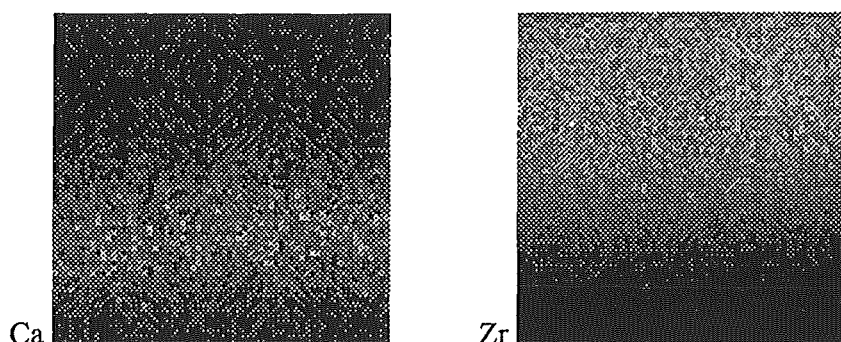


Abb. 8: SNMS Elementverteilungsbilder an einem Schrägschliff

Die SNMS-Elementverteilungsbilder von Zr und Ca (von derselben Probe wie in Abb. 7) sind in der Abb. 8 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Ortsauflösung bei SNMS mit derzeit 30 µm noch nicht ausreicht, um die feinen Strukturen aufzulösen und in diesem Fall erscheint auch die Quantifizierung wenig aussagekräftig, da über einen großen Oberflächenbereich gemittelt wurde und damit die lokalen Verhältnisse nur unzureichend beschrieben werden. Um dieses Problem zu lösen, wird in diesem Jahr eine Ga-Ionenquelle an das SIMSLAB angekoppelt. Da die Ga-Ionenquelle einen deutlich geringeren Strahldurchmesser im Vergleich zu den verwendeten Primärionenquellen (Duoplasmatron, Cs-IQ) besitzt, läßt sich das laterale Auflösungsvermögen der am SIMSLAB betriebenen oberflächenanalytischen Methoden auf 200 nm verbessern.

Literatur

- /1/ V.G. Panday, J.S. Becker and H.-J. Dietze, Fresen. J. Anal. Chem. 352 (1995) 327.
- /2/ V.G. Panday, J.S. Becker and H.-J. Dietze, Atomic Spectroscopy (USA) June 1995, 97.
- /3/ J.S. Becker and H.-J. Dietze, Mikrochim. Acta 118 (1995) 103.
- /4/ V.G. Panday, J.S. Becker and H.-J. Dietze, Analyt. Chim Acta (1996) in press.
- /5/ J.S. Becker, G. Küppers, F. Carsugi, W. Kerl, W. Schaal, H. Ullmayer, H.-J. Dietze, Jül.-Ber. 3272 (1996) 143.
- /6/ W. Kerl, J.S. Becker, H.-J. Dietze, W. Dannecker, Jül.-Ber. 3272 (1996) 176.
- /7/ J. Westheide, J.S. Becker, H.-J. Dietze, J.A.C. Broekaert, J. Anal. Atom. Spectr. (1996) in press
- /8/ J.S. Becker, U. Breuer, J. Westheide, A.I. Saprykin, H. Holzbrecher, H. Nickel and H.-J. Dietze, Fresen. J. Anal. Chem. 355 (1996) 626.
- /9/ J.S. Becker, J. Westheide, A.I. Saprykin, U. Breuer, H. Holzbrecher and H.-J. Dietze, Mikrochim. Acta (1996) in press

Analysis of GaAs using a Combined rf Glow Discharge and Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometer*

J.Sabine Becker, Anatolij I.Saprykin*, Hans-Joachim Dietze

Zentralabteilung für Chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich, Germany

*Institute of Inorganic Chemistry, 630090 Novosibirsk, Russia.

Abstract

A radiofrequency glow discharge ion source was coupled to a double-focusing sector field mass spectrometer with reverse Nier-Johnson geometry. The glow discharge cell powered by a 13,56 MHz generator was connected directly to the interface of the mass spectrometer. The rf glow discharge ion source operates optimally at an argon pressure of 2.5 hPa and radiofrequency powers of 30 W. The highest intensities of the analyte ions were measured with these experimental parameters. With increasing argon pressure more complex mass spectra were observed due to the higher molecular ion formation rate. The analytical performance of rf glow discharge mass spectrometry in comparison to inductively coupled plasma source mass spectrometry was investigated for the trace elemental analysis of semi-insulating gallium arsenides single crystal.

1. Introduction

Glow discharge mass spectrometry (GDMS) has become recognized as one of the most powerful methods for trace and isotopic analysis of solids /1/. The advantage of GDMS consists in its ability to provide a very sensitive multielemental analysis of solids without any chemical sample preparation. Using the commercial direct current glow discharge mass spectrometer VG-9000 (VG-Elemental) the determination of trace elements was possible in electrically conducting

materials with detection limits in the ng/g concentration range and reproducibilities of 10% /2/. In modern analytical labs the analysis of both solids and liquids is required, and therefore it is advantageous to combine glow discharge mass spectrometry and inductively coupled plasma source mass spectrometry (ICP-MS) in one instrument. This is possible because the energy distribution of ions formed in rf GD and ICP ion sources is about equal although the physical

mechanism of atomization of the sample material and ionization of evaporated atoms and molecules is quite different. A combined GD/ICP-MS instrumentation with exchangeable ion sources essentially permits the analytical capabilities of the device to be extended. At least several attempts are described in the literature /3-5/ and one commercial instrument TS SOLA (Finnigan MAT) has realized the combination of ICP-MS and direct current GDMS by exchanging of the ion sources using one mass spectrometer. Unfortunately, most of the mentioned developments utilized the dc-powered glow discharge ion source and are based on low resolution quadrupole mass spectrometric instrumentation. In contrast, in /6/ a dc GD ion source was coupled to a double-focusing sector field mass spectrometer originally with an ICP ion source. But, especially the analysis of nonconducting materials by dc GDMS is difficult due to charge up effects on the sample surface. Different techniques such as mixing nonconducting powdered samples with a high purity metal powder (or high purity graphite) /7/ or the use of a secondary cathode /8/ were therefore applied for the analysis of electrically insulating samples by dc GDMS. Utilization of radiofrequency in GDMS /9-11/ enabled a reliable characterization of nonconducting materials, but the lack of commercial instruments limits the spread of this powerful technique. The combination of the ICP and rf GD ion sources with a double-focusing sector field mass spectrometer should be the most promising device for the determination of traces on the sub-ppb level.

In our laboratory, the development of analytical methods which enabling trace impurities to be analyzed in semi- and nonconducting bulk materials (e.g. high purity GaAs or ceramics) and depth profiling of thick nonconducting (ceramic or oxide) layers is of central importance. Therefore in recent work we combined a laboratory-made rf glow discharge ion source with a double-focusing mass spectrometer with Mattauch-Herzog geometry /12,13/. In the original mode with a low arc discharge ion source this mass spectrometer was used for the trace analysis of high purity metals and alloys. The design of the developed glow discharge cell and the sputtering, ionization and ion transmission conditions of the device have been optimized for the trace analysis of solids in a wide range of conductivity. The system was characterized for the trace analysis of semi- and nonconducting samples, and its performance has been demonstrated for the depth-profiling analysis of surface layers with a thickness in the μm range. A disadvantage of this mass spectrometric method is the time-consuming detection of ions by photoplates and the evaluation of mass spectra. Therefore electrical registration was undertaken by this old mass spectrometer with Mattauch-Herzog geometry. The application of the fast electrical registration of mass- and energy-separated ion beams provides a significant

reduction in mass resolution /14/. To improve the analytical features of rf GDMS - such as the detection limits, the sensitivity of analytical method and the speed of evaluation of experimentally measured mass spectra - it is proposed to couple the rf glow discharge ion source to a modern double-focusing sector field mass spectrometer with a fast electrical ion detection system.

This paper describes a new modification of the rf glow discharge ion source which can easily be built and coupled to a commercial mass spectrometer. We used a double-focusing mass spectrometer with reverse Nier-Johnson geometry with an inductively coupled plasma ion source (ICP) in the original mode. The focus of our studies is to show the analytical capabilities of a complementary rf glow discharge ion source coupled to a double-focusing mass spectrometer.

The aim of our studies is to characterize high purity undoped and silicon-doped GaAs. For the analysis of trace and doping elements in high purity GaAs single crystals, solid state mass spectrometric methods, such as secondary ion mass spectrometry /15/, spark source mass spectrometry /16/ and dc glow discharge mass spectrometry /17/ are established. The limits of detection for chemical elements using these analytical techniques are in the low ng/g concentration range. Due to the required high purity of single crystal GaAs wafers the detection limits and the possibilities of the quantification procedures of analytical methods have to be improved. Therefore in this paper the suitability for determining doping and trace elements in semi-conducting GaAs by rf GDMS in comparison to ICP-MS will be investigated. Further, the analytical properties - such as the intensities of atomic and molecular ions - in rf GDMS are compared with those of ICP-MS with the example of the analyzed semi-insulating gallium arsenide single crystals.

2. Experimental

All rf GDMS and ICP-MS measurements were performed using the commercial double-focusing sector field mass spectrometer "ELEMENT" (Finnigan MAT, Bremen, Germany) with reverse Nier-Johnsen geometry originally with an ICP ion source. The glow discharge cell was bolted directly onto the interface plate of this mass spectrometer in place of the original sampling cone, using the same mounting bolts. More details of the rf GD cell construction and the rf power supply for sustaining a capacitively coupled plasma are described in /12,13/. The experimental arrangement of rf GDMS in this work is shown in Fig. 1. Both the interface

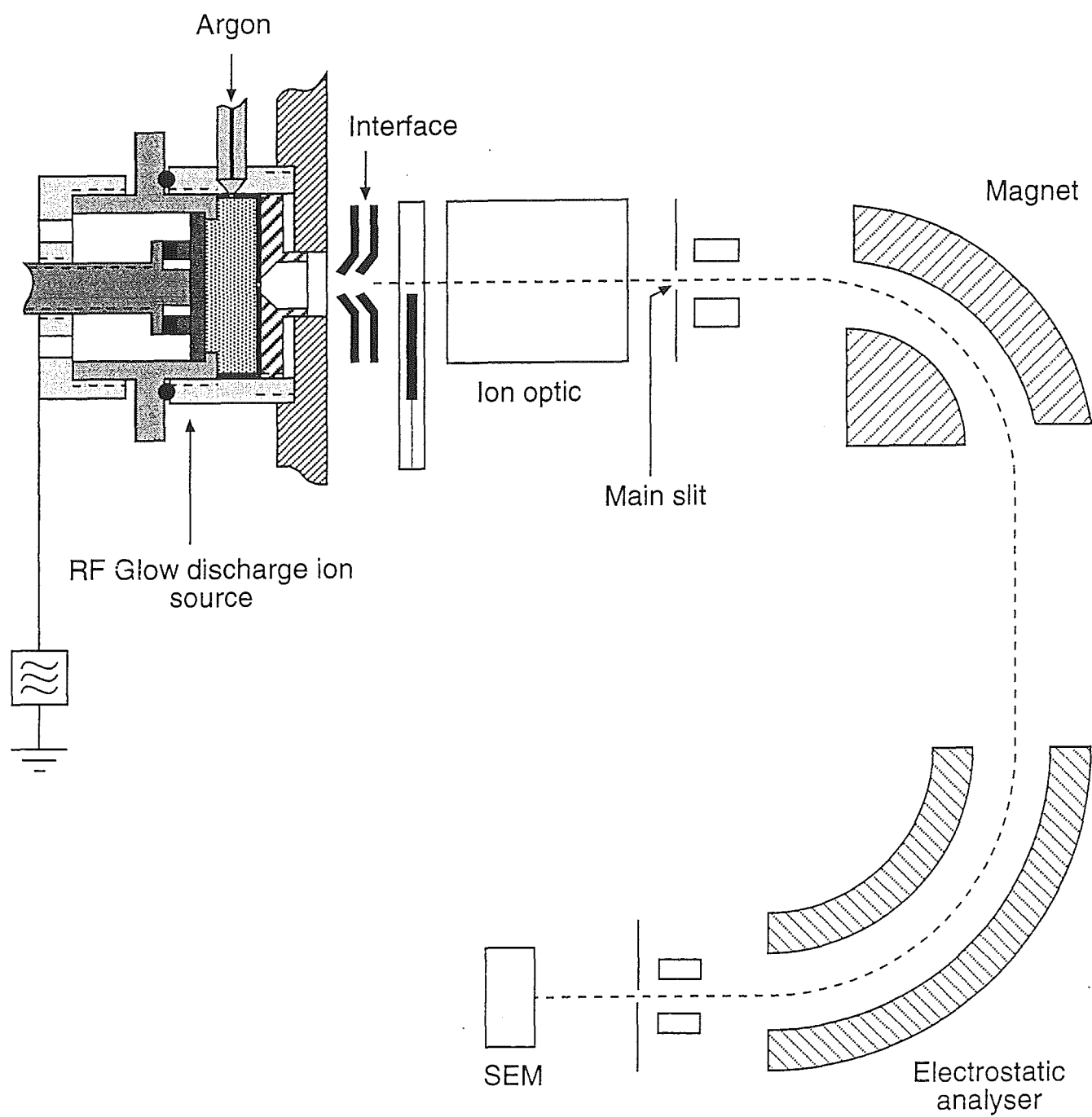


Fig. 1 Experimental arrangement of rf GDMS

plates of the mass spectrometer were kept at a ground potential, this makes it easy to couple the rf power and to build up the gas input and cooling systems. Argon was introduced into the glow discharge cell using a variable leak needle valve. The glow discharge ion source was evacuated through the extraction orifice by the original rotary vacuum pump connected to the interface of the instrument. The operating pressure in the ion source is maintained by regulating the argon gas flow through the needle valve. During operation the gas pressure is controlled by means of a thermocouple vacuum meter (THERMOVAC-TM 22 from Leybold AG), which was introduced into the interface region. The gas input system was calibrated using a Barocel electronic manometer (Model 1174 from Datametries), which had been coupled directly to the discharge cell. The argon gas pressures can be changed from 10 Pa to 1000 Pa for the rf GD cell, 0.1 Pa to 10 Pa for the interface region and $< 10^{-5}$ Pa for the mass spectrometer. The original water cooling system of the external interface plate of the instrument allowed the GD cell assembly to be kept below room temperature during operation. The sampler and skimmer of this instrument are held at ground potential, while the analyzer is kept at the accelerating potential (-8 kV). Ion detection is carried out using a dynode multiplier in both analogue and counting modes. The mass resolution can be chosen as 300, 3000 and 7500 by setting the width of the entrance and exit slit. For comparative ICP-MS measurements the mass spectrometer "ELEMENT" was used in the original mode. The experimental parameters of rf GDMS and ICP-MS are summarized in Table 1. High purity gallium arsenide single crystals and silicon-doped semi-insulating gallium arsenide wafers $15 \times 15 \text{ mm}^2$ were employed as samples in this study. The comparative determination of silicon in the silicon doped semi-insulating gallium arsenide wafer was performed using a CAMECA 4f IMS. For the quantification of SIMS measurements silicon ion implanted GaAs reference material (Charles Evans & Associates, USA) was used.

For the ICP-MS measurements, GaAs samples were dissolved in superpure nitric acid and hydrofluoric acid 6:1 in a closed PTFE vessel in a microwave oven at 250 W for 10 min. In order to minimize the loss of silicon by evaporation as SiF_4 a good closed vessel should be used for the dissolution step. The loss of silicon during the dissolution of GaAs was controlled by tracer experiments with high-enriched $^{29}\text{SiO}_2$. The quantitative ICP-MS measurements were performed in the standard addition mode.

Table 1: Experimental parameters of mass spectrometric methods for analysis of gallium arsenide

Ion source

RF GDMS: Sputtering and ionization in rf glow discharge

Frequency of generator	13.56 MHz
Rf-power	10 - 50 W
Operating pressure	0.5 - 5 hPa
Argon flow rate	$(0.5 - 5)10^{-3}$ L/min
Sputter rate	0.1 - 1 mg/min
Plasma temperature	$4 \cdot 10^3 - 6 \cdot 10^3$ K

ICP-MS: Atomization and ionization in inductively coupled plasma

RF-power	1200 W
Operating pressure	10^{15} Pa
Frequency of generator	27.12 MHz
Coolant gas flow rate	14 Lmin ⁻¹
Auxiliary gas flow rate	0.7 Lmin ⁻¹
Nebulizer gas flow rate	1 Lmin ⁻¹
Plasma temperature	$6 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^3$ K

Ion separation

Double focusing mass spectrometer	Mass range:	1 - 260 u
(Reverse Nier-Johnson geometry)	Mass resolution [m/Δm]:	300, 3000, 7500

Ion Detection

	SEM
Electrical ion detection:	Faraday cup

3. Results and Discussion

Formation of ions in rf GDMS in comparison to ICP-MS /Optimization of rf GDMS

Rf GDMS and ICP-MS are both plasma mass spectrometric methods using argon as the plasma gas and are applied for a sensitive analysis of trace and ultratrace elements or an isotopic analysis of inorganic materials. The determination of chemical elements in the trace and ultratrace concentration levels is often difficult due to interferences of analyte (atomic) ions with molecular ions at the same nominal mass. Therefore the type and the intensities and abundance distribution of disturbing molecular ions should be known from the analysis of trace impurities. In many cases such interferences of analyte and molecular ions can be separated by measurements at a fixed mass resolution of the mass spectrometer of 3000. The formation of atomic and molecular ions in an rf glow discharge strongly depends on operating argon pressures, which were varied in our experiments in the ion source between 0.5 - 5 hPa. The dependence of ion formation on the rf power is described in /13/. In ICP-MS - which usually operates below atmospheric pressure - it is well known that the formation of atomic and molecular ions can in the main be influenced by changing the rf power and nebulizer gas flow rate. Whereas both parameters were optimized in ICP-MS to have a high ion intensity of analytes to noise ratio in rf GDMS, the argon pressure will be changed to find the optimal experimental conditions at a high intensity of atomic (analyte) ions and low molecular ion formation rates which is important for sensitive trace element determination with low limits of detection. Parts of rf GD mass spectra of a high purity semi-insulating gallium arsenide wafer run under the different glow discharge argon gas pressures are shown in Fig. 2. As can be seen the composition of ions formed in rf GD plasma and their relative abundances are dependent on argon pressure. Under low pressure conditions (≤ 1 hPa) plasma gas ions such as Ar^+ , Ar^{2+} and ArH^+ are observed with high intensities. Whereas H_2O^+ ions from residue gas were measured with intensities comparable to the plasma gas ions, further molecular ions such as Ar_2^+ , CO^+ , O_2^+ , CO_2^+ and ArO^+ are formed with ion intensities lower by 2 - 4 orders of magnitude. The intensities of atomic ions of GaAs (Ga^+ , As^+), and consequently GaAs^+ , GaAr^+ , AsAr^+ molecular ions, are relatively low. With increasing pressure a lot of molecular ion species appear. The resulting interferences of these molecular ions with atomic ions of trace elements can be resolved by mass spectrometric measurements with a fixed mass resolution of the instrument at 3000. The formation of argon molecular ions in rf GDMS and ICP-MS depends on experimental parameters as discussed in /15/. From the practical analytical point of

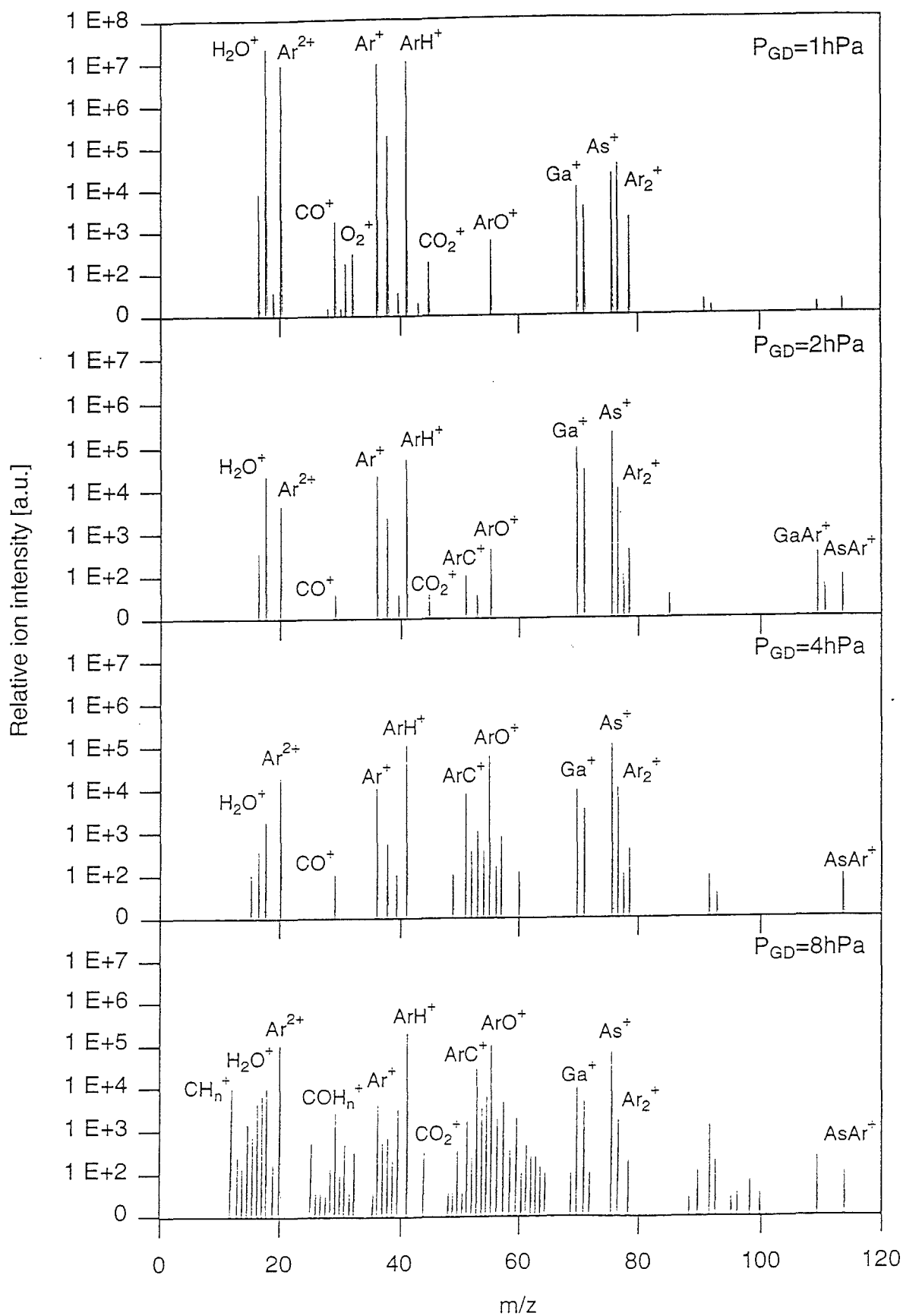


Fig. 2: Comparison of mass spectra of a GaAs sample at different argon pressure by rf GDMS ($^{40}Ar^+$ and $^{40}Ar_2^+$ ions are skipped)

view, the most important aspect is the optimization of operating parameters to obtain the maximum value of intensities of atomic ions of analytes with respect to low intensities of plasma gas and molecular ions. In most cases it corresponds to the conditions which provide maximum ratio of the atomic ions of matrix elements (Ga^+ , As^+) to the discharge gas ion intensities (Ar^+), which in general determine analyte/background ion intensity ratio. The dependences of Ga^+/Ar^+ and As^+/Ar^+ ion intensity ratios are presented in Fig. 3. In rf GDMS a

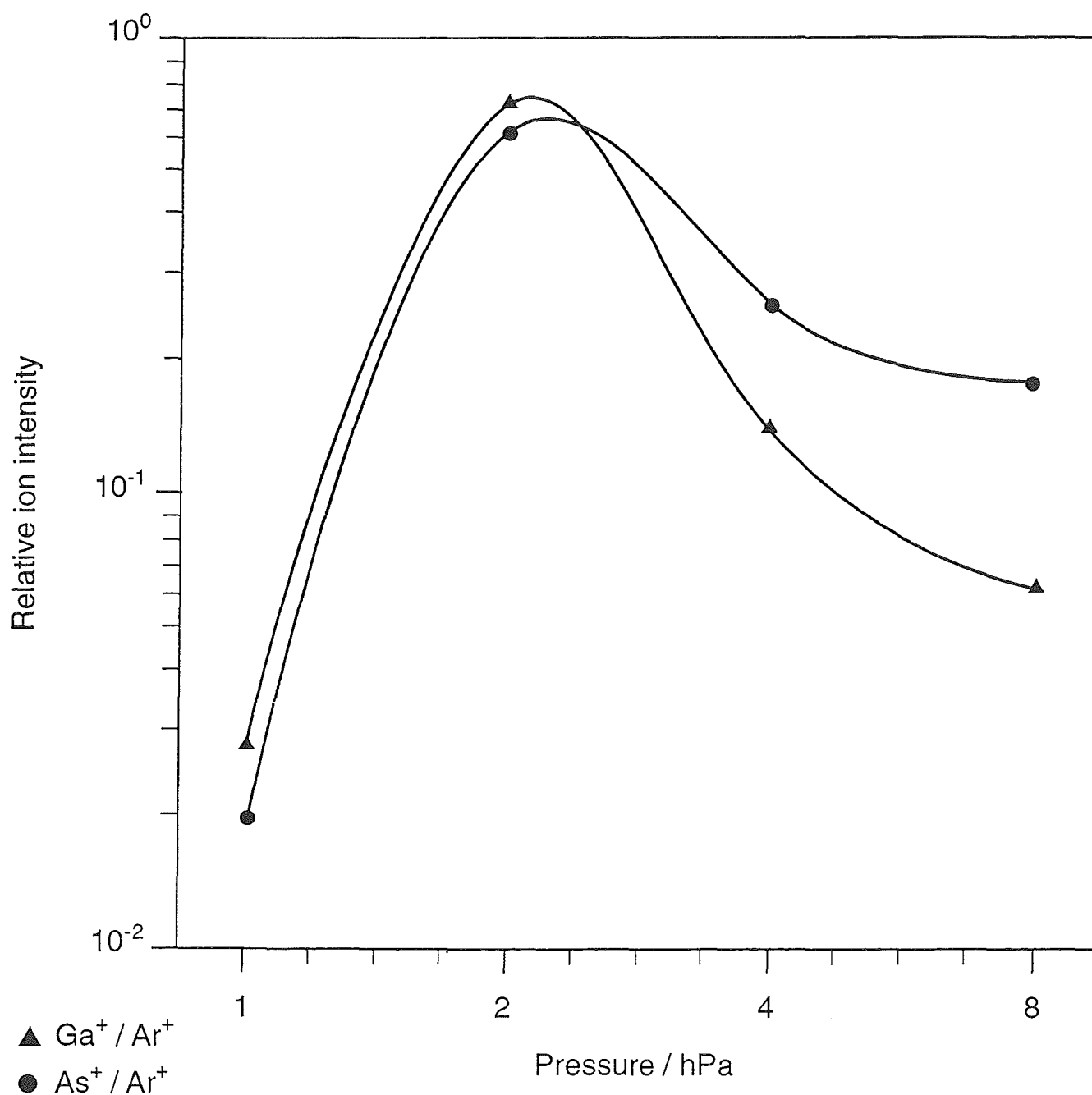


Fig. 3: Dependence of Ga^+/Ar^+ (Δ) and As^+/Ar^+ (O) ion intensities as a function of argon pressure in rf GD ion source

maximum of these ion intensity ratios is reached at argon pressure of about 2.5 hPa. At argon pressures higher than 3 hPa the ion intensity ratio of As^+/Ar^+ becomes considerably higher compared to Ga^+/Ar^+ . This can be explained by the local heating of the sample surface, which causes to a decomposition of gallium arsenide and selective evaporation of arsenic. The relative intensity of the atomic ions, plasma gas and molecular ions at 2.5 hPa and at 30 W rf-power are given in Table 2.

In contrast to a simple mass spectrum using rf GDMS at low argon pressure the ICP-mass spectrum of GaAs under optimized experimental conditions is more complex. The relative high formation rate of different molecular ions in ICP-MS can be explained using nitric and sulphuric acidic solutions of dissolved GaAs sample in ICP-MS. A simpler GD mass spectrum in the mass range from 10 to 80 u compared to that for ICP-MS is predictable from the fact that ion species originating from the air and solvent components are absent in the rf-GD plasma and coincidences with the observation of Horlick et al. [4,5] concerning dc-powered GDMS. A significant decreasing of some molecular ion intensities in ICP-MS is possible by ultrasonic nebulization as sample introduction in the inductively coupled plasma.

The important difference in mass spectra between rf GDMS and ICP-MS is the relatively high abundance of metal argides (MAr^+) in rf GDMS. The relative intensities of $\text{GaAr}^+/\text{Ga}^+$ and $\text{AsAr}^+/\text{As}^+$ varied by up to one order of magnitude as a function of argon pressure in the glow discharge ion source from $4 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ and from $1.5 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ respectively [15]. Under optimal sputter condition in rf GDMS the metal argide ion intensity ratio $\text{GaAr}^+/\text{Ga}^+$ was found to be $7.7 \cdot 10^{-3}$ and $\text{AsAr}^+/\text{As}^+$ - $2.6 \cdot 10^{-2}$. In contrast, these argide ions were measured in ICP-MS under the given experimental conditions with significantly lower intensities ($\text{GaAr}^+/\text{Ga}^+$ - $1.5 \cdot 10^{-5}$ and $\text{AsAr}^+/\text{As}^+$ - $4.5 \cdot 10^{-5}$). On other hand, the intensity of metal oxide ions (MO^+) and some non-metal molecular ions (e.g., ArH^+ , ArC^+ , H_nO_m^+) in rf GDMS are considerably lower compared to their intensities in ICP-MS.

Tabelle 2: Relative ion intensities with respect to the intensity of Ar^+ ions in rf-GDMS optimum operating conditions (argon pressure 2.5 hPa, rf power 30 W)

Ion	Ga^+	As^+	C^+	N^+	O^+	OH^+	OH_2^+	Ar^{2+}	CO^+
m/z	69	75	12	14	16	17	18	20	28
Relative ion intensity	0.18	0.23	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$
Ion	O_2^+	ArH^+	CO_2^+	ArC^+	ArN^+	ArO^+	Ar_2^+	GaAr^+	AsAr^+
m/z	32	41	44	52	54	56	80	109	115
Relative ion intensity	$9.6 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$7.2 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	1.0	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$

Results of silicon determination in GaAs

An interesting element in GaAs single crystals as a trace impurity or doping element is silicon. The determination of silicon in silicon-doped gallium arsenide single crystals by rf GDMS was performed at a mass resolution of 3000. In Fig. 4 a part of the rf GD mass spectrum of silicon and molecular ions [$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}_2^+$; with required mass resolution of 1560 (Si^+-CO^+) and 2500 (CO^+-N_2^+)] in the mass range 27.95 - 28.03 u is presented.

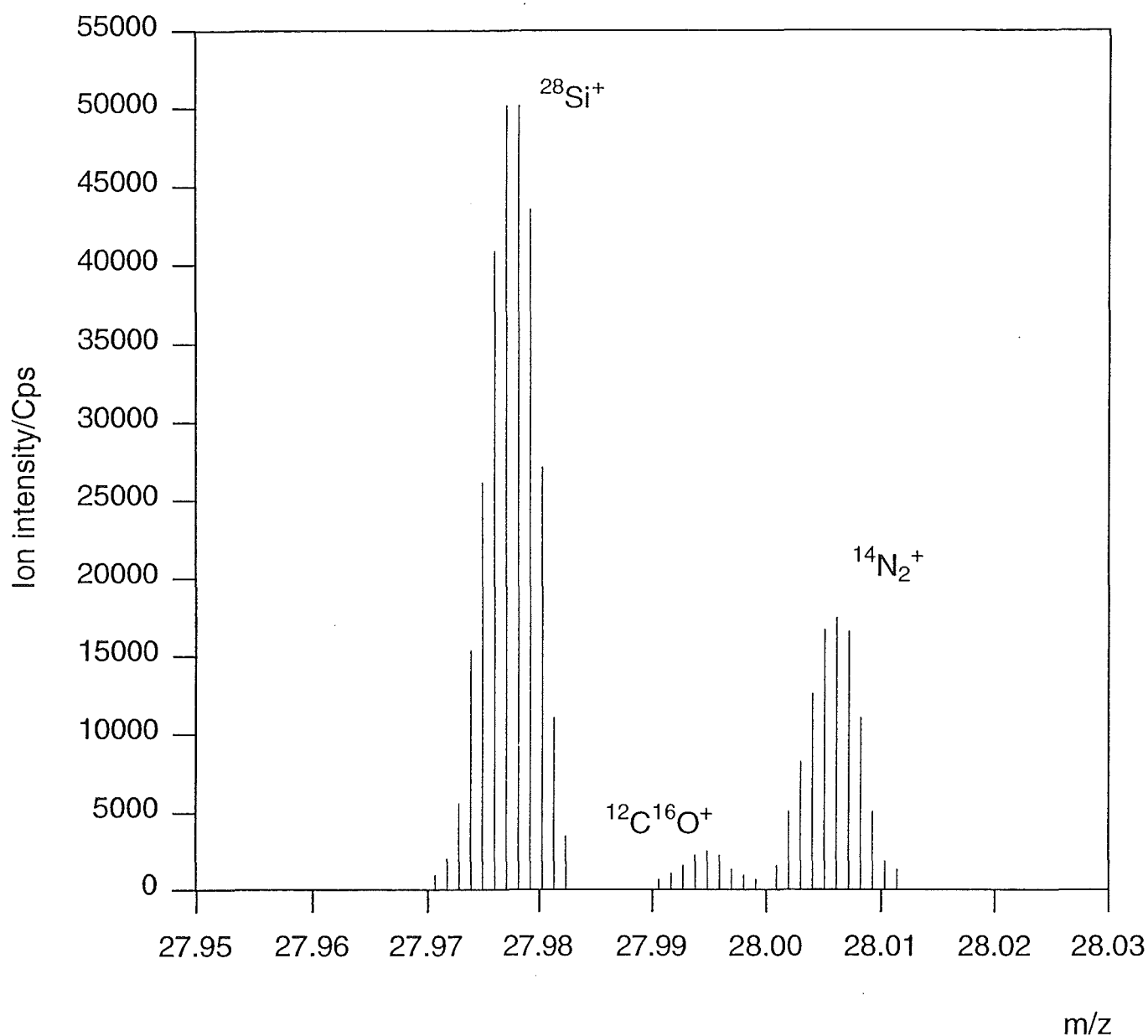


Fig. 4: Part of rf GD mass spectrum of silicon at mass 28 u.

The experimentally determined silicon concentrations of four different silicon-doped GaAs samples by rf GDMS are in good agreement compared with those of SIMS (Table 3). The evaluation of silicon concentration from the measured Si^+ ion intensity in rf GDMS was performed using arsenic as the internal standard element. Although in comparison to solid state mass spectrometric methods ICP-MS requires time-consuming sample preparation, the quantification of aqueous analyte solutions in ICP-MS using single (or multielement) standard solutions is easier compared to solid state methods more easy. But the determination of silicon by ICP-MS is more difficult compared to solid state analytical methods due to contamination possibilities in sample preparation and the volatility of used silicon compound during the GaAs dissolution step. The loss of silicon during the dissolution of GaAs in a closed PTFE vessel was measured by tracer experiments with high-enriched $^{29}\text{SiO}_2$. By the isotope dilution analysis (IDA-ICP-MS) using a ^{29}Si isotopic tracer the Si concentrations in GaAs single crystals are comparable to those of solid state mass spectrometry.

Table 3: Comparison of the results of silicon determination in gallium arsenide single-crystal [concentration, at/cm^3]

Sample	rf-GDMS	SIMS
1	$(3.2 \pm 0.7) 10^{18}$	$(5.7 \pm 1.0) 10^{18}$
2	$(2.5 \pm 0.4) 10^{19}$	$(1.7 \pm 0.3) 10^{19}$
3	$(1.1 \pm 0.2) 10^{19}$	$(1.2 \pm 0.2) 10^{19}$
4	$(1.3 \pm 0.2) 10^{19}$	$(1,7 \pm 0.3) 10^{19}$

The matrix effects appearing in the ultratrace analysis by ICP-MS of GaAs can be avoid by matrix separation, e.g. by the evaporation of metals or metal chloride as described in /19/ and enrichment of trace impurities.

From the good agreement of silicon results obtained by different analytical methods for rf GDMS it can be concluded that a semiquantitative determination of silicon (with an error factor 0.5 - 2) without standard reference materials is possible. Further measurements of relative sensitivity coefficients (RSC) for trace elements in synthetic ceramic lab-standards /13/ and glass reference materials (from NIST) /15/ yielded a variation of RSCs of chemical elements ranging from 0.5 to 2. A relatively small range of RSCs are caused due to

relatively low matrix effects (in comparison to SIMS). This feature arises in rf and dc GDMS because of the mechanisms in the glow discharge in which the sputtering and ionization processes are separated. Neutral atoms are produced from the solid sample surface by cathodic sputtering and subsequently ionized in the negative glow plasma region by the Penning mechanism or electron impact processes. The different places of formation of neutral and charged species are reflected in different ion energies. Because the singly charged atomic ions of analyte (Ar^+ and Ga^+) and argon molecular ions (Ar_2^+) were found with a higher ion energy (about 10 eV) compared to the atomic ions of plasma gas (Ar^+), an effective energy separation of these species can be achieved by setting an energy window of the double focusing mass spectrometer [13].

Limits of detection in trace analysis of GaAs

The limits of detection (LOD - 3σ definition) of trace impurities in high purity GaAs single crystals are up to 1 ng/g (at mass resolution: $m/\Delta m$ - 300) and 10 ng/g (at $m/\Delta m$: R - 300). These LODs are comparable to those of SSMS, dc GDMS and SIMS. In ICP-MS due to matrix effects and large dilution factors the LODs varied between 10 ng/g and 1 ng/g. In further work with matrix separation and enrichment of trace impurities the LODs will be decreased significantly by some orders of magnitude. Further improvements of LODs of ultratrace elements in GaAs by rf GDMS are possible by increasing of sputtering and ionization efficiency and by improvement of the extraction (and of transmission) of ions formed in rf glow discharge and reduction of blank element concentrations.

4. Conclusions

The developed radio frequency powered glow discharge ion source coupled to a double focusing mass spectrometer is useful for the direct analysis of semiconducting GaAs without sample preparation. After dissolution of GaAs the limits of detection are comparable to those of ICP-MS. The determination of silicon by ICP-MS is more difficult compared to solid state analytical methods due to contamination possibilities in sample preparation and the volatility of used silicon compound during the GaAs dissolution step.

Acknowledgements

The authors would like to thank H. Holzbrecher (Research Centre Juelich, Germany) for comparative measurements on silicon-doped GaAs single crystals.

References

- /1/ W.W. Harrison in Chemical Analysis Vol.95, Inorganic Mass Spectrometry, ed. by J. Wiley & Sons, New York (1985) 85.
- /2/ R. Gijbels, M. Van Straaten and A. Bogaerts in Advances in Mass Spectrometry, 13 (1995) 241.
- /3/ H.J. Kim, E.H. Piepmeier, G.L. Beck, G.G. Brumbaugh, O.I Farmer III. Anal. Chem., 62 (1990) 639.
- /4/ Y. Shao and G.J. Horlick, Spectrochim. Acta, 46B (1991) 165.
- /5/ X. Feng and G.J. Horlick, J. Anal. At. Spectrom., 9 (1994) 823.
- /6/ N. Jakubowski, I. Feldmann and D. Stuwer, Paper presented at the 1995 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Cambridge, UK, January 8-13, 1995 (paper No.F 7).
- /7/ St. De Gendt, R. Van Grieken, W. Hang and W.W. Harrison, J. Anal. At. Spectrom., 10 (1995) 689.
- /8/ W. Schelles, St. De Gent, K. Maes and R. Van Grieken, Fresenius J. Analyt. Chemistry, 1996 (in press)
- /9/ R.K. Marcus, T.R. Harville, Y. Mey, C.R. Shick, Anal.Chem., 66 (1994) 902A.
- /10/ M.R. Winchester, D.C. Duckworth and R.K. Marcus, in Glow Discharge Spectroscopies, ed. R.K. Marcus, Plenum Press, New York, (1993) 263-328.
- /11/ R.K. Marcus, J. Anal. At. Spectrom., 9 (1994) 1029.
- /12/ A.I. Saprykin, F.-G. Melchers, J.S. Becker and H.-J. Dietze, Fresen. J.Anal.Chem., 353 (1995) 570.
- /13/ A.I. Saprykin, J.S. Becker and H.-J. Dietze, J. Anal. At. Spectrom. 10 (1995) 897.
- /14/ R. Jäger, A.I. Saprykin, J.S. Becker, H.-J. Dietze, AOFA
- /15/ M. Grasserbauer, Pure Appl. Chem., 60 (1988) 437.
- /16/ B. Wiedemann, K. Bethge, W. Schütze, U. Lambert, S. Pahlke, T. Reinhold, B. Weinert, T. Flade, Fresen. J. Anal. Chem. 350 (1994) 319.
- /17/ A.P. Mykytiuk, P. Semenuik, and S. Berman, Spectrochimica Acta 13 (1990) 1.
- /18/ J.S. Becker, G. Seifert, A.I. Saprykin and H.-J. Dietze, J. Anal. At. Spectrom. 11, (1996) in press.
- /19/ I.S. Busheina, J.B. Headridge, D. Johnson, K.W. Jackson, C.W. MCLeod and J.A. Roberts, Anal. Chimica Acta 197 (1987) 87.

Anwendung der rf GDMS zur Spurenelementanalytik an nichtleitenden, keramischen Schichten

R. Jäger, J.S. Becker, H.-J. Dietze, J. Westheide, J.A.C. Broekaert*

Zentralabteilung für Chem. Analysen, Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich

*Fachbereich Chemie, Universität Dortmund, D-44221 Dortmund, Germany

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen zur Quantifizierung von Spurenelementen in keramischen Perowskiten ($\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$) mittels rf GDMS vorgestellt.

Da für diese Substanzklasse keine Standard-Referenzmaterialien (SRM's) existieren, wurden zur Quantifizierung synthetische Standards hergestellt. Hierzu wurde hochreines $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Pulver mit Spurenelementen in Konzentrationen von 20 bis 500 ppm dotiert und zu kompakten Proben gepreßt. Die erhaltenen Kalibrierkurven und berechneten relativen Empfindlichkeitsfaktoren werden diskutiert. Für die verschiedenen Elemente ergaben sich bis auf wenige Ausnahmen relative Empfindlichkeitsfaktoren von 0,4 bis 2,7. Die Unterschiede der relativen Empfindlichkeitsfaktoren beim Übergang von der $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Matrix zur ZrO_2 -Matrix bewegen sich innerhalb einer halben Größenordnung.

Änderungen der Entladungsparameter (rf Leistung, Druck des Entladungsgases (Ar) in der Ionenquelle) zeigten keinen Einfluß auf die bestimmten relativen Empfindlichkeitsfaktoren, führten jedoch bei erhöhter rf Leistung zu einer Verschlechterung der Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse.

1. Einleitung

Ein wichtiger Schwerpunkt zur Energietechnik im Forschungszentrum Jülich beinhaltet die Entwicklung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC) zur alternativen Produktion elektrischer Energie durch die elektrochemische Reaktion von O_2 mit einem Brenngas (H_2 , Erdgas) /1,2/.

Bei der Entwicklung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle werden verschiedene Materialien miteinander kombiniert: $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ dient in Form einer gasdurchlässigen Schicht als Kathodenmaterial, Yttrium- stabilisiertes ZrO_2 (YSZ) als Festkörperelektrolyt und Ni-YSZ als Anode, welche in dem vom Forschungszentrum Jülich verfolgten Substratkonzept als Grundlage (Dicke = 2,5 mm) für die 10 μm dicke Schicht des Festkörperelektrolyten und die 40 μm dicke Anodenschicht dient.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Hochtemperatur-Brennstoffzelle werden bereits durch Spurenverunreinigungen im ppm-Bereich beeinflusst. Hierbei sind nicht nur Verunreinigungen im Ausgangsmaterial sondern auch Kontaminationen während des Herstellungsprozesses oder Betriebs der SOFC zu berücksichtigen. Zur Klärung der Ursachen z.B. von niedrigen Strömen oder geringer Betriebsdauern einzelner Brennstoffzellen ist somit der Einsatz einer entsprechenden Elementanalytik im Spurenbereich erforderlich.

Die Analytik der in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle verwendeten Materialien mit etablierten Methoden wie der Electron Probe Micro Analysis (EPMA), Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) oder der Sputtered Neutral Mass Spectrometry (SNMS) erwies sich aufgrund von Schwierigkeiten bei der Quantifizierung, Aufladungseffekten oder schlechten Nachweisgrenzen als problematisch.

Die rf GDMS (Radio Frequency Glow Discharge Mass Spectrometry) ist in den letzten Jahren als Methode zur direkten Festkörperanalytik eingeführt worden [3-5], die sich nicht nur zur Untersuchung leitender und halbleitender Proben sondern auch zur Analytik an nichtleitenden Proben einsetzen läßt und somit auch zur Untersuchung der bei der Hochtemperatur-Brennstoffzelle verwendeten Materialien geeignet zu sein scheint.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Möglichkeit der Quantifizierung von Spurenelementen in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und Yttrium- stabilisiertem ZrO_2 mittels der rf GDMS mit Hilfe synthetischer Standards.

Die Leistungen, aber auch die Probleme und Grenzen der entwickelten Methode werden anhand der gewonnenen Daten aufgezeigt.

2. Experimenteller Teil

2.1 Instrumentation

Der für die beschriebenen Untersuchungen benutzte, experimentelle Aufbau besteht aus einer in der Zentralabteilung für Chemische Analysen selbst entwickelten rf GD-Ionenquelle, die in Abb. 1 gezeigt ist und an ein doppelfokussierendes Massenspektrometer (Typ: SM1B, Varian MAT, D-Bremen) gekoppelt ist. Die Ionenquelle, die im wesentlichen zur Aufnahme flacher Proben geeignet ist, wird mittels einem mit flüssigem Stickstoff vorgekühlten Argon-Gasstrom gekühlt. Nach dem Einbau der Probe wurde die Zelle jeweils auf $2-3 \cdot 10^{-8}$ hPa vorevakuiert und auf ca. -10 °C gekühlt. Durch dieses ca. 1-2 stündige Vorevakuiierung wurde die Intensität auftretender Molekülionen (z.B. CO^+ , N_2^+ , ArN^+ , MN^+ , M = Matrix), welche zu störenden Interferenzen im Massenspektrum führen, deutlich reduziert.

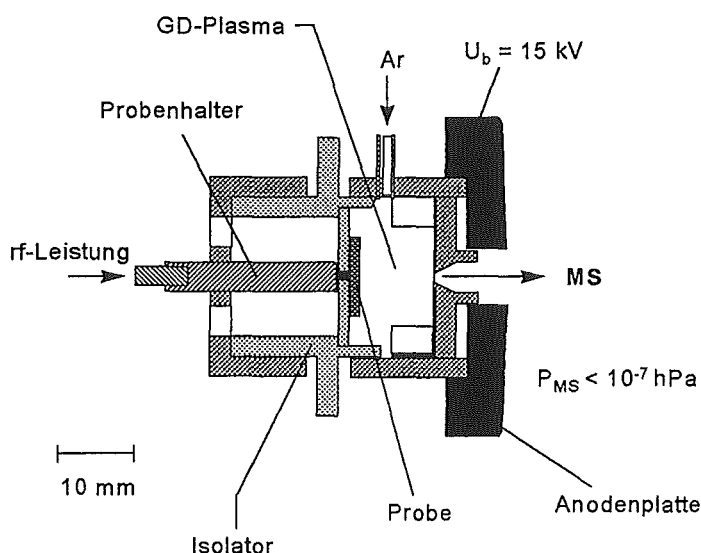


Abb. 1: Experimenteller Aufbau der RF Glimmentladungs-Ionenquelle

Mit dem verwendeten Massenspektrometer wurde eine Massenauflösung von $m / \Delta m = 2000$ erreicht. Die experimentellen Parameter des rf-GDMS-Systems sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Konstruktion der Ionenquelle und deren Ankopplung an die rf Leistung sowie die Beschleunigungsspannung (15 kV) des Massenspektrometers wird in /6/ beschrieben.

Untersuchungen zur Energieverteilung der im Plasma gebildeten Ionen ergaben, daß die Ionen des abgeputterten Probenmaterials eine um ungefähr 10 eV höhere mittlere kinetische Energie besitzen als die Ionen des Entladungsgases (Argon) oder Restgasionen.

Diese Eigenschaft wurde für die weiteren Untersuchungen dazu genutzt, eine energetische Vorseparation der einzelnen Ionenspezies zu erzielen und damit störende Einflüsse durch das Auftreten isobarer Interferenzen im Massenspektrum bei der Bestimmung der Analytionen zu unterdrücken bzw. das Signal zu Rausch-Verhältnis zu verbessern. Dazu wurde der elektrostatische Analysator des verwendeten Massenspektrometers als Energiefilter benutzt und durch Variation der Beschleunigungsspannung das Energiefenster auf die mittlere kinetische Energie der Analytionen festgesetzt.

RF GD-Ionenquelle:

Frequenz:	-	13,56 MHz
Leistung:	-	30 W
Ar-Druck in der Ionenquelle:	-	0,2 hPa

Massenspektrometer:

Doppel-fokussierend, Geometrie:	-	Mattauch-Herzog
Beschleunigungsspannung:	-	15 kV
registrierbarer Massenbereich:	-	10 - 210 u
Massenauflösung($m/\Delta m$):		
bei elektrische Registrierung (SEM):	-	ca. 2000
bei photographische Registrierung:	-	ca. 5000

Tab. 1: Experimentellen Parameter des rf-GDMS-Systems

Für die Vergleichsmessungen an realen Kathodenschichten wurde die Laser-Ablation ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) herangezogen. Der experimentelle Aufbau dieser Methode besteht aus einer Ablationskammer, in der die Probe mittels eines Laserpulses verdampft wird und durch einen Argongasstrom in die Plasmafackel eines kommerziellen ICP-Massenspektrometers (Perkin Elmer Elan 5000) transportiert wird /7/. Bei dem verwendeten Massenspektrometer handelt es sich um ein niederauflösendes Quadrupol-Massenspektrometer.

2.2 Präparation synthetischer Standards

Zur Quantifizierung der analytischen Ergebnisse werden üblicherweise Standard-Referenzmaterialien mit einer ähnlichen Matrixzusammensetzung wie das zu analysierende Material benutzt. Für die hier untersuchten Substanzen $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und Yttrium- stabilisiertes ZrO_2 sind jedoch keine Standard-Referenzmaterialien verfügbar. Deshalb wurden synthetische Standards entsprechend der in Abb. 2 gezeigten Präparationsvorschrift hergestellt.

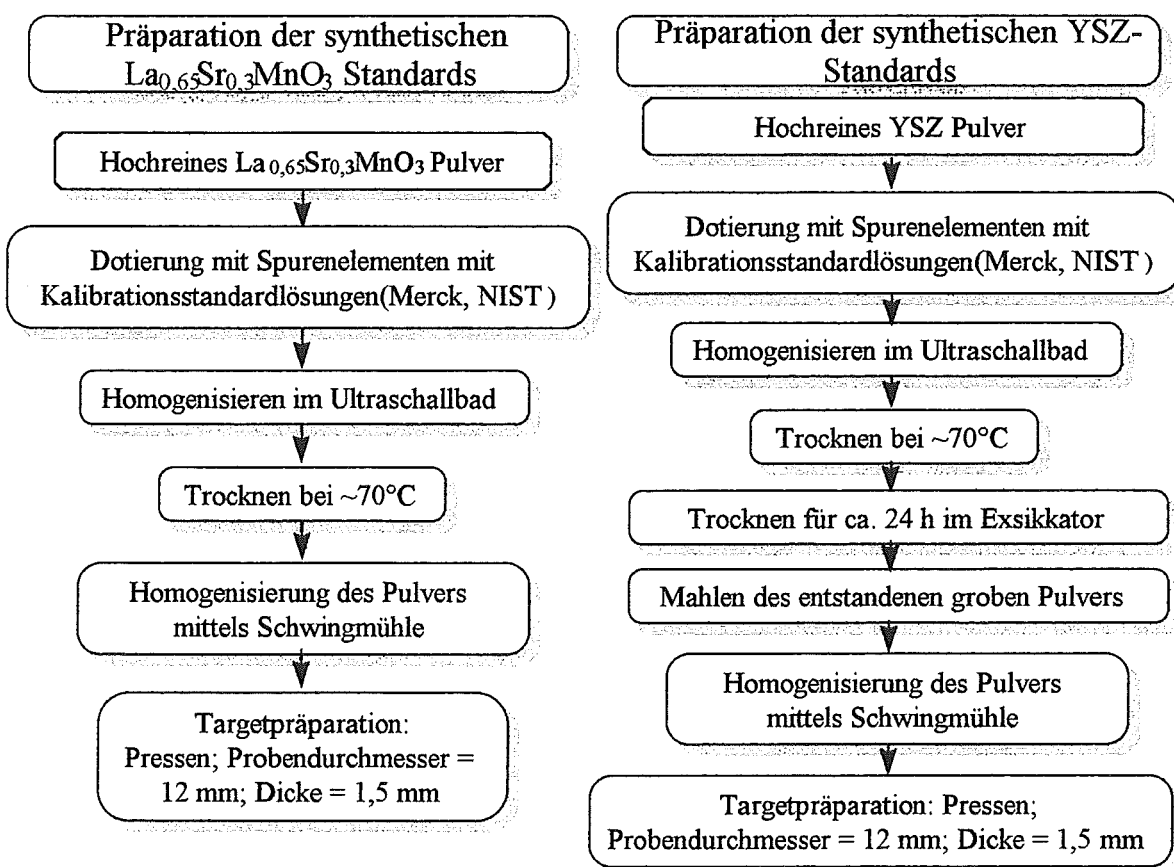


Abb. 2: Präparation synthetischer Standards

Als Ausgangsmaterial wurde hochreines $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und Yttrium- stabilisiertes ZrO_2 -Pulver benutzt. Hierzu wurden Spurenelemente in unterschiedlichen Konzentrationen durch Zugabe von ICP-MS-Standardlösungen (Multielement Standardlösung IV, Merck, D-Darmstadt; Spectrometric Single Element Solutions, NIST, Gaithersburg, USA) zudotiert.

Die erhaltene Suspension wurde im Ultraschallbad homogenisiert und anschließend bei 70°C getrocknet, um Konzentrationsverluste leicht flüchtiger Elemente zu verhindern. Im Falle des

Yttrium-stabilisiertes ZrO_2 wurde zur besseren Trocknung die erhaltene Substanz zusätzlich für ca. 24 h im Exsikkator getrocknet und das erhaltene grobkörnige Pulver anschließend gemahlen. Sowohl bei der Präparation der $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ als auch der YSZ-Laborstandards wurde das erhaltene feine Pulver in der Schwingmühle homogenisiert und anschließend zu Targets von 12 mm Durchmesser und einer Dicke von 1,5 mm gepreßt. Auf diese Weise wurden synthetische Standards mit Spurenelementkonzentrationen von 20, 50, 100, 200 und 500 ppm im Falle von $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und 50, 100, 200, 500 und 1000 ppm im Falle von Yttrium-stabilisiertem ZrO_2 erhalten.

Vor der Messung wurden die Proben bei den auch während der eigentlichen Messung vorliegenden Entladungsbedingungen für ca. 45 min. vorgesputtert, was zu einer erheblich geringeren Moleküllenbildung (CO^+ , N_2^+ , ArN^+ , MN^+ , $\text{M} = \text{Matrix}$) in der Plasmaentladung führte. Falls möglich wurden mindestens zwei Isotope der jeweils zudosierten Spurenelemente gemessen, um das mögliche Auftreten von Interferenzen zu erkennen. Als internes Standardelement wurde $^{88}\text{Sr}^+$ gewählt. Jede Messung bestand aus 8 Scans pro Isotop. Jede Probe wurde insgesamt dreimal gemessen.

3. Ergebnisse und Diskussion:

3.1 Wahl der Entladungsparameter

Bei der Wahl der Entladungsbedingungen (Druck des Entladungsgases in der Ionenquelle, RF Leistung) ist nicht nur deren Einfluß auf die Ionenintensität zu berücksichtigen, sondern auch ein möglicher Einfluß auf die Stabilität des Ionensignals und deshalb auf die Reproduzierbarkeit der analytischen Ergebnisse.

Der Einfluß der Entladungsbedingungen auf die Ionenintensität verhält sich im Fall der hier untersuchten Matrices ähnlich wie bereits in anderen Veröffentlichungen beschrieben:

Während die Ionenintensität nahezu linear mit der rf Leistung ansteigt, ergibt sich bei der Druckabhängigkeit eine maximale Ionenintensität bei ungefähr 20 Pa mit einem Abfall der Intensität zu höheren und niedrigeren Drücken.

Zur Bestimmung der erreichten Reproduzierbarkeiten in Abhängigkeit von den Entladungsbedingungen wurden die Ionenintensitäten der zudosierten Spurenelemente in den präparierten, synthetischen Standards bei verschiedenen rf Leistungen und Drücken des Entladungsgases gemessen. Jedes Isotop wurde 8 mal gemessen. In Abb. 3 sind die relativen Standardabweichungen

chungen der Ionenintensitäten einiger Spurenelemente in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ für verschiedene rf Leistungen graphisch dargestellt.

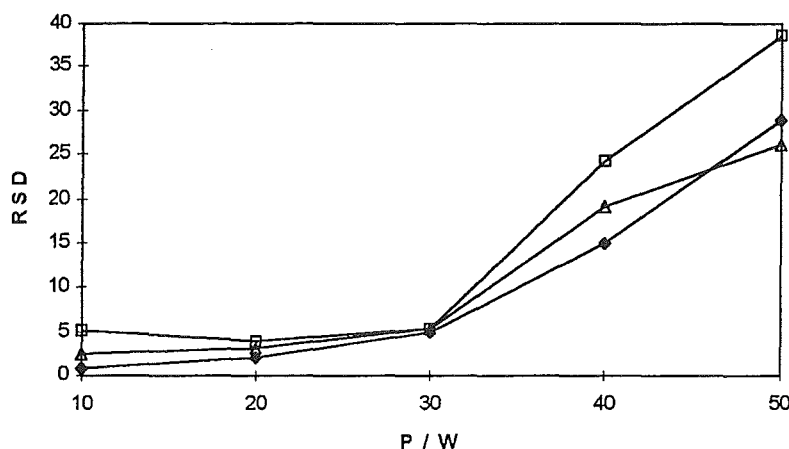


Abb. 3: Abhängigkeit der relativen Standardabweichung für die Bestimmung von Spurenelementen in Abhängigkeit von der RF Leistung

Bei rf Leistungen kleiner als 30 W ergibt sich kein signifikanter Einfluß der Leistung auf die relative Standardabweichung der Elemente, während für rf Leistungen größer 30 W ein Ansteigen der relativen Standardabweichung mit Erhöhung der Leistung zu beobachten ist.

Als Grund für diesen Anstieg kommt in Frage, daß zusätzlich zur Glimmentladung bei höheren Leistungen auch Bogenentladungen an der Probenoberfläche auftreten und somit kurzzeitige Veränderungen der Ionenintensität bewirkt.

Ein signifikanter Einfluß des Drucks des Entladungsgases auf die Reproduzierbarkeit der Bestimmung der Spurenelemente konnte nicht festgestellt werden.

Als Konsequenz aus diesen Messungen wurden zum Erreichen eines möglichst intensiven Ionensignals bei möglichst guter Reproduzierbarkeit der analytischen Ergebnisse die weiteren Messungen bei einer rf Leistung von 30 W und einem Druck des Entladungsgases in der Ionenquelle von 20 Pa durchgeführt.

3.2 Untersuchungen zur Molekülionenbildung in einer rf Glimmentladung

In der rf Quelle werden nicht nur Atomionen, sondern auch eine Reihe von Molekülionen gebildet, die Interferenzen im Massenspektrum verursachen können. Die Massenauflösung des

verwendeten Massenspektrometers von $m/\Delta m = 2000$ ermöglicht zwar eine Trennung einiger interferierender Massenslinien, jedoch nicht von allen.

Die am häufigsten auftretenden Ionen sind neben den Ionen des Entladungsgases (Ar^+) und der Matrixelemente vor allem die sich aus deren Kombination ergebenden Molekülionen (MAr^+ , M = Matrix) als auch Molekülionen aus den Matrixelementen oder des Entladungsgases mit Restgasen (z.B. ArN^+ , ArO^+ , Mn^+ , MO^+ ; M = Matrix)

In Tab. 2 sind die relativen Intensitäten der am häufigsten auftretenden Molekülionen zusammengefaßt. Zu erkennen ist (unter Berücksichtigung der relativ hohen Ar^+ -Intensität), daß vor allem ArO^+ , ArH^+ und MnO^+ sich aufgrund ihrer hohen Intensität im Massenspektrum besonders störend bemerkbar machen.

Molekülionen	relative Ionenintensität
$\text{ArH}^+ / \text{Ar}^+$	$5 \cdot 10^{-3}$
$\text{ArO}^+ / \text{Ar}^+$	$1 \cdot 10^{-5}$
$\text{ArN}^+ / \text{Ar}^+$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
$\text{MnN}^+ / \text{Mn}^+$	$5 \cdot 10^{-5}$
$\text{MnO}^+ / \text{Mn}^+$	$1 \cdot 10^{-2}$
$\text{MnAr}^+ / \text{Mn}^+$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
$\text{SrO}^+ / \text{Sr}^+$	$7 \cdot 10^{-4}$
$\text{SrN}^+ / \text{Sr}^+$	$2 \cdot 10^{-4}$
$\text{SrAr}^+ / \text{Sr}^+$	$2 \cdot 10^{-5}$

Tab. 2: Ionenintensitäten verschiedener Molekülionen im RF Plasma

Einige bei der Spurenelementbestimmung auftretenden, nicht oder nicht vollständig auflösbaren Interferenzen zwischen Molekül- und Analytionen sind in Tab. 3 aufgeführt.

Zu erkennen ist, daß die Bestimmung von ^{69}Ga oder ^{63}Cu erheblich durch Interferenzen mit MnN^+ bzw. ArNa^+ gestört wird. Durch geeignete Maßnahmen (45 min. Vorsputtern der Probe, Vermeidung von Kontaminationen durch ^{23}Na) ließ sich jedoch die Intensität der interferierenden Molekulionen unter die Intensität des Blindwertes der zu bestimmenden Spurenelemente reduzieren und sich somit eine zuverlässige Bestimmung der Spurenelementkonzentrationen vornehmen. Im Fall der Bestimmung von ^{71}Ga bzw. von ^{56}Fe gelang es hingegen aufgrund der ständige Freisetzung von Sauerstoff aus dem Probenmaterial ($\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$) nicht, die Ionenintensitäten von MnO^+ bzw. ArO^+ zu reduzieren. Die Konzentrationsbestimmung von Gallium im Spurenbereich mittels ^{71}Ga war daher unmöglich bzw. von ^{56}Fe und ^{54}Fe durch sich

ergebende schlechte Nachweisgrenzen (22 ppm) und Reproduzierbarkeiten (>20%) begrenzt. Zur Konzentrationsbestimmung von Gallium wurde daher ^{69}Ga herangezogen.

Molekülion	Analytion	erforderliches Auflösungsvermögen
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+ \Leftrightarrow ^{56}\text{Fe}^+$		2497
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+ \Leftrightarrow ^{54}\text{Fe}^+$		2083
$^{55}\text{Mn}^{14}\text{N}^+ \Leftrightarrow ^{69}\text{Ga}^+$		4451
$^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}^+ \Leftrightarrow ^{71}\text{Ga}^+$		8658
$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+ \Leftrightarrow ^{63}\text{Cu}^+$		2789

Tab. 3: Mögliche Interferenzen zwischen Molekülionen und Spurenelementen

3.3 Quantifizierung von Spurenelementen

Bei der Quantifizierung von Spurenelementen in Festkörpern mittels massenspektrometrischer Verfahren werden im allgemeinen relative Element-Empfindlichkeitsfaktoren (RSF's, Relative Sensitivity Factor) verwendet [8, 9]. Die relativen Empfindlichkeitsfaktoren dienen als Multiplikator, um eine Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Verhältnis der Ionenintensitäten und dem wahren Konzentrationsverhältnis zu erhalten. Der relative Empfindlichkeitsfaktor eines Elementes X wird anhand von Proben bekannter Spurenelementkonzentration aus der Analysengleichung bestimmt:

$$\text{RSF} = I(\text{X}) \times A(\text{IS}) \times c(\text{IS}) / I(\text{IS}) \times A(\text{X}) \times c(\text{X})$$

$A(\text{IS})$, $A(\text{X})$: Häufigkeit des Isotops des internen Standards bzw. des Elements X

$I(\text{IS})$, $I(\text{X})$: Ionenintensität des internen Standards bzw. des Elements X

$c(\text{IS})$: Konzentration des internen Standards

$c(\text{X})$: zertifizierte Konzentration des Elements X

Als internes Standardelement wurde Sr verwendet, wobei die Auswertung über ^{88}Sr erfolgte.

Die Bestimmung des RSF's ist im Prinzip mittels einer Ein-Punkt-Kalibrierung möglich, falls das Auftreten von Interferenzen oder Blindwerte ausgeschlossen werden können. Da dies für das benutzte Analysenverfahren und die vorliegende Matrix a priori nicht garantiert werden

kann, wurde die Bestimmung der RSF's mit mehreren Laborstandards mit unterschiedlichen Konzentration der Dotierelemente durchgeführt. Desweiteren kann eine Mehr-Punkt-Kalibrierung Informationen über mögliche Matrixeffekte oder Nichtlinearitäten ($RSF = f(c(X))$, Detektorverhalten etc.) geben und erlaubt eine Bestimmung der RSF's mit höherer Genauigkeit. Ein großer Nachteil ist jedoch der erhöhte Aufwand durch die Untersuchung einer Vielzahl von Proben bzw. daß für viele Matrices nicht genügend Standard-Referenzmaterialien unterschiedlicher Konzentration existieren.

Die Kalibrierungsprozedur wurde für 11 verschiedene Dotierelemente durchgeführt.

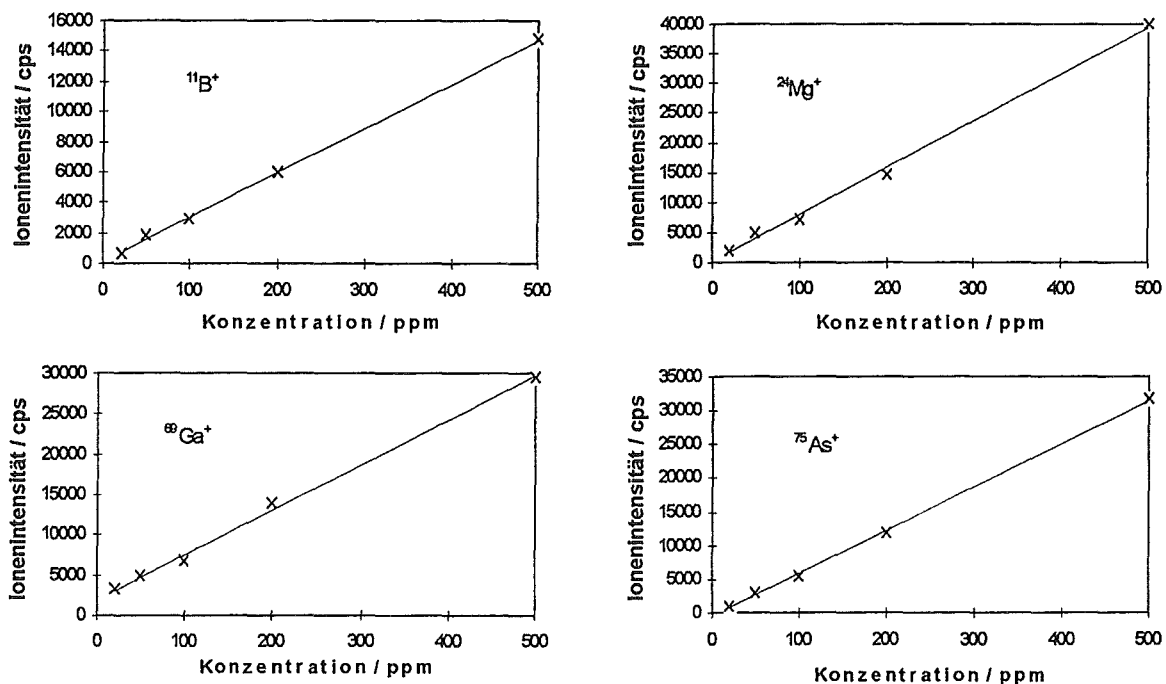


Abb. 4: Kalibrierkurven für einige repräsentative Spurenelemente in $La_{0,65}Sr_{0,3}MnO_3$

Abb. 4 zeigt die resultierenden Kalibrierkurven für Spurenelemente in $La_{0,65}Sr_{0,3}MnO_3$: Die gemessenen Ionenströme (in cps) sind hierin gegen die jeweilige zudosierte Spurenelementkonzentration (in cps) aufgetragen. Hierbei wurde der jeweilige Ionenstrom der Spurenelemente auf den jeweiligen Ionenstrom des internen Standards normiert, der für dieselbe Probe eine Stabilität besser als 3 % aufwies und bei verschiedenen Proben um maximal 30 % schwankte. Hierbei war als genereller Trend feststellbar, daß bei Proben geringerer Dicke der gemessene Ionenstrom des internen Standards im allgemeinen höher war als für dickere Pro-

ben, entsprechend hervorgerufen durch höhere dielektrische rf Leistungsverluste bei größerer Probendicke.

Die Kalibrierkurven weisen für alle untersuchten Elemente eine gute Linearität innerhalb des betrachteten Konzentrationsbereichs mit einem Korrelationsfaktor besser als 0,998 auf. Der Einfluß nichtlinearer Effekte aufgrund des Detektorsystems oder eine Abhängigkeit der Elementempfindlichkeit von der Konzentration des betrachteten Elementes oder der anderen zudosierten Elemente (als eine Art „Matrixeffekt“) kann somit innerhalb dieses Konzentrationsbereichs vernachlässigt werden.

Anhand der Kalibrierkurven ist außerdem zu erkennen, daß der Ordinatenachsenabschnitt der Kalibriergeraden, der durch die jeweiligen Blindwerte und eventuelle Interferenzen bestimmt wird, für einige Elemente nicht vernachlässigt werden kann und somit die Notwendigkeit der vorgenommenen Mehrpunkt-Kalibrierung zeigt.

In Tab. 4 sind die sich ergebenden relativen Empfindlichkeitsfaktoren für die untersuchten Elemente aufgeführt. Für alle Elemente (mit der Ausnahme von Bor) liegen die RSF's im Bereich von 0,4 bis 2. Obwohl die relativen Empfindlichkeitsfaktoren verschiedene Beiträge der instrumentellen Seite (Transmission, Detektion) und Prozesse der Glimmentladung (Atomisierung, Ionisierung) widerspiegelt, sind die Unterschiede der RSF's zwischen den einzelnen Elementen innerhalb einer halben Größenordnung relativ gering.

Element	RSF
B	0.09 ± 0.007
Mg	0.51 ± 0.09
Al	0.7 ± 0.1
Ni	0.95 ± 0.07
Co	0.4 ± 0.03
Zn	0.5 ± 0.1
Cu	1.1 ± 0.15
Ga	1.7 ± 0.2
As	1.0 ± 0.1
In	0.45 ± 0.1

Tab. 4: Relative Empfindlichkeitsfaktoren für Spurenelemente in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

In Tab. 5 sind die erreichten internen und externen Reproduzierbarkeiten für die Spurenelementbestimmung in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ zusammengefaßt. Die interne Reproduzierbarkeit wurde

aus 8 Messungen des Ionenstroms des betreffenden Elements, die externe Reproduzierbarkeit aus der Messung des Ionenstroms bei vier verschiedenen Proben bestimmt.

Element	Nachweisgrenze	interne Reproduzierbarkeit	externe Reproduzierbarkeit
B	1	5 %	9 %
Mg	2	7 %	12 %
Al	15	6 %	15 %
Ni	8	3 %	5 %
Co	9	5 %	8 %
Zn	5	9 %	12 %
Cu	8	10 %	14 %
Ga	6	3 %	8 %
As	2	6 %	8 %
In	6	10 %	15 %

Tab. 5: Nachweisgrenzen sowie erreichte intern und externe Reproduzierbarkeiten für die Quantifizierung von Spurenelementen in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

Für nahezu alle Elemente wurden interne Reproduzierbarkeiten besser als 10 % und externe Reproduzierbarkeiten besser als 15 % erreicht.

Lediglich im Falle des Auftretens von nicht auflösbaren Interferenzen, wie im Fall von $^{56}\text{Fe}^+$ mit $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, werden schlechtere Werte (20 %) erreicht.

In Tab. 5 sind die erreichten Nachweisgrenzen angegeben. Sie wurden bestimmt als :

$$c = c_{\text{blank}} + 3 \cdot \sigma(c_{\text{blank}})$$

c_{blank} = dem Untergrund äquivalente Konzentration

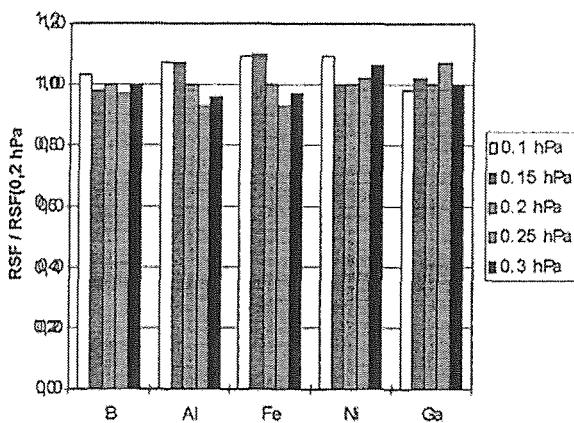
$\sigma(c_{\text{blank}})$ = der Standardabweichung des Untergrundes äquivalente Konzentration

Für die meisten Elemente ergeben sich Nachweisgrenzen < 10 ppm wt., welche im wesentlichen durch die Blindwerte für die jeweiligen Elemente (Verunreinigungen im Ausgangspulver, Kontaminationen während der Probenpräparation) und durch Interferenzen bestimmt sind.

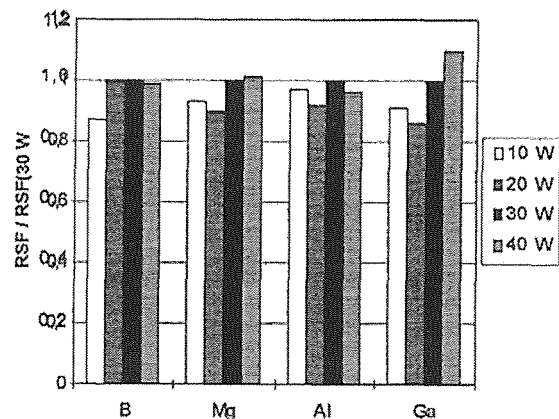
3.4 Einfluß der Entladungsparameter

Unterschiedliche Entladungsparameter (rf Leistung, Druck des Entladungsgases in der Ionenquelle) beeinflussen die Plasmabedingungen und können daher im Prinzip die Prozesse der Atomisierung und Ionisierung in der Glimmentladung verändern, was wiederum zu veränderten Elementempfindlichkeiten führen kann.

Zur Untersuchung dieser Effekte wurde der Einfluß der Entladungsparameter auf die relativen Ionenintensitäten der Spurenelemente beobachtet. In Abbildung 5 ist die Abhängigkeit der relativen Empfindlichkeitsfaktoren einiger Spurenelemente in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ von der rf Leistung und dem Druck des Entladungsgases (Ar) dargestellt. Die RSF's sind auf die jeweiligen Werte für eine rf Leistung von 30 W und einen Argon-Druck von 0,2 hPa normiert (Entladungsparameter mit höchster, stabiler Ionenintensität, s.o.).



Abhängigkeit der relativen Empfindlichkeitsfaktoren einiger Elemente vom Druck des Entladungsgases, RF Leistung = 30 W



Abhängigkeit der relativen Empfindlichkeitsfaktoren einiger Elemente von der RF Leistung, Druck des Entladungsgases, = 0,2 hPa

Abb. 5: Einfluß der Entladungsparameter auf die relativen Empfindlichkeitsfaktoren

Es ist für die betrachteten Elemente nur ein geringer Einfluß der Entladungsparameter auf die relativen Empfindlichkeiten gegeben. Die Variation der relativen Empfindlichkeitsfaktoren bewegt sich innerhalb von 15 %, was in etwa der externen Reproduzierbarkeit entspricht. Eine funktionale Abhängigkeit ist dabei nicht zu erkennen.

3.5 Vergleich mit anderen Komponenten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Analog zur Quantifizierung von Spurenelementen im Kathodenmaterial ($\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$) der Hochtemperatur-Brennstoffzelle wurden Untersuchungen an Yttrium-stabilisiertem ZrO_2 (Festkörperelektrolyt) durchgeführt. Für die analytischen Untersuchungen an den präparierten, synthetischen Standards erwiesen sich eine rf Leistung von 25 W und ein Druck des Entladungsgases in der Ionenquelle von 0,25 - 0,3 hPa als optimale Betriebsparameter. Tab. 6 zeigt die aus den analytischen Ergebnissen berechneten relativen Empfindlichkeitsfaktoren für die zudosierten Spurenelemente. Als internes Standardelement wurde Zr verwendet, wobei die Auswertung über $^{90}\text{Zr}^+$ erfolgte

Element	RSF
B	$0,18 \pm 0,02$
Mg	$1,6 \pm 0,2$
Al	$1,9 \pm 0,3$
Ni	$4,6 \pm 0,2$
Zn	$1,2 \pm 0,2$
Cu	$2,4 \pm 0,2$
Ga	$2,7 \pm 0,3$
As	(2,6)

Tab. 6: Relative Empfindlichkeitsfaktoren für Spurenelemente in Yttrium-stabilisiertem ZrO_2

Für die meisten Elemente ergeben sich auch bei diesem Material nur geringe Unterschiede der ermittelten Empfindlichkeitsfaktoren, die von Element zu Element innerhalb einer halben Größenordnung variieren. Ein Vergleich der relativen Empfindlichkeitsfaktoren für die Spurenelementbestimmung in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und Yttrium-stabilisiertem ZrO_2 zeigt, daß auch beim Übergang zu einer anderen Matrix mit stark unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften die Variation der relativen Empfindlichkeitsfaktoren innerhalb einer halben Größenordnung liegen. Dieses Verhalten wurde in früheren Untersuchungen auch bei der Spurenanalyse an anderen Matrices (SiC , SiO_2) gefunden und wird auch durch die analytischen Ergebnisse an anderen rf GDMS-Geräten bestätigt /10 /

Bei den Untersuchungen zur Quantifizierung von Spurenelementen in Yttrium-stabilisiertem ZrO_2 ergaben sich, vor allem im niedrigeren Konzentrationsbereich, schlechtere externe Reproduzierbarkeiten als für die $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Matrix in der Größenordnung um 25 %, sowie

schlechtere Nachweisgrenzen im Bereich von 10 - 30 ppm. Als Grund hierfür kommen die geringen erreichten Sputterraten und damit geringen und zusätzlich relativ inkonstanten Ionenströme in Betracht. Hierfür scheint die hohe Freisetzung von Restgasen und Wasser aus dem Probenmaterial während des Entladungsbetriebs und damit die nachhaltigen Veränderung der Plasmazusammensetzung der Grund zu sein.

Die Freisetzung von Restgasen und Wasser ließ sich auch durch mehrstündiges Vorsputtern der Probe, mehrstündiges Ausheizen der Probe bei mehreren hundert °C vor Einsetzen der Probe in die Ionenquelle oder Trocknung der Probe im Exsikkator nicht wesentlich reduzieren. Auch brachte die Verwendung einer höheren Massenauflösung des Massenspektrometers von $m/\Delta m = 5000$ durch Verwendung der Photoplattendetektion keine Vorteile. Eine Ausheizung der Probe direkt in der Ionenquelle war aus konstruktionsbedingten Gründen (Entstehung von Lecks bei zu hohen Temperaturen aufgrund der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien) nicht möglich.

Die Anwendung der rf GDMS zur Spurenanalytik in Yttrium-stabilisiertem ZrO_2 bleibt somit vor allem bei niedrigen Konzentrationen eingeschränkt.

Untersuchung an einer realen SOFC-Kathodenschicht

Mit den für die $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Matrix erhaltenen Kalibrierkurven wurde eine reale Kathodenschicht hinsichtlich der in ihr enthaltenen Spurenelemente quantifiziert.

Die Probe wurde durch Naßpulverspritzen von $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Pulver auf ein Substrat aus Yttrium-stabilisiertem ZrO_2 und anschließendem Sintern der Probe hergestellt.

Die mittels RF GDMS erhaltenen Ergebnisse wurden mit den Ergebnissen der Laser-Ablation ICP-MS verglichen. In Tab. 7 ist an der Gegenüberstellung der Ergebnisse zu erkennen, daß für die meisten Elemente die erzielten Ergebnisse in guter Übereinstimmung sind. Lediglich der Wert für Aluminium ist im Falle der rf GDMS wesentlich höher als für die LA-ICP-MS.

Mögliche Inhomogenitäten, die sich besonders bei der LA-ICP-MS aufgrund deren Eigenschaften als Mikrolokalanalyse bemerkbar machen, sind hierfür wahrscheinlich der Grund.

Element	RF GDMS	LA-ICP-MS
B	< 0,8	0,3
Mg	3	< 3,5
Al	90	19
Ni	60	39
Co	32	27
Zn	12	11
Cu	15	12
Ga	28	21
Ba	38	45

Tab. 7: Ergebnisse der Analyse einer $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kathodenschicht mittels RF GDMS und LA-ICP-MS (Konzentrationen / ppm wt.)

Fazit

Anhand der Untersuchung an synthetischen Standards wurden die analytischen Eigenschaften der rf GDMS für die Spurenelementbestimmung in den keramische Komponenten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ($\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, Yttrium-stabilisiertes ZrO_2) bestimmt.

Die Kalibrierkurven für die Quantifizierung von Spurenelementen in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ weisen für alle untersuchten Elemente eine gute Linearität mit einem Korrelationsfaktor besser als 0,998 auf, womit nichtlinearer Effekte aufgrund des Detektorsystems oder eine Abhängigkeit der Elementempfindlichkeiten von den Konzentrationen in dem betrachteten Konzentrationsbereich ausgeschlossen werden kann.

Es ergaben sich relative Empfindlichkeitsfaktoren mit Unterschieden innerhalb einer halben Größenordnung von Element zu Element und beim Übergang zu einer anderen Matrix (Yttrium-stabilisiertes ZrO_2). Die Elementempfindlichkeiten sind außerdem relativ stabil gegen Änderungen der Entladungsparameter (Druck des Entladungsgases in der Ionenquelle, rf Leistung).

Während sich für $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und hinsichtlich der Nachweisgrenzen gute Ergebnisse erzielen ließen, sind vor allem die Nachweisgrenzen im Falle der Spurenelementbestimmung in Yttrium-stabilisiertes ZrO_2 durch die erreichten, relativ geringen und instabilen Ionenströme deutlich schlechter.

Ein Vergleich der Ergebnisse der rf GDMS mit den Ergebnissen der LA-ICP-MS an realen Kathodenschichten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ergab gute Übereinstimmungen.

Literatur

- /1/ Appleby, A.J., Foulker, F.R., Fuel Cell Handbook, Van Norstrand Reinhold, New York, 1989
- /2/ Erdle, E. K., Brennstoffzellen, ed. Ledjeff, K., Müller, C.F., 1 st. edit., 1995, 7, 93
- /3/ Marcus, R. K., J. Anal. Atom. Spectrom., 1993, 6, 935
- /4/ Winchester, M. R., Duckworth, D. C., Marcus, R. K., Glow Discharge Spectroscopies, ed. Marcus, R.K., Plenum Press, New York, 1993, 263
- /5/ Shick, C. R., Raith, A., Marcus, R. K., J Anal. At. Spectrom., 1994, 9, 1045
- /6/ Saprykin, A.I., Melchers, F.-G., Becker, J.S., Dietze, H.-J., Fres. J. Anal. Chem. 1995, 353, 570
- /7/ Westheide, J.T., Becker, J.S., Jäger, R., Dietze, H.-J., Broekaert, J.A.C., J. Anal. Atom. Spectrom., in press
- /8/ Van Straaten, M., Swenters, K., Gijbels, R., Verlinden, J., J. Anal. Atom. Spectrom., 1994, 9, 1389
- /9/ Benninghoven, A., Secondary Ion Mass Spectrometry, John Wiley, New York, 1987
- /10/ De Gendt, S., PhD. dissertation, University of Antwerp, Antwerp, Belgium, 1995

Development of an rf GDMS technique for depth profiling analysis of thick Ni- and Co-doped oxide layers on Cr-based alloys of the interconnector of a solid oxide fuel cell

A.I. Saprykin*, J.S. Becker, U. v. d. Crone** and H.-J. Dietze

Zentralabteilung für Chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich, Germany

* Institute of Inorganic Chemistry, 630090 Novosibirsk, Russia

**Institut für Werkstoffe der Energietechnik, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich, Germany

Abstract

A radiofrequency glow discharge ion source designed in our laboratory was coupled to a double-focusing mass spectrometer in the original mode with an inductively coupled plasma ion source. This modification of rf GDMS extends the analytical capability of the mass spectrometer with ICP for the analysis of liquids to the direct analysis of insulating, semiconducting and conducting solids in the whole range of conductivity. The analytical procedure of the layer-by-layer analysis of the oxide coating of chromium-based alloys used as interconnectors in SOFC technology was elaborated. The investigation of the depth profiles of Ni and Co in the thick oxide layers on the surface of Ni- and Co-doped alloys showed that the incorporation of these elements into the oxide during oxidation at 950°C is uniform.

1. Introduction

Development of the technology of the solid oxide fuel cell (SOFC) for the alternative production of electrical energy is one of the most important research topics. Solid oxide fuel cells (SOFC) directly convert the reaction enthalpy of the reaction $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ into electrical energy without intermediate steps into heat or mechanical energy [1]. Figure 1 shows the principle of a fuel cell. The electrochemically active unit consists of anode, electrolyte and cathode.

At the cathode oxygen is converted to O^{2-} ions that diffuse through the electrolyte and react with hydrogen at the anode [2]. This means a transport of electrical charges which leads to a voltage of about 1 V for one unit. Higher voltages are achieved by connecting the single units in series by interconnects.

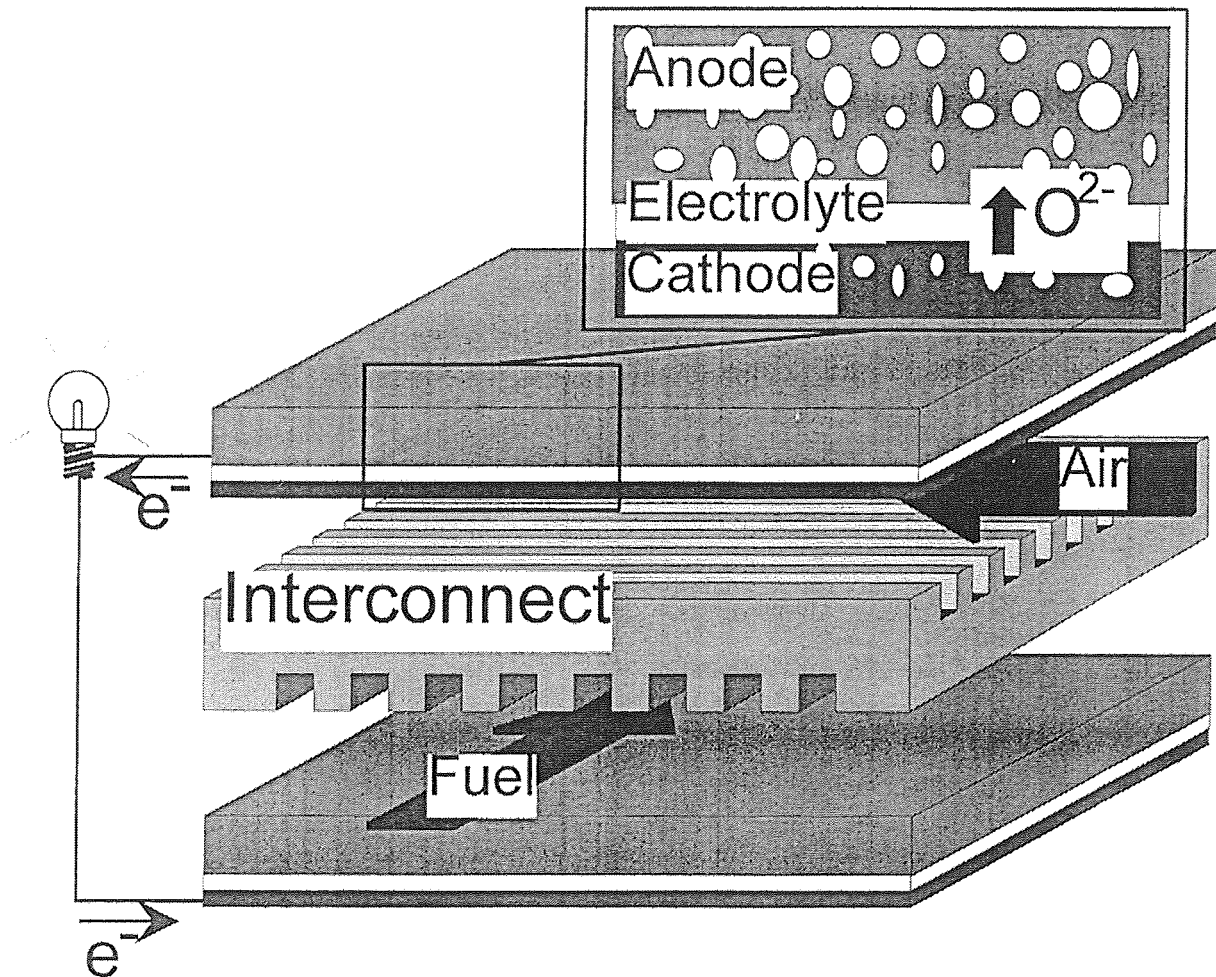


Fig. 1: Basic diagram of a fuel cell

The tasks of the interconnects are the separation of the gases and the conduction of the electrons. Compatibility with the other components of the fuel cell is required. This comprises interfacial reactions and the fit of the thermal expansion coefficients. Furthermore the interconnect has to be stable in the oxygen- and hydrogen- containing atmospheres.

The SOFC works at temperatures of about 950°C , which allows the use of methane as a fuel and leads to sufficient O^{2-} mobility in the electrolyte.

Apart from ceramic interconnects based on LaCrO_3 perovskites chromium-based alloys are also considered. They have thermal expansion coefficients similar to those of the YSZ (Y_2O_3 -stabilized ZrO_2) electrolyte material. Their oxidation behaviour is satisfactory because of the formation of a Cr_2O_3 layer. Compared to Al_2O_3 surface layers, Cr_2O_3 is preferred because of its better electrical conductivity. Nevertheless, the oxide has a much lower conductivity than the alloy itself and leads to a decrease in the effectiveness of the fuel cell because of ohmic losses. Apart from powder metallurgical processes to reduce the oxidation rates by dispersion of reactive elements /3/ one way to minimize these losses might be the addition of Ni^{2+} or Co^{2+} ions to the Cr_2O_3 . Cr_2O_3 is a p-conducting material in which double charged ions increase the electrical conductivity. Compared to pure Cr_2O_3 , additions of 1% Ni improve the conductivity at 950°C from about 1 S/m to 80 S/m /4/.

The aim of this study was an investigation of whether doping of the alloy with nickel and cobalt leads to the incorporation of Ni and Co into the oxide layer. The application of different solid state mass spectrometric methods for the characterization of nonconducting thick layers of the SOFC is described in /5/. The utilization of SIMS and SNMS for the characterization of such nonconducting layers is limited for lack of suitable standard reference materials and emerge of a charge-effect. Therefore, the main motivation for the development of the radiofrequency glow discharge mass spectrometry (rf GDMS) technique for the analysis of thick oxide layers consists in its ability to realize direct sampling of nonconducting and conducting samples. Optimization of the operating parameters of an rf GD ion source enables the uniform sputtering of a sample material and depth-profiling analysis. In our laboratory an rf GD ion source has been designed and coupled to two types of double-focusing mass spectrometers /6,7/. The combination of an rf GD ion source with such a double-focusing mass spectrometer permits the separation of most of the interferences of the analyte ions and molecular ions /argide ions, hydride ions or oxide ions from matrix elements, discharge gas and residue gases/ formed in an argon glow discharge plasma at higher mass resolution compared to quadrupole mass spectrometers.

In the present paper the analytical performance of an rf GDMS for the depth-profiling analysis of Ni oxide layers (thickness - 10 μm) on Cr based alloys which is used as an interconnector in SOFC technology will be investigated. The influence of the experimental parameters (rf power, argon pressure and argon flow rate) on sputtering rate and intensities of analyte ions and molecular ions will be studied with respect to optimizing the analytical characteristics of an rf GDMS.

2. Experimental

Preparation of samples

Mechanically prealloyed Cr 5 wt% Fe 1 wt% Y₂O₃ (Metallwerk Plansee) and 1 or 2 wt% of Ni (Merck 12277) and Co (Merck 12211) were mixed in a planetary mill (Retsch PM4) at 100 rpm for 24 h under an argon atmosphere. Steel containers were employed with steel balls of 5.5 mm diameter, and a ball-to-powder ratio of 6:1. The powder was afterwards hot-isostatically pressed (hiped) at 1250°C and 200 MPa in steel capsules. Specimens of 10 mm diameter were sectioned out of the hiped bars, polished and oxidized in air at 950°C for 240 h. The oxide layers have thicknesses of about 4 µm.

Rf GDMS Instrumentation and Measurements

A radiofrequency glow discharge ion source has been designed and coupled to the interface of a double-focusing ICP-MS “ELEMENT” (Finnigan MAT) with the ICP torch removed. The original pumping and cooling systems of the instrument are used. The operating pressure from 10 Pa to 1000 Pa in the glow discharge ion source is achieved by regulation the argon gas flow through variable leak needle valve. Rf power of 10÷50 W is produced by a 13.56 MHz generator (MAG-137 from Dressler), impedance-matched by a laboratory-made matching network and coupled to the sample. The forward and reflected powers were measured by an in-line wattmeter (NS-660 by Daiwa). The experimental details are described in /7/. Disc samples were mounted with the silver paint towards the copper sampler holder, which was clamped onto the rf feedthrough. The operating pressure and rf power were optimized with respect to analyte/background ion intensities. An argon gas pressure of 2 hPa and an rf power of 25 W were found to be optimum for depth-profiling analysis.

3. Results and Discussion

Quantification of Analytical Results on the Bulk Analysis

The quantification of measured ion intensities in solid-state mass spectrometric methods is performed using the relative sensitivity factors of chemical elements (RSF). One of the advantages of rf GDMS in comparison to SIMS is its small range variety of RSF due to smaller matrix effects. Because no suitable standard reference materials are available for the

investigated materials in order to determine the RSFs the results were compared with the ICP-AES (atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma source) data on bulk materials. The composition of Ni- and Co-doped alloys determined by rf GDMS are presented in Table 1. All results are evaluated with respect to chromium as the internal standard element.

Table 1: Composition of Ni and Co doped chromium based alloy determined by an rf GDMS*

Doped, % wt.	Measured Concentration, % wt.			
	Ni	Co	Fe	Y
1 % Ni	0.68 ± 0.04	0.12 ± 0.02	5.8 ± 0.78	0.19 ± 0.02
2 % Ni	1.24 ± 0.06	0.28 ± 0.04	4.2 ± 0.63	0.12 ± 0.01
1 % Co	$< 5 \cdot 10^{-2}$	0.71 ± 0.05	4.8 ± 0.72	0.21 ± 0.02
2 % Co	$< 5 \cdot 10^{-2}$	1.35 ± 0.07	6.4 ± 0.93	0.12 ± 0.01
RSF_{Cr}	0.71 ± 0.12	0.80 ± 0.08	1.03 ± 0.20	0.19 ± 0.04

*Concentrations were calculated using Cr (92 % wt.) as internal standard element.

The measurement yielded that the values of RSF for Ni, Co, Fe and Y in rf GDMS varied in the range from 1 to 0.2. An agreement of the results of rf GDMS and ICP-AES determinations of the chemical composition of chromium-based alloys in the order of RSFs confirmed the capability of rf GDMS to provide good semiquantitative results without standard reference materials.

Depth Profiling Analysis

The results of a layer-by-layer analysis of the oxide layers on the surface of chromium-based alloys doped with Ni and Co are presented in Fig. 2. As can be seen, the concentration ratios of the main components, Fe, Y, Ni, Co, with respect to chromium remain constant in time. The sputtering rate (measurement of sputter time and crater depth by stylus-type profilometer Dectac 3030) under the chosen operating parameters of rf GD was about 0.15 $\mu\text{m}/\text{min}$.

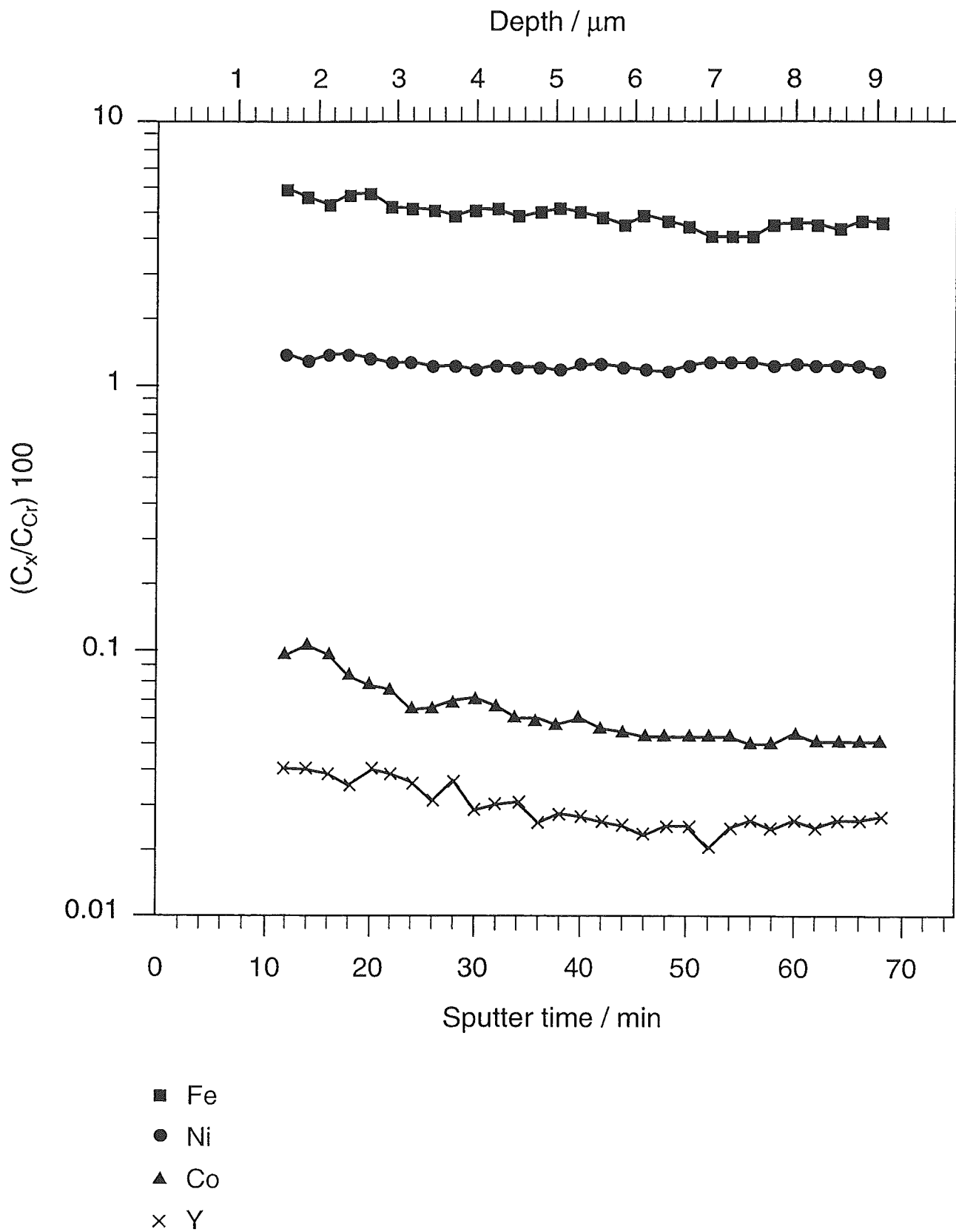


Fig. 2: Depth profiles of C_x/C_{Cr} concentration ratios in the oxide layer on Ni- and Co-doped chromium-based alloy (stabilization of rf GD parameters after 10 min)

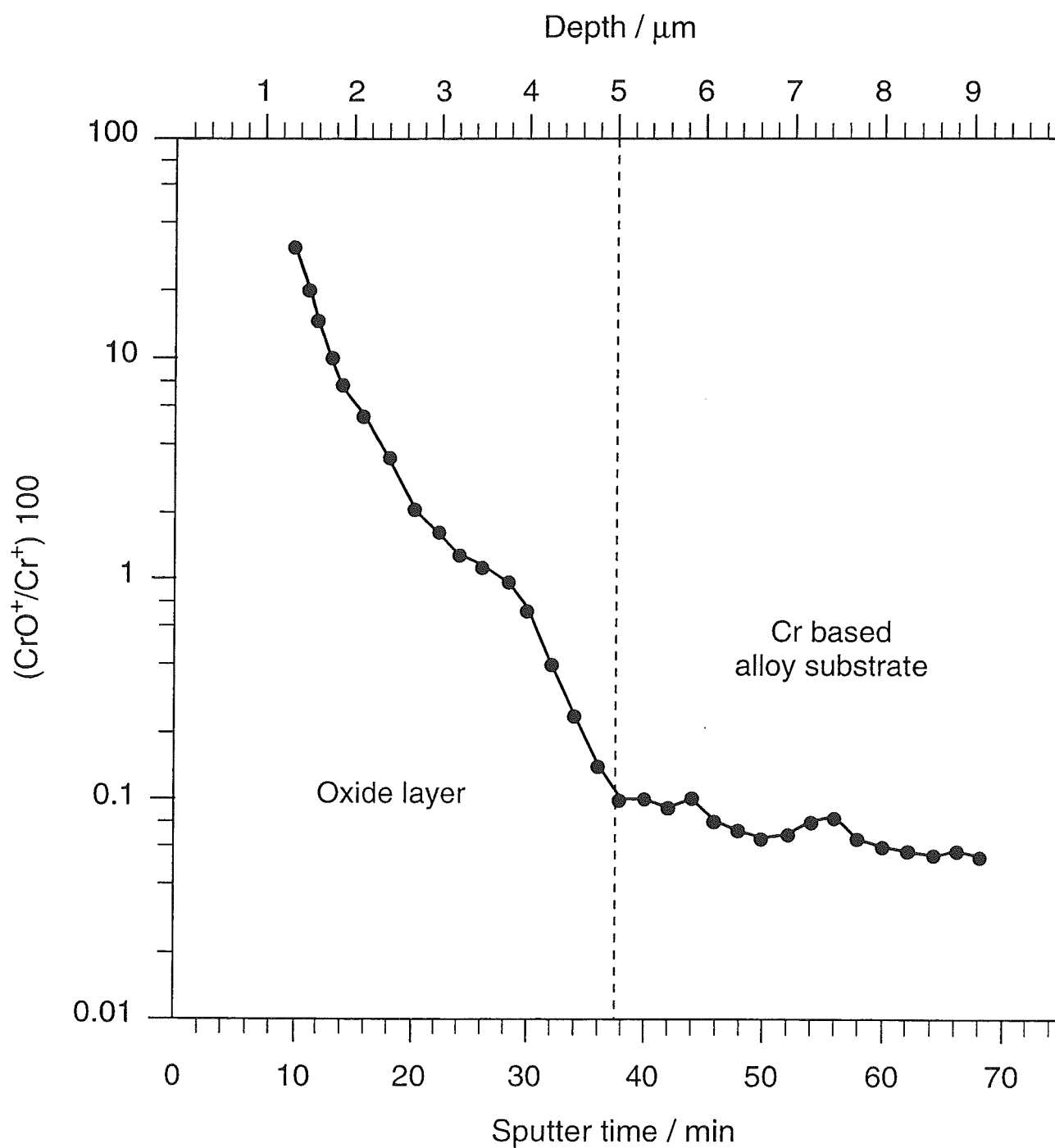


Fig. 3: Dependence of CrO^+/Cr^+ ion intensity ratio on sputter time for rf GDMS analysis of oxide layer on chromium based alloy (stabilization of rf GD parameters after 10 min)

In Fig. 3 the time-depth profiles of the CrO^+/Cr^+ ion intensity ratio are presented. It allows one to assume that the oxide film was removed completely after ~ 30 min. of rf GD sputtering, which was confirmed by the electrical measurements. On the other hand, an absence of time-depth dependence of Ni/Cr and Co/Cr concentration ratios enable us to conclude that the incorporation of Ni and Co into the oxide film is homogeneous. Rf GDMS showed that the oxide layer on Ni and Co containing chromium based alloys also contained these elements. This should result in an increased conductivity of the oxide layer compared to pure chromium. Therefore the addition of Ni or Co to the interconnect material might be reasonable.

4. Conclusion

Rf GDMS has become one of the most powerful methods for direct element analysis and depth profiling on nonconducting and conducting layers and bulk materials.

Quantification is possible using relative sensitivity factors of chemical elements determined by applying of measured concentrations of elements with ICP-AES on the bulk material. The depth profiling analysis shows an incorporation of bulk elements in the Ni- and Co-doped oxide layer on Cr based-alloys.

References

- /1/ Minh, N. Q.; (1993) J. Amer. Ceram. Soc. 76, 3 pp. 563-588
- /2/ Gajewski, W.; Die Brennstoffzelle-ein wiederentdecktes Prinzip der Stromerzeugung Spektrum der Wissenschaft, July 1995, pp. 88-92
- /3/ V. d. Crone, U. , Hänsel, M. , Quadakkers, W. J., Vassen, R.; Oxidationsverhalten von mechanisch legierten Chrombasislegierungen, 9. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik, 24.-27. 6. 1996, Aachen, to be published in Fresenius` Journal of Analytical Chemistry
- /4/ Nagai, H., Fujikawa, T., Shoji, K., Transactions of the Japan Institute of Metals, 24, 8 (1983), pp. 581-588
- /5/ J.S. Becker, U. Breuer, J. Westheide, A.I. Saprykin, H. Holzbrecher, H. Nickel and H.-J. Dietze (1996) Fresen. J. Anal. Chem. 355: 626-632
- /6/ A.I. Saprykin, J.S. Becker and H.-J. Dietze, (1995) J. Anal. At. Spectr. 10: 897-901
- /7/ A.I. Saprykin, J.S. Becker and H.-J. Dietze, submitted to Spectrochimica Acta

Analyse von keramischen Schichten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle mittels LA-ICP-MS

Jochen Th. Westheide, J. Sabine Becker, Rolf Wilkenhöner*), Werner Malléner*), Ralf Jäger,
Hans-Joachim Dietze, José A.C. Broekaert**),

Zentralabteilung für Chemische Analysen, *) Institut für Werkstoffe der Energietechnik,
Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich,

**) Universität Dortmund, Fachbereich Chemie, D-44221 Dortmund

Zusammenfassung

Mit LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - Massenspektrometrie mit laserinduzierter Verdampfung und induktiv gekoppelter Plasmaquelle) wurden keramische Schichten ($\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und Yttriumoxid stabilisiertes Zirkonoxid [YSZ]) analysiert, die in Hochtemperatur-Brennstoffzellen (HTBZ bzw. Solid Oxide Fuel Cell - SOFC) Verwendung finden. Die Quantifizierung der Spurenelementkonzentrationen erfolgte über Kalibrierkurven von synthetischen Laborstandardreihen, die speziell für diese keramischen Materialien hergestellt wurden. Mit nur wenigen Ausnahmen waren die Regressionskoeffizienten der Kalibrierkurven besser als 0,995 ($n=15$). Sowohl in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ als auch in YSZ lagen die gefundenen Nachweisgrenzen der meisten Elemente im Bereich zwischen 0,1 und 2 $\mu\text{g/g}$. Untersuchungen an speziell hergestellten Keramiken, die mit einer Reihe von Elementen mit Konzentrationen von etwa 100 $\mu\text{g/g}$ dotiert wurden, zeigten eine Abreicherung der dotierten Elemente während des Sinterprozesses der Proben bei Temperaturen von 1400°C. In zwei YSZ-Schichten, hergestellt aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialchargen, wurden voneinander abweichende Verunreinigungen nachgewiesen. Der Konzentrationsbereich der gefundenen Verunreinigungen reichte vom sub $\mu\text{g/g}$ Bereich bis zu mehreren hundert $\mu\text{g/g}$. Die Ergebnisse der LA-ICP-MS stehen in guter Übereinstimmung mit denen anderer Methoden (ICP-MS und rf-GDMS [Massenspektrometrie mit hochfrequenter Glimmentladungs-Ionenquelle]).

1. Einleitung

Eine Brennstoffzelle (BZ) wandelt chemische in elektrische Energie um, als Brennstoffe dienen je nach Zellentyp Wasserstoff, Methan oder Kohlenmonoxid zusammen mit Sauerstoff (Abb. 1) [1,2]. Hochtemperatur-Brennstoffzellen (HTBZ), die den höchsten elektrischen Wirkungsgrad aufweisen, werden bei Temperaturen von bis zu 950°C betrieben. Wegen dieser hohen Temperaturen kommen nur wenige Materialien für die Realisierung einer HTBZ in Frage, insbesondere muß ein Festkörper-Elektrolyt verwendet werden. Das einzig brauchbare Material für den Elektrolyten, der gasdicht und gut Sauerstoffionen-leitfähig sein muß, ist Zirkonoxid, das mit 8mol% Yttriumoxid in seiner Struktur stabilisiert wird. Kathode und Anode müssen hingegen eine Porösität im μm -Maßstab aufweisen, um einen ungehinderten Gasfluß durch die Elektroden zu ermöglichen. Die Anode ist ein zweiphasiger Werkstoff (Cermet) aus metallischem Ni und einer Keramik (YSZ). Dieses sogenannte Ni-Cermet und das YSZ sind sehr hart und chemisch resistent, so daß sie nur schwer aufzuschließen sind. Für die Kathode werden Perowskite verwendet (z. B. $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$), die erst bei Temperaturen von mehreren hundert °C leitfähig werden. Alle eingesetzten Materialien sind bei Raumtemperatur nichtleitend. Die Schichten haben typische Dicken von einigen 10 μm .

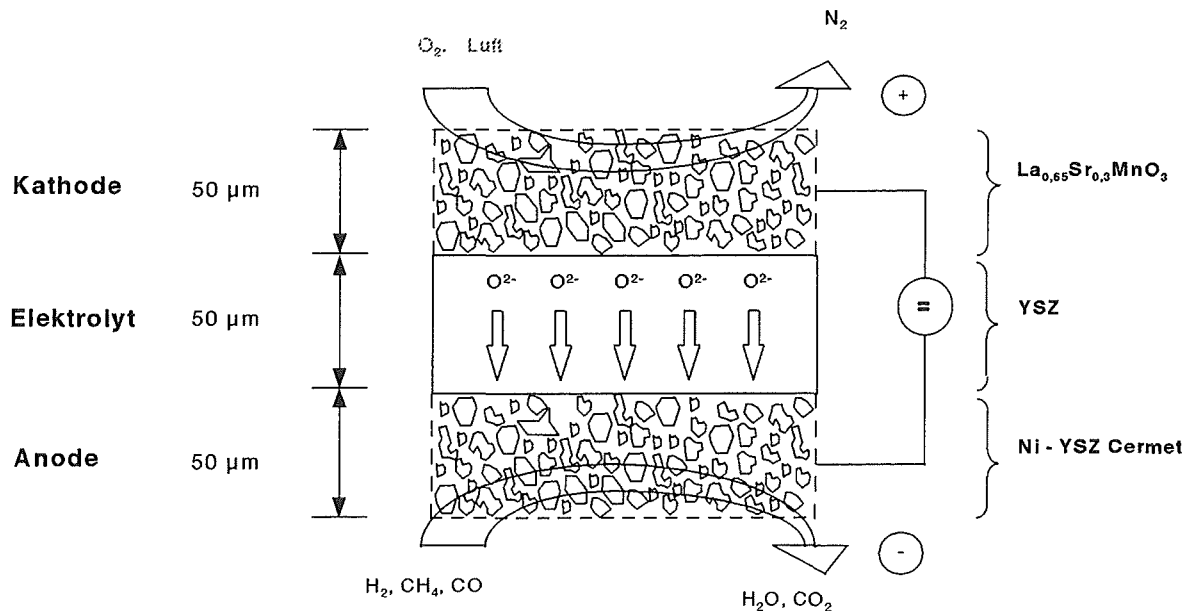


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Bereits die Analyse der Ausgangsmaterialien, aus denen die Schichten hergestellt werden, ist teilweise mit hohem Aufwand verbunden [3, 4]. Noch schwieriger gestaltet sich in der Regel die Analyse der hergestellten Schichten, da unter allen Umständen vermieden werden muß, be-

nachbarte Schichten mit zu analysieren. Lediglich $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ kann für Analysen mittels ICP-MS oder ICP-OES mit HNO_3 direkt in Lösung überführt werden, für die anderen beiden Materialien (YSZ, Ni-Cermet) bedarf es Säureaufschlüsse in Druckbehältern oder Schmelzaufschlüsse.

Deshalb werden für die Analytik von HTBZ festkörperanalytische Methoden bevorzugt, von denen aber einige wegen schlechter Nachweisgrenzen nicht einsetzbar sind (z. B. SNMS - Sputtered Neutral Mass Spectrometry). Bei anderen festkörperanalytischen Methoden, die mit einem geladenen Teilchenstrahl (z. B. SIMS - Secondary Ion Mass Spectrometry oder SNMS) oder durch ein Plasma Material verdampfen (z. B. DC-GDMS), kommt es aufgrund der schlechten Leitfähigkeit der Proben zu Aufladungseffekten, die eine Analyse behindern, wenn nicht gar unmöglich machen.

So ist es nicht verwunderlich, daß der Einfluß von Elementspuren auf die Langzeitstabilität und den Wirkungsgrad einer HTBZ weitgehend unbekannt ist. Es gibt bis heute keine gesicherten Erkenntnisse darüber, welche Materialien eine Brennstoffzelle vergiften und welche die Eigenschaften einer HTBZ verbessern. Für eine systematische Untersuchung dieser Zusammenhänge bedarf es einer Methode, die mit nicht allzu großem Aufwand eine schnelle quantitative Analyse der einzelnen Schichten einer HTBZ erlaubt.

Eine Methode, die verspricht, einem großen Teil dieser Anforderungen zu erfüllen, ist die LA-ICP-MS; sie soll in diesem Beitrag vorgestellt werden. Probleme, die bei anderen Methoden auftreten, wie z. B. Aufladungseffekte aufgrund mangelnder Leitfähigkeit, spielen bei LA-ICP-MS keine Rolle. Weiter zeichnet sich die LA-ICP-MS dadurch aus, daß eine nur geringe oder gar keine Probenvorbereitung notwendig ist. LA-ICP-MS ist eine Methode zur Übersichtsanalyse unbekannter Materialien („Finger Prints“) und für die Multielement-Spurenanalyse mit Nachweisgrenzen im sub $\mu\text{g/g}$ Bereich /5,6/. Sie läßt sich sowohl für Bulkmaterialien als auch für Schichten einsetzen, da die verdampfte Materialmenge /7,8/, ebenso die Kratertiefe /9,10/ und der Kraterdurchmesser von den gewählten Laserparametern vorgegeben werden. Mikrolokalanalysen sind mit einer minimalen lateralen Auflösung von wenigen μm /8,11/ möglich. Die Haupteinsatzgebiete der LA-ICP-MS liegen in der Analyse von geologischen Proben, in der Untersuchung von biologischen Materialien /5, 12/ und in der Werkstoffforschung /13,14/.

Ein großes Problem, daß alle festkörperanalytischen Methoden gleichermaßen trifft, ist die Quantifizierung und die Absicherung der analytischen Ergebnisse, da für viele untersuchte

Materialien keine geeigneten Standard-Referenz-Materialien verfügbar sind. Eine Lösungsmöglichkeit ist die Präparation eigener, Matrix-angepaßter Laborstandards.

In diesem Beitrag werden die Präparation von synthetischen Laborstandards für die Quantifizierung von $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ - und YSZ-Keramiken vorgestellt und Messungen an $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ - und der YSZ-Schichten beschrieben. Die Ergebnisse werden mit denen anderer Methoden (ICP-MS und rf-GDMS) verglichen.

2. Experimenteller Teil

2.1 Instrumentation

Der experimentelle Aufbau der LA-ICP-MS ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. LA-ICP-MS besteht aus der Anordnung für die laserinduzierte Probenverdampfung gekoppelt mit einem kommerziellen ICP-MS (Perkin Elmer Sciex ELAN 5000, Überlingen, Deutschland). Die verwendeten und optimierten experimentellen Parameter für das ICP-MS sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

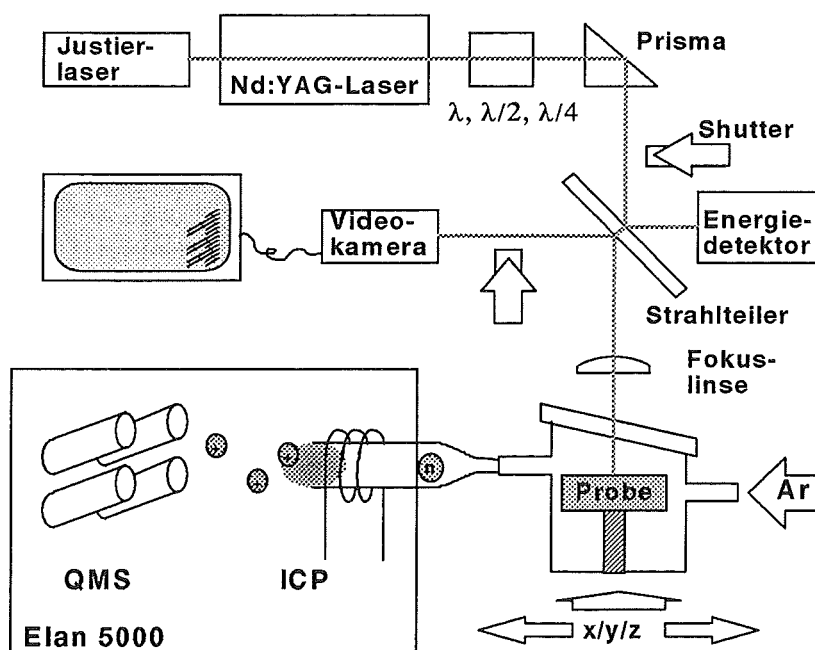


Abb. 2: Experimenteller Aufbau eines Massenspektrometers mit laserinduzierter Verdampfung und induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle (LA-ICP-MS)

Die Anordnung für die Probenverdampfung besteht aus einem Laser, dem optischen Aufbau und einer Ablationszelle, in der sich die Probe befindet. Die Parameter des verwendeten Nd:YAG-Lasers sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1: Parameter für die Bestimmung der Konzentrationen von Elementspuren in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ - und YSZ-Schichten

		$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	YSZ
Laserparameter	Pulsenergie	30 mJ	
	Spotdurchmesser	2,26 mm	195 μm
	Leistungsdichte	$1,5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$	$2 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$
	Wiederholfrequenz	20 Hz	10 Hz
	Wellenlänge	266 nm	
	Brennweite der Fokusslinse	61,8 mm	
	Gerasterte Fläche	9 mm^2	
	Anzahl der Laserpulse	1150	575
ICP-MS-Parameter	Data Acquisition Mode	Peak hop transient	
	Verweilzeit („Dwell Time“)	5 ms	
	Gesamtmeßzeit pro Element	500 ms	
	HF-Leistung	1060 W	
	Trärgasfluß („Carrier Gas“)	0,90 l/min Ar	
	Kühlgasfluß („Outer Gas“)	14 l/min Ar	
	Hilfsgasfluß („Auxiliary Gas“)	0,78 l/min Ar	

Alle optischen Bauteile im Strahlengang mit Ausnahme des Fensters der Ablationszelle sind für die Wellenlänge $\lambda=266 \text{ nm}$ (die Frequenzvervierfachte des Nd:YAG-Lasers) vergütet. Dadurch können Verluste durch Reflexionen an den Übergängen der optischen Bauteile weitestgehend vermieden werden. Bei der Auswahl der optischen Bauteile und ihrer Anordnung im Strahlengang wurde darauf geachtet, daß sie für alle zur Verfügung stehenden Wellenlängen (von der Grundwellenlänge mit $\lambda=1064 \text{ nm}$ bis zur Frequenzvervierfachen mit $\lambda=266 \text{ nm}$) gleichermaßen verwendet werden können. Deshalb wird anstelle von Hochleistungsspiegeln ein Prisma für die Strahlablenkung und Strahlenteiler statt eines dichroitischen Spiegels für die Beobachtung der Probenoberfläche mittels einer Video-Kamera verwendet. Bei der Wahl einer anderen Wellenlänge müssen lediglich die Frequenzvervielfachungskristalle ein- oder ausgebaut und die dichroitischen Spiegel für die Selektion der gewünschten und die Unterdrückung der übrigen Wellenlängen ausgewechselt werden.

Die Ablationszelle wurde speziell für diese Anordnung entworfen und gebaut (Abb. 3). Sie besteht aus zwei konzentrischen Glaszylindern auf einer Aluminium-Grundplatte. Der äußere

Zylinder wurde aus BK7 Glas hergestellt. Er trennt das Innere der Zelle von der umgebenden Luft ab und leitet Ar-Transportgas durch die Zelle hindurch. Nach oben ist der Zylinder durch ein Quarzfenster mittels Vakuumpfett abgedichtet. Der innere Quarzglaszylinder hat die Aufgabe, den äußeren Zylinder vor verdampftem Material zu schützen, um Memory-Effekte zu verhindern. Das Fenster und der innere Zylinder können bei Bedarf sehr schnell ausgewechselt werden. Die Ablationszelle befindet sich auf einem Computer-gesteuerten xyz-Präzisionstisch, um die Probe zu positionieren.

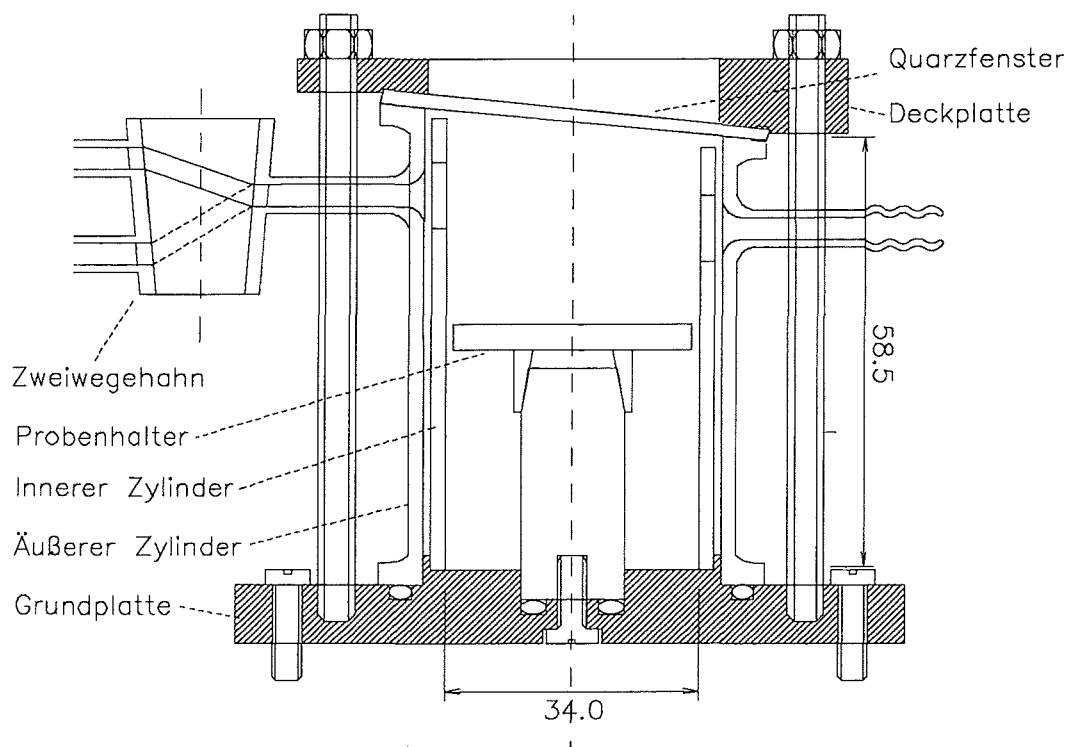


Abb. 3: Schema der entwickelten Ablationszelle

Da der Ablationsprozeß stark nichtlinear von der eingestrahnten Laserleistungsdichte abhängt, ist es äußerst wichtig, daß der Laser sehr stabil arbeitet. Allerdings ist dies für Pulsenergien über 10 mJ bei der Frequenzvervierfachen ($\lambda=266$ nm), bei der die Reproduzierbarkeit bei dem verwendeten Laser ohnehin schon von 2,5% für die Grundwellenlänge auf 10% anwächst, schwierig. Am besten ist die Puls-zu-Puls-Stabilität, wenn der Laser ununterbrochen über Stunden hinweg betrieben und die gewünschten Laserpulse mittels eines Shuttters ausgewählt werden. Dieser Shutter, der sich direkt hinter dem Laser befindet, unterdrückt alle übrigen Laserpulse und gibt nur zu einem gewünschten Zeitpunkt den Strahlengang frei. Ein zweiter

Shutter, der sich vor der Videokamera befindet, schützt diese vor zu hohen Strahlungsdichten während des Ablationsprozesses. Der Teil der Laserpulsenergie, den der Strahlenteiler reflektiert, wird simultan zum Ablationsprozeß von einem Energiedetektor (Pyroelektrischer Detektor ED-200-SU von Gentech, Sainte-Foy, Canada) aufgezeichnet. Dieses dient der Kontrolle der Stabilität der Laserenergie, prinzipiell wäre sogar eine Korrektur der gemessenen ICP-MS-Ionenintensitäten über die Energiewerte möglich.

Der Laser, die beiden Shutter, der Präzisionsverschiebetisch, der Energiedetektor und das ICP-MS werden von einem Computer gesteuert, abgefragt und synchronisiert.

2.2 *Präparation von Standards*

Bei der Herstellung der synthetischen Laborstandards für $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und YSZ wurden den jeweiligen hochreinen $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ - und YSZ-Pulvern Bindermaterialien und 30 Elemente in Standardlösungen zugegeben. Die Konzentrationen der Dotierungselemente in den keramischen Pulvern betrugen 5, 20, 100, 200 und 750 $\mu\text{g/g}$ pro Element in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und 5, 20, 100 und 250 $\mu\text{g/g}$ in YSZ. Die entstehenden Suspensionen wurden im Ultraschallbad homogenisiert, getrocknet und in einer Schüttelmühle durchmischt, bevor sie unter 40 MPa zu Targets mit $2 \times 1 \times 22 \text{ mm}^3$ Kantenlänge gepreßt wurden. Mit Ausnahme der Dotierungskonzentrationen und der Bindermaterialien unterscheidet sich die Herstellung der synthetischen Laborstandards nicht. Im Falle von $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ wurde als Bindermaterial Reinstgraphit (RWS, Ringsdorff, Bonn, Deutschland), im Falle von YSZ hochreines, in Cyclohexan gelöstes Wachs verwendet.

2.3 *Herstellungsprozeß der Proben*

Die zu untersuchenden Proben wurden mit dem im Institut für Werkstoffe der Energietechnik entwickelten Verfahren des Naßpulvergießens („Wet Powder Pouring - WPP“) und des Naßpulverspritzens („Wet Powder Spraying - WPS“) hergestellt. Für beide Verfahren wird eine Suspension verwendet, die sich aus einem Lösungsmittel („Carrier“), einem darin gelösten Binder und den metallischen oder keramischen Pulvern zusammensetzt.

Beim Naßpulvergießen wird die Suspension bei Raumtemperatur in eine Form gegossen, die z. B. aus einer Maske aus Klebebändern bestehen kann. Anschließend wird das Lösungsmittel durch Trocknen entfernt, so daß das Pulver in der gewünschten Form zurückbleibt, und schließlich gesintert.

Das Naßpulverspritzen wird speziell für die Beschichtung von Werkstücken eingesetzt. Im Unterschied zum Naßpulvergießen werden die Suspensionen gespritzt und nicht gegossen, so daß die verwendeten Suspensionen eine niedrigere Viskosität aufweisen müssen. Mit dieser Methode ist es möglich, aus verschiedensten Materialien (z. B. Keramiken, Metallen) Schichten von unterschiedlicher Dicke und vorgegebener Porösität und Rauigkeit herzustellen. Die Suspensionen können mit handelsüblichen Spritzpistolen aufgetragen werden. Für die Herstellung der SOFC-Elektrodenschichten wurden allerdings besondere, in bezug auf eine bessere Einstellbarkeit und Reproduzierbarkeit des Beschichtungsprozesses weiterentwickelte, Spritzpistolen verwendet. Mit der folgenden Wärmebehandlung wird erst der Binder verdampft und dann das Material gesintert. Zurück bleibt die elektroaktive Beschichtung. Form und Kontur der Schicht werden durch Masken vorgegeben, die auf das Substrat gelegt oder geklebt werden. Die Masken werden nur einmal verwendet. Der Vorteil dieser Methode ist der flexible Einsatz, die hohe Geschwindigkeit und die geringen Kosten sowohl in der Serienproduktion als auch bei der Herstellung von Prototypen und Testreihen.

Mit diesen Verfahren wurden sowohl Anoden- und Kathodenschichten auf einer YSZ-Folie als auch YSZ-Schichten auf einem Ni-Cermet-Substrat hergestellt.

Grundsätzlich bedarf es keiner weiteren Probenvorbereitung für LA-ICP-MS und rf-GDMS. Die keramischen Schichten der HTBZ können, so wie sie sind, untersucht werden. Dennoch wurden zusätzlich spezielle Proben aus $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ hergestellt, die mit einer Reihe von Elementen dotiert wurden, um auch Methoden mit geringerer Nachweisstärke wie z. B. rf-GDMS den Nachweis dieser Elemente zu ermöglichen. Zu diesem Zweck wurden 22 in Standardlösungen vorliegende Elemente mit Konzentration von 100 µg/g der Ausgangssuspension direkt vor dem Spritzvorgang und dem Sintern bei 1400°C zugegeben.

Auf ähnliche Weise wurden YSZ-Bulkproben mit Dotierungskonzentrationen von 100 µg/g und 250 µg/g für den Vergleich mit ICP-MS hergestellt. Diese Bulkproben konnten mit einem Schmelzaufschluß bei 250°C mit 2 ml H_2SO_4 und 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in Lösung überführt werden.

2.3 Weitere Methoden für den Vergleich der analytischen Ergebnisse

Die Ergebnisse der LA-ICP-MS werden zur Absicherung mit denen anderer massenspektrometrischer Methoden (ICP-MS, rf-GDMS) verglichen. In einigen Fällen allerdings versagten diese Methoden wegen der bereits oben angesprochenen Probleme, so daß dann nur Ergebnisse von LA-ICP-MS angegeben werden können.

Für die rf-GDMS wird eine Kombination einer Hochfrequenzglimmentladungs-Ionenquelle mit einem doppelfokussierenden Massenspektrometer SM1B (Varian MAT, Bremen, Deutschland) verwendet. Es ist an anderer Stelle in diesem Jül.-Bericht und in /15/ bereits eingehend beschrieben worden. Mit der verwendeten Ionenquelle ist es möglich, sowohl leitende als auch nichtleitende Proben zu untersuchen. Das Massenauflösungsvermögen des Massenspektrometers beträgt 2000, der Meßbereich geht bis zur Massenzahl 200. Die Nachweisgrenzen sind typischerweise im unteren $\mu\text{g/g}$ -Bereich.

Nach Aufschluß der Proben konnten diese teilweise mit ICP-MS analysiert werden. Das eingesetzte Gerät ist dasselbe, das auch für die LA-ICP-MS Messungen verwendet wurde (ELAN 5000, Perkin Elmer Sciex, Überlingen, Deutschland) /16/.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Optimierung der Laserparameter

Der wichtigste Parameter bei der Verdampfung von Material mittels eines Laserstrahls ist die Laserleistungsdichte. Wie in einer früheren Veröffentlichung /17/ bereits gezeigt wurde, hängt die verdampfte Materialmenge, die recht gut mit den mit dem ICP-MS gemessenen Ionenintensitäten korreliert, sehr empfindlich von der Leistungsdichte ab. Die Leistungsdichte muß experimentell ermittelt werden, da die verdampfte Materialmenge von Material zu Material unterschiedlich von der Laserleistungsdichte abhängt.

Im Unterschied zu der Wellenlänge des Lasers, dem Transportgasfluß und der Leistung der Hochfrequenzanregung des ICP (siehe Tab. 1), die einmal optimiert nicht mehr geändert werden brauchen, muß die Laserleistungsdichte für jedes Analysenproblem von neuem angepaßt werden. Bei der Analyse von Schichten muß zusätzlich auch die Anzahl der Laserpulse bis zum Erreichen der folgenden Schicht neu bestimmt werden, damit nicht Material anderer Schichten oder des Substrats die Analysenergebnisse verfälschen. Die Anzahl hängt von der Kratertiefe ab, die wiederum von der Leistungsdichte und dem Probenmaterial abhängt. Da die Menge verdampften Probenmaterials die Nachweisgrenzen mitbestimmen, sind die gewählten Parameter oftmals lediglich ein Kompromiß zwischen der Dicke der Schicht und den erreichbaren Nachweisgrenzen.

In Abb. 4 ist die Abhängigkeit der Intensitäten von $^{139}\text{La}^+$ (für den Abtrag von $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$) und $^{89}\text{Y}^+$ (für YSZ) über der Leistungsdichte aufgetragen. Die Leistungsdichte wurde für diese

Messungen durch die Veränderung des Abstandes zwischen Fokuslinse und Probenoberfläche (also über den Spotdurchmesser) bei konstanter Pulsenergie variiert. Die Spotdurchmesser, die ja für die Berechnung der Leistungsdichte bekannt sein müssen, wurden mit Vormessungen auf Thermopapier und Messingproben bestimmt. Der Einfluß von thermomechanischen Schocks oder indirekter Heizung (Effekte, die Krater größer als die Spotdurchmesser werden lassen) treten erst bei Spotdurchmessern kleiner etwa 0,3 mm auf. Zur Bestimmung dieser kleinen Durchmesser werden die erhaltenen Werte extrapoliert, ebenso wie für sehr große Spotdurchmesser, wo die Leistungsdichte nicht mehr ausreicht, um einen dem Spotdurchmesser entsprechenden Abdruck auf der Probe zu hinterlassen. Alle Messungen wurden jeweils mit nur einem Laserpuls auf einer frischen, unberührten Oberfläche durchgeführt.

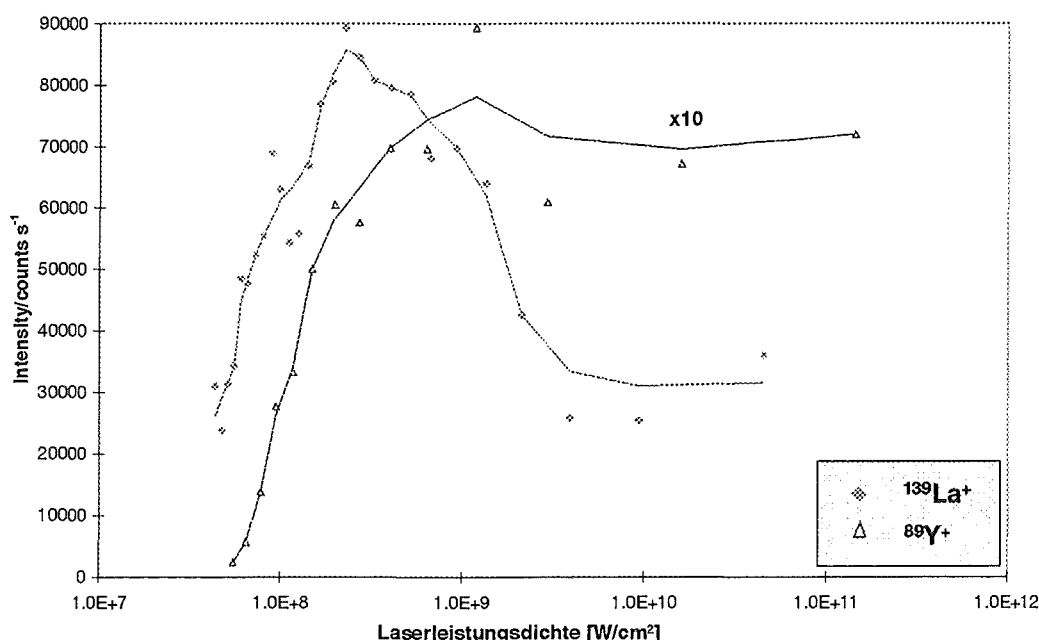


Abb. 4: Einfluß der Laserleistungsdichte auf die verdampfte Materialmenge für YSZ und $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. Dargestellt sind die mit dem ICP-MS gemessenen Ionenintensitäten von ^{89}Y in YSZ und von ^{139}La in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

Prinzipiell ist die Variation der Leistungsdichte auch über die Pulsenergie möglich, allerdings ist dies in der Regel deutlich aufwendiger und der zugängliche Leistungsdichtebereich viel kleiner (quadratische Abhängigkeit der Leistungsdichte von der Fläche, aber nur lineare Abhängigkeit von der Pulsenergie). Die Pulsenergie ist z. B. durch das Q-Switch-Delay oder die Blitzlampenspannung des Lasers veränderbar, allerdings beeinflussen beide Parameter bei einem Multimoden-Laser, wie er hier verwendet wird, auch das Laserstrahlprofil. Den Einsatz von Polarisatoren oder Filter verbieten die hohen Pulsenergien.

Wie in Abb. 4 gut zu erkennen ist, befindet sich das Intensitätsmaximum für $^{139}\text{La}^+$ für $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Probenmaterial bei $1 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$, während für YSZ mit $^{89}\text{Y}^+$ die optimalen Leistungsdichten $> 1 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ sind. Die schließlich verwendeten Parameter sind in Tab. 1 aufgelistet.

3.2 Quantifizierung der Analysenergebnisse

In Abb. 5 sind die Kalibrierkurven für jeweils zwei verschiedene Elemente in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und YSZ zu sehen. In beiden Materialien sind in den meisten Fällen die Regressionskoeffizienten $> 0,995$ ($n=15$). Da davon ausgegangen werden kann, daß die Untergrundsignale für die Messungen an den Proben und den Standards gleich sind, bedarf es keiner Korrektur der gemessenen Ionenintensitäten durch eine Blindwertprobe. Für die Normierung der gemessenen Ionenintensitäten werden Matrixelemente herangezogen, im Falle von $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ^{86}Sr und für YSZ ^{89}Y .

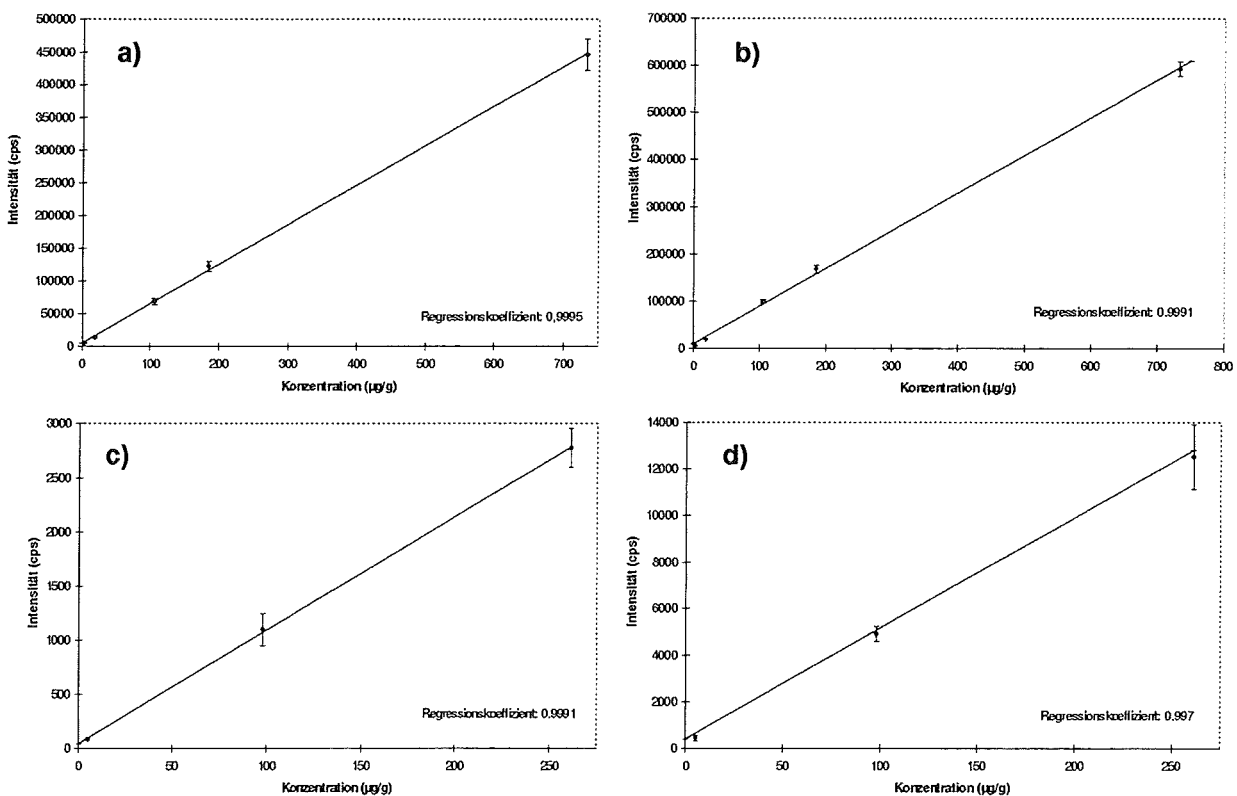


Abb. 5: Kalibrationskurven der Isotope ^{206}Pb (a) und ^{115}In (b) in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und ^{51}V (c) und ^{62}Ni (d) in YSZ

Ein Vergleich der Steigungen von 15 Kalibrierkurven verschiedener Elemente in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und YSZ bestimmt mit LA-ICP-MS und einer mit ICP-MS gemessenen Multielement-Standardlösung (Abb. 6) zeigt, daß der qualitative Verlauf der Kurven ähnlich

ist. Dieses steht in Zusammenhang damit, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit, der Dissoziationsgrad und die Verdampfung der Elemente im induktiv gekoppelten Plasma (ICP) und die Transmission im Quadrupol-Massenfilter unabhängig vom Probenaufgabesystem (Cross Flow Zerstäuber für wäßrige Lösungen oder Laser induzierte Verdampfung für Festkörper) sind. Die absoluten Werte werden jedoch im Fall von LA-ICP-MS von den unterschiedlichen, bei der Laserverdampfung dominierenden, Wechselwirkungsprozessen vorgegeben, während bei der ICP-MS mit einem pneumatischen Zerstäuber die Zerstäubungseffizienz für alle Elemente gleich ist. Aufgrund dieser Ergebnisse ist es bei der ICP-MS nicht möglich, mit nicht Matrix-angepaßten Standards oder mit durch ICP-MS bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren zu arbeiten.

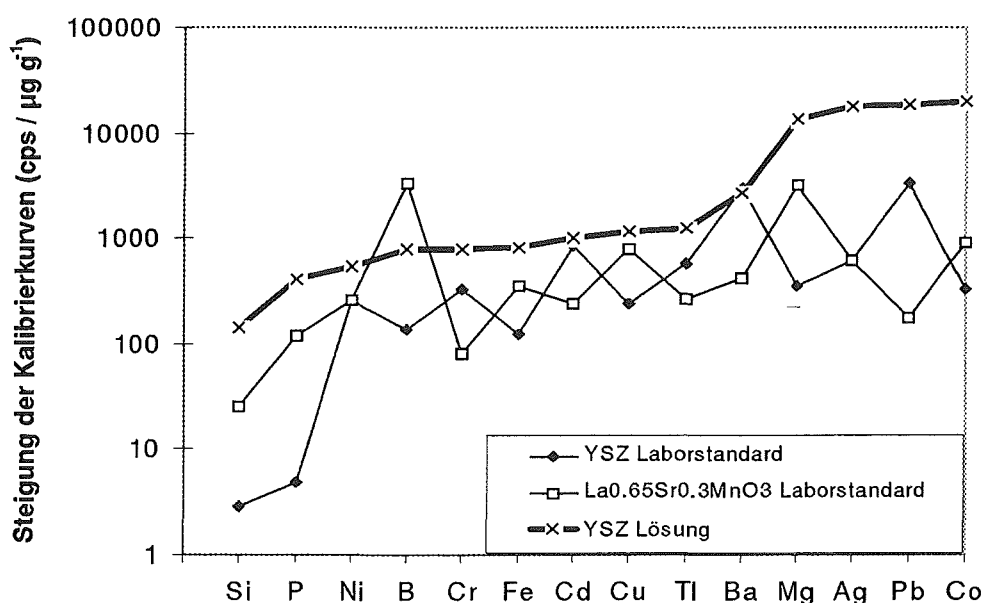


Abb. 6: Vergleich der Steigungen von Kalibrationskurven verschiedener Elemente in $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ und YSZ, gemessen mit LA-ICP-MS und in einer Standardlösung gemessen mit ICP-MS

3.3 Nachweisgrenzen

Die Bestimmung der Nachweisgrenzen für keramische Materialien und keramische Schichtsysteme ist bei festkörperanalytischen Methoden generell dadurch erschwert, daß es keine geeigneten hochreinen, matrixangepaßten Materialien gibt, die für die Bestimmung von Blindwerten herangezogen werden können. Deswegen wird manchmal ein „Gas-Untergrund“ („Gas Blank“ - ohne Laserpulse gemessene ICP-MS Intensitäten) /18/ verwendet. Allerdings berücksichtigen derart bestimmte Nachweisgrenzen in keiner Weise die Erhöhung der Unter-

grundzählraten durch einen allgemein höheren Druck aufgrund einer größeren Anzahl von Ionen im Massenspektrometer und am Detektor, höhere Intensitäten, die durch die Überlagerung einer Massenlinie durch eine intensitätsstarke benachbarte Massenlinie, z. B. eines Matrixelements, sowie Überlagerungen durch Linien von Molekülonen der Matrixelemente mit Argon, Sauerstoff oder Stickstoff, doppelt-geladenen Matrixionen usw.. In einer Arbeit von Becker et al. /19/ sind die Bildungsrate von Metallargidionen (MAr^+/M^+) bei ICP-MS und LA-ICP-MS in der Größenordnung von 10^{-7} bis 10^{-4} gefunden worden. Daraus ergeben sich Untergrundzählraten von bis zu 1000 cps und damit im Fall von Interferenzen höhere Nachweisgrenzen.

In diesem Beitrag werden die Nachweisgrenzen der LA-ICP-MS ($NWG = \bar{x}_{BI} + 3 \cdot \sigma$; $\bar{x}_{BI}$: Mittelwert des Untergrundsignals, σ : Standardabweichung des Untergrundsignals) an Matrix-angepaßten Blindproben und an den Schichtproben bestimmt. In Tab. 2 sind die Nachweisgrenzen für $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und für YSZ für jeweils die Probe angegeben, für die die Werte niedriger waren. Aufgrund des hier benutzten Verfahrens für die Bestimmung der Nachweisgrenzen geben die angegebenen Werte obere Abschätzungen an, die unter Umständen durch die gemessenen Konzentrationen von tatsächlich in der Probe befindlichen Elementspuren zu hoch ausfallen können.

Für $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ weisen die Elemente Mg, Si, Cr, Al, P, Ce und Fe im Vergleich zu den übrigen Elementen erhöhte Nachweisgrenzen auf. Bei Mg, Si, Cr und Fe sind dafür Störungen durch Molekülonen (C_2^+ , N_2^+ , ArC^+ , ArO^+) verantwortlich, während für P die geringe Ionisierungswahrscheinlichkeit von nur 28,8% ausschlaggebend ist. $^{27}\text{Al}^+$ wird durch doppelt geladene ^{55}Mn Ionen gestört, da das verwendete Quadrupol-Massenfilter nur Massen, die sich um mehr als $\Delta m = 0,5 \text{ u}$ unterscheiden, zu trennen vermag. Die Intensität des Untergrundes auf der Massenzahl 140 u ($^{140}\text{Ce}^+$) ist durch die Ausläufer der Massenlinien von $^{139}\text{La}^+$ erhöht.

Ähnliche Ursachen haben die für einige Elemente erhöhten Nachweisgrenzen in YSZ. Den Ionenströmen von Si und Fe sind Molekülonenströme überlagert und die hohen Werte für Nb und Mo sind auf die Peakschultern der Zr-Isotope zurückzuführen.

Tab. 2: Nachweisgrenzen in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und YSZ in $\mu\text{g/g}$

	$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	YSZ
Li	0,5	0,2
B	0,2	0,6
Mg	3	0,4
Al	3	2
Si	13	8
P	5	2
K	2	
V		0,2
Cr	5	0,5
Mn	Matrix	2
Fe	5	2
Co	1,4	0,2
Ni	3	0,2
Cu	1,6	0,1
Zn	2,8	0,6
Ga	0,1	0,2
Sr	Matrix	1,6
Nb		14
Mo		1,7
Ag	0,3	0,5
Cd	0,9	0,3
In	0,1	0,8
Ba	8	0,7
La	Matrix	9
Ce	2,5	4,5
Ho		1,1
Re	1,8	0,3
Tl	0,3	0,5
Pb	0,6	0,4
Bi	0,7	0,6

3.4 Ergebnisse für $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Schichten

In Tab. 3 sind die Ergebnisse der Spurenanalyse an einer $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Schicht der LA-ICP-MS mit denen der rf-GDMS verglichen. Die untersuchte Schicht wurde speziell für diesen Vergleich der beiden Methoden durch die Dotierung des Ausgangsmaterials hergestellt, damit auch die nachweisschwächere rf-GDMS eine ausreichende Anzahl von Spurenelementkonzentrationen bestimmen kann. Ziel der Dotierung mit Konzentrationen von $100 \mu\text{g/g}$ war es nicht, genau diese Konzentration in der Schicht wiederzufinden, sondern lediglich eine Reihe von Elementen mit Konzentrationen im $\mu\text{g/g}$ -Bereich in der Schicht vorzufinden. Es ist auch gar

nicht möglich, auf diese Weise der Schicht Elemente mit einer Konzentration von exakt 100 µg/g zuzufügen, da durch den Sinterprozeß bei 1400°C viele Elemente ganz oder teilweise aus der Schicht verloren gehen. Dies wird durch die Messung bestätigt. Die in Tab. 3 aufgelisteten Elementkonzentrationen sind alle kleiner als 100 µg/g. Mit Ausnahme von Al stimmen die Ergebnisse beider Methoden gut überein. Wegen der besseren Massenauflösung der rf-GDMS werden die Ionenströme von $^{27}\text{Al}^+$ anders als bei LA-ICP-MS nicht durch $^{55}\text{Mn}^{2+}$ Ionen gestört. Dabei fällt der Wert der LA-ICP-MS niedriger aus, da offensichtlich die Störung vor allem die Messungen der Standards negativ beeinflusst hat.

Tab. 3: Konzentrationen in µg/g einer dotierten $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Schicht, Vergleich der Ergebnisse von LA-ICP-MS und rf-GDMS

	LA-ICP-MS	rf-GDMS
Li	2,9	-
Al	19*)	90
Co	27	32
Ni	35	60
Cu	12	14,9
Zn	11	12
Ga	21	28
In	7,1	-
Ba	45	38
Pb	24	-
Bi	46	-

*) Störung durch doppelte geladene ^{55}Mn Ionen

3.5 Ergebnisse der dotierten YSZ-Bulkproben

Die Ergebnisse der Spurenanalyse an dotierten YSZ-Bulkproben mittels LA-ICP-MS und ICP-MS sind in Tab. 4 dargestellt. Für Cr, Zn, In und Ba sind abweichende Konzentrationen erkennbar. Für Chrom liegt die Ursache in den Interferenzen mit ArC^+ und ArCH^+ . Die Gründe für die Diskrepanzen bei Zn, In und Ba sind hingegen nicht geklärt. Die erhöhten Konzentration für Eisen stammen vermutlich von Kontaminationen durch die Schüttelmühle oder durch das Preßwerkzeug aus dem Herstellungsprozeß, aber auch Störungen von ArO^+ können zu den Abweichungen beitragen.

Tab. 4: Analysenergebnisse von zwei dotierten und gesinterten YSZ-Bulks (nominal dotiert mit 100 und 250 µg/g je Element), gemessen mit LA-ICP-MS und ICP-MS, Konzentrationen in µg/g

	100 µg/g dotierter YSZ Bulk			250 µg/g dotierter YSZ Bulk		
	LA-ICP-MS	SD	ICP-MS	LA-ICP-MS	SD	ICP-MS
Li	<0,2		<2	<0,2		<2
B	3,2 ¹⁾	200%	3,0	6 ¹⁾	190%	5,1
Mg	66	30%	80	185	9%	200
Al	57	33%	90	169	9%	212
P	3,2 ¹⁾	200%	<10	5,7 ¹⁾	200%	<10
Cr	[4,2] ²⁾	110%	74	[28] ²⁾	50%	110
Mn	82	37%	80	186	10%	215
Fe	185	23%	176	465	28%	403
Co	57	17%	70	185	8%	190
Ni	128 ³⁾	41%	80	208	9%	204
Zn	12	43%	31	19	26%	30
Ga	42	24%	71	119	9%	185
Sr	63	24%	76	114	15%	190
In	37	27%	70	83	10%	195
Ba	[55]	20%	110	[82]	16%	245
Tl	<0,5		<2	<0,5		<2

1) Inhomogen

2) Gestört durch ArC⁺

3) Kontamination ?

Die abweichenden Konzentrationen für die Elemente Zn, Ga und In sind wahrscheinlich auf die Verwendung von Y als Internstandard zurückzuführen. Nach den Ergebnissen von Longerich et al. /20/ sind aufgrund der thermodynamischen Parameter die Intensitäten gerade dieser Elemente nur schwach korreliert. Das bedeutet, daß eventuelle Intensitätsschwankungen von Zn, Ga und In, z. B. durch eine sich verändernde Verdampfungseffizienz, bei der Normierung auf Y nicht richtig korrigiert werden. Die Verwendung eines anderen Internstandards scheitert daran, daß andere Elemente nicht verwendet werden können, sei es, weil sie nicht vorkommen, sei es, weil ihre Konzentrationen nicht bekannt sind.

Die externe Reproduzierbarkeit (n=4) ist meistens besser als 10% (relative Standardabweichung) für die mit 250 µg g⁻¹ dotierte YSZ-Probe und besser als 25% für die mit 100 µg g⁻¹ dotierte Probe. In absoluten Zahlen sind die Standardabweichungen für beide

Proben gleich (außer für B, P, Cr, Fe und Ni). Das deutet auf die gleiche Quelle für die Signalschwankungen hin.

Die höheren relativen Standardabweichungen für B, P und Fe weisen auf eine inhomogene Verteilung dieser Elemente hin. Ebenso läßt sich vermutlich die erhöhte Konzentration an Ni in der mit $100 \mu\text{g g}^{-1}$ dotierten Probe auf eine inhomogene Elementverteilung zurückführen.

Grundsätzlich wirken sich bei der LA-ICP-MS Inhomogenitäten viel dramatischer als bei der ICP-MS oder der rf-GDMS aus, weil bei der LA-ICP-MS nur geringe Mengen Probenmaterial von kleinen Bereichen der Probe analysiert werden. Darum muß sorgfältig auf eine homogene Verteilung der Elemente über die gesamte Probe geachtet werden.

3.6 *Ergebnisse der YSZ-Schichten*

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse zweier YSZ-Schichten, die aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialchargen hergestellt wurden, sind in Tab. 5 angegeben. Bei den beiden Schichten handelte es sich um Testschichten für das sogenannte Substratkonzept. Sie wurden also nicht speziell für die Analytik hergestellt. Es befanden sich keine Kathoden-Schichten auf den Elektrolyt-Schichten, was die Analyse vereinfachte. Wegen der bereits erwähnten extremen Eigenschaften von gesinterten YSZ-Schichten gelang eine Analyse nur mit LA-ICP-MS.

Für etwa ein Drittel der Elemente werden unterschiedliche Konzentrationen bestimmt. Mo stammt offensichtlich aus der Verkleidung des Sinterofens (Molybdändisilizid), insbesondere da es in beiden Schichten in vergleichbaren Konzentrationen von etwa $200 \mu\text{g/g}$ nachweisbar war. La, Sr und Mn, ebenfalls in beiden Schichten, könnte von einer unsauberen Präparation der Suspensionen oder aus dem Sinterofen in die Schicht gelangt sein. Die Ni Verunreinigung könnte einen ähnlichen Ursprung haben, sie könnte aber durch Diffusion aus dem Substratmaterial (Ni-Cermet) in die Schicht gelangt sein.

Tab. 5: Konzentrationen der Spurenelemente in zwei aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialchargen hergestellten Schichten in µg/g

	Schicht 1	SD	Schicht 2	SD
Li	1,4	21%	<0,23	
B	<0,6		<0,6	
Mg	0,5	60%	<0,4	
Al	<2		<2	
P	90	24%	<2,5	
V	31	31%	750	20%
Cr	<0,5		<0,5	
Mn	24	50%	6,1	110%
Fe	<2,2		37	36%
Co	<0,16		<0,16	
Ni	920	40%	1300	28%
Cu	<0,13		<0,13	
Zn	15,4	35%	<0,6	
Ga	<0,16		<0,16	
Sr	8,2	10%	10,3	56%
Nb	<13,6		<13,6	
Mo	230	16%	190	17%
Ag	<0,5		<0,5	
Cd	21,5	13%	<0,3	
In	<0,8		<0,8	
Ba	28	17%	4,1	46%
La	21,4	82%	32	80%
Ce	<4,5		<4,5	
Tl	<0,5		<0,5	
Pb	1,8	39%	<0,4	
Bi	2,1	29%	<0,6	

4. Schlußfolgerung

Die Ergebnisse zeigen, daß LA-ICP-MS eine leistungsstarke Methode für die Analytik von Keramiken ist. Mit ihr ist es möglich, Elementspuren in nur wenige µm dicken Schichten zu quantifizieren. Für die Quantifizierung der Verunreinigungen in $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ - und YSZ-Schichten können synthetische Laborstandards verwendet werden. Die Nachweisgrenzen liegen für die meisten Elemente in beiden Materialien im Bereich von 0,2 bis 2 µg/g. Die Ergebnisse der LA-ICP-MS sind in guter Übereinstimmung mit denen anderer Methoden. In der Regel ist die Standardabweichung unter 15%, allerdings stark abhängig von der Homogenität der Proben.

Es zeigt sich, daß der Einfluß von Interferenzen durch Molekülonen, gebildet aus Matrixelementen mit Argon, Sauerstoff oder Stickstoff oder doppelt geladenen Matrixionen, zum Teil beträchtlich ist. Darüber hinaus werden die Ergebnisse der LA-ICP-MS stark durch Inhomogenitäten beeinflusst.

Die Möglichkeiten der LA-ICP-MS für die Analytik sind damit nicht ausgeschöpft. Die Ergebnisse dieser Arbeit ermutigen dazu, LA-ICP-MS auch für Tiefenprofile oder Homogenitätsuntersuchungen einzusetzen. Zukünftige Arbeiten werden sich mit der Analyse von lokalen Verunreinigungen in YSZ-Schichten und der Untersuchung der Homogenität von $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Schichten befassen.

5. Danksagung

Die Autoren möchten Y. Schmitz und B. Winkelhag ihren Dank für die Probenpräparation aussprechen.

Literatur:

- /1/ Appleby, A.J., Foulkes, F.R., Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989
- /2/ Erdle, E.K., in *Brennstoffzellen*, ed. Ledjeff, K., C.F. Müller, Heidelberg, 1st edn., 1995, ch. 7, pp. 93 - 106
- /3/ Broekaert, J.A.C., Lathen, C., Brandt, R., Pilger, C., Pollmann, D., Tschöpel, P., Tölg, G., Fresenius. J. Anal. Chem., 1994, **349** (1-3), 20
- /4/ Lobinski, R., Broekaert, J.A.C., Tschöpel, P., Tölg, G., Fresenius. J. Anal. Chem., 1992, **342**, 569
- /5/ Lichte, F.E., Anal. Chem., 1995, **67** (14), 2479
- /6/ Wang, S., Brown, R., Gray, D.J., Appl. Spectrosc., 1994, **48** (11), 1321
- /7/ Russo, R.E., Appl. Spectrosc., 1995, **49** (9), A14
- /8/ Chenery, S., Cook, J.M., J. Anal. Atom. Spectrom., 1993, **8**, 299
- /9/ Denoyer, E.R., Fredeen, K.J., Hager, J.W., Anal. Chem., 1991, **63** (8), 445
- /10/ Arrowsmith, P., Anal. Chem., 1987, **59**, 1437
- /11/ Jenner, G.A., Foley, S.F., Jackson, S.E., Green, T.H., Fryer, B.J., Longerich, H.P., Geochim. et Cosmochim. Acta 1993, **57** (23-24), 5099
- /12/ Evans, R.D., Outridge, P.M., Richner, P., J. Anal. Atom. Spectrom., 1994, **9** (9), 985
- /13/ Yasuhara, H., Okano, T., Matsumura, Y., Analyst, 1992, **117**, 395

-
- /14/ Liu, X.R., Horlick, G., Spectrochim. Acta B, 1995, **50** (4-7), 537
- /15/ Saprykin, A.I., Melchers, F.-G., Becker, J.S., Dietze, H.-J., Fresenius J. Anal. Chem., 1995, **353**, 570
- /16/ Panday, V.K., Becker, J.S., Dietze, H.-J., Fresenius J. Anal. Chem., 1995, **352**, 327
- /17/ Westheide, J., Becker, J.S., Dietze, H.-J., Broekaert, J.A.C., to be published
- /18/ Pang, H., Wiederin, D., Houk, R.S., Yeung, E.S., Anal. Chem., 1991, **63**, 390
- /19/ Becker, J.S., Seifert, G., Saprikin, A.I., Dietze, H.-J., J. Anal. Atom. Spectrom., in press
- /20/ Longerich, H.P., Günther, D., Jackson, S.E., Fresenius J. Anal. Chem., in press

MCs⁺-SIMS-Studies Concerning the Effect of Y-Surface Modification on the Oxidation Behaviour of Cr-Based ODS Alloys

W.J. Quadakkers, U. Breuer¹, A.K. Tyagi², A. Gil³, M.F. Stroosnijder⁴, J.S. Becker¹,
M. Hänsel

Forschungszentrum Jülich GmbH (KFA), Institute for Materials in Energy Systems (IWE),
P.O.Box.1913, 52425-Jülich/Germany, KFA, Central Chemistry Department (ZCH)¹,
IGCAR, Kalpakkam/India², University of Mining and Metallurgy, Krakow/Poland³, Joint
Research Centre, Ispra/Italy⁴.

Abstract

The oxidation behaviour of the ODS alloy Cr5Fe1Y₂O₃ prepared by two different manufacturing techniques was studied in Air and Ar/H₂/H₂O at 1000°C. TEM studies of alloy microstructure after oxidation revealed that the oxidation rate of the Cr-based ODS material depends on the yttria content, but even more on its a distribution. Transport of Y from the alloy to the scale occurs trough dispersions which become embedded in the inward growing scale and/or by transport of Y along structural defects in the alloy. Because of the low rate of Y-incorporation in the scale, the alloys exhibit high initial oxidation rates. Enrichment of the alloy surface by Y implantation markedly improved especially the early stages of the oxidation process. SNMS studies revealed, that this accompanied by a change from mainly outward to inward oxide scale growth.

1. Introduction

Solid Oxide Fuel Cells (SOFC's) allow the direct conversion of chemical into electrical energy. In planar cell designs a large number of single cell elements (typical size 10 cm x 10 cm) is arranged between large bipolar plates (interconnects) /1/. The bipolar plate acts as electrical connection between the succeeding electroactive layers of the single cells and is the mechanical support for the thin YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) electrolyte. It also offers the gas proof separation of the fuel (e.g. methane or hydrogen) and the oxidant (air). A number of high

temperature alloys have been considered as interconnect material. One major property the metallic materials must possess is suitable long time corrosion resistance in the service environments. Because of this requirement in combination with a low thermal expansion coefficient, mechanically alloyed Cr-based Oxide Dispersion Strengthened (ODS) alloys seem to be very promising materials for bipolar plates in SOFC's /2/. Especially alloy Cr5Fe1Y₂O₃ (additions in wt. %) possesses good hot tensile properties and excellent creep strength as well as a thermal expansion coefficient, which is similar to that of YSZ. Additionally, the presence of the yttria dispersoids in the alloy leads to improved oxidation resistance at high temperatures /3/. The chromia scale formed on Cr5FeY₂O₃ possesses good protective properties both in the fuel and in the oxidant environment /4/. Previous studies have indicated, that the oxidation properties of this alloy not only depends on the exact alloy composition (e.g. yttria content) but also on the used alloy manufacturing process /5,6/.

In this paper the results of oxidation studies in Ar/O₂ and Ar/H₂/H₂O of two batches of alloy Cr5Fe1Y₂O₃ are presented. The first alloy batch was prepared by the conventional mechanical alloying /2/ procedure (designated MA) including: mixing of alloy components, high energy milling in inert gas atmosphere, sintering in hydrogen and extrusion /2/. The manufacturing procedure of the second alloy (designated MIX) did not include the relatively costly milling process but only a simple pre-mixing of the powders. The aim of this study was to obtain a deeper understanding of the correlation between the oxidation behaviour and manufacturing process especially in respect to Y distribution in the bulk. Additionally it was investigated in how far the oxidation resistance of the alloys could be improved by Y surface enrichment, i.e. by Y implantation.

2. Experimental

Plate material of two versions of the ODS alloy Cr5Fe1Y₂O₃ was investigated. One material was manufactured by elemental mixing (Mix), one by mechanical alloying (MA). Rectangular specimens 20 x 10 x 1 mm in size were machined from the as-delivered plates, ground to 1200 grit (SiC) and subsequently polished to 1 mm surface finish. Oxidation studies were carried out in Ar/20%O₂ and in Ar/4%H₂/2%H₂O at temperatures between 950 and 1050°C using a

Setaram thermobalance. Post-exposure characterisation was carried out by optical metallography and SEM/EDX. Selected samples were oxidized in a two-stage oxidation process /7/ using $\text{Ar}/^{16}\text{O}_2$ in the first stage and $\text{Ar}/^{18}\text{O}_2$ in the second stage. Element and isotope depth profiles in the oxide scales were determined by MCs^+ -SIMS /8/. Selected samples were implanted with yttrium (1×10^{17} ions/ cm^2) prior to oxidation /9,10/.

3. Result and Discussion

3.1 Oxidation behaviour of the MA and MIX alloy

In Fig. 1a the TG-curves for the MA and MIX version of $\text{Cr5Fe1Y}_2\text{O}_3$ are compared with those of pure chromium. Excluding the early stage of oxidation, both materials with yttria dispersions oxidized much slower than pure chromium. The parabolic rate constants for both ODS alloys decrease with increasing oxidation time (Fig. 1b). This indicates that the protective properties of the chromia scales on the ODS alloy, gradually improve with increasing oxidation time. This process occurs significantly faster for the MA than for the MIX material. The fracture surfaces of the oxides confirm that the scale on the MA material is much thinner than that on the MIX one (Fig. 2). The scales on both materials consist of two layers: the outer, thicker one is porous whereas the inner sub-layer is thinner and dense. For both alloys the inner layers have good contact with the metallic substrate. It is supposed that the high mass gains observed in the beginning of oxidation on both materials is connected with the growth of the outer porous part of the scale, whereas the slower growth rate observed after longer times is connected with the formation of the dense inner oxide layer.

TEM studies of the metallic substrate showed that the size and number of the yttria particles in both materials significantly differ (Fig. 3). The average size and distance between the particles are much smaller in the MA alloy than in the MIX one (mark that the magnification in Fig. 3a is ten times higher than in Fig. 3b).

The low value of the oxidation rate (K_P in the order of $10^{-12} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$) observed for the MA material after longer times of oxidation, is similar to the lowest rates reported observed for reactive element containing chromia forming alloys /11/. It was claimed by several authors (see

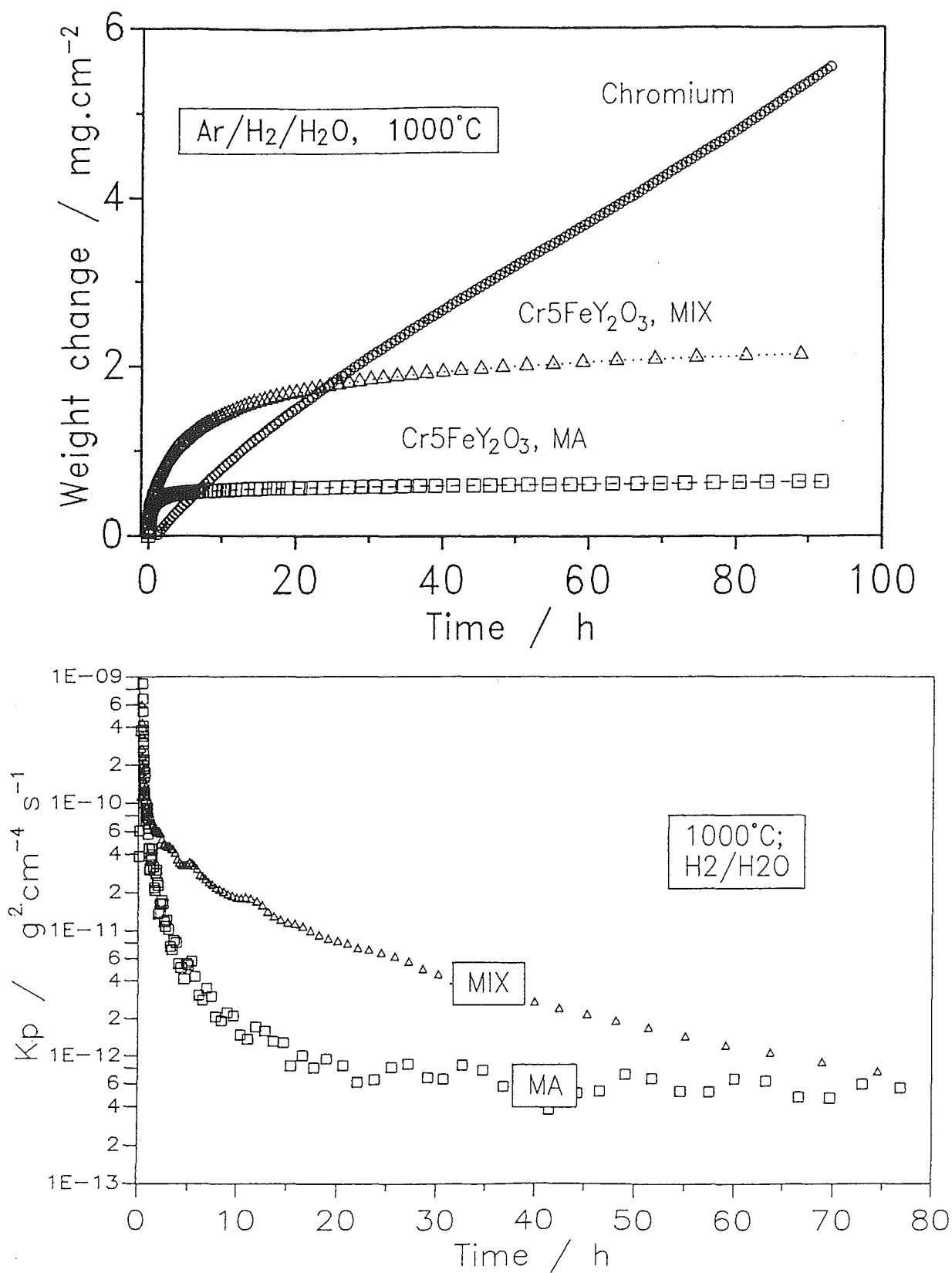


Fig. 1: a) Mass gain of Cr and Cr $5FeY_2O_3$ (MA and MIX) during oxidation at 1000°C in Ar-4% H_2 -2% H_2O , b) parabolic oxidation rates (Kp) as a function of time.

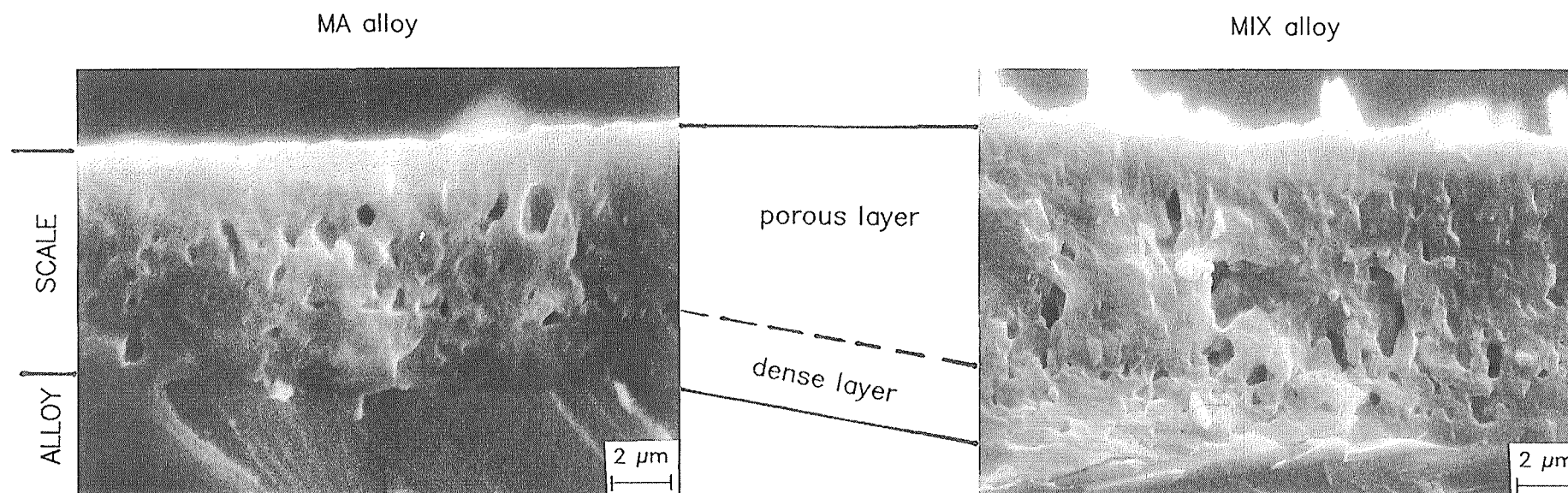


Fig. 2: Fracture surfaces of oxide scale on $\text{Cr5Fe1Y}_2\text{O}_3$ after 100h oxidation at 1000°C in $\text{Ar/H}_2/\text{H}_2\text{O}$

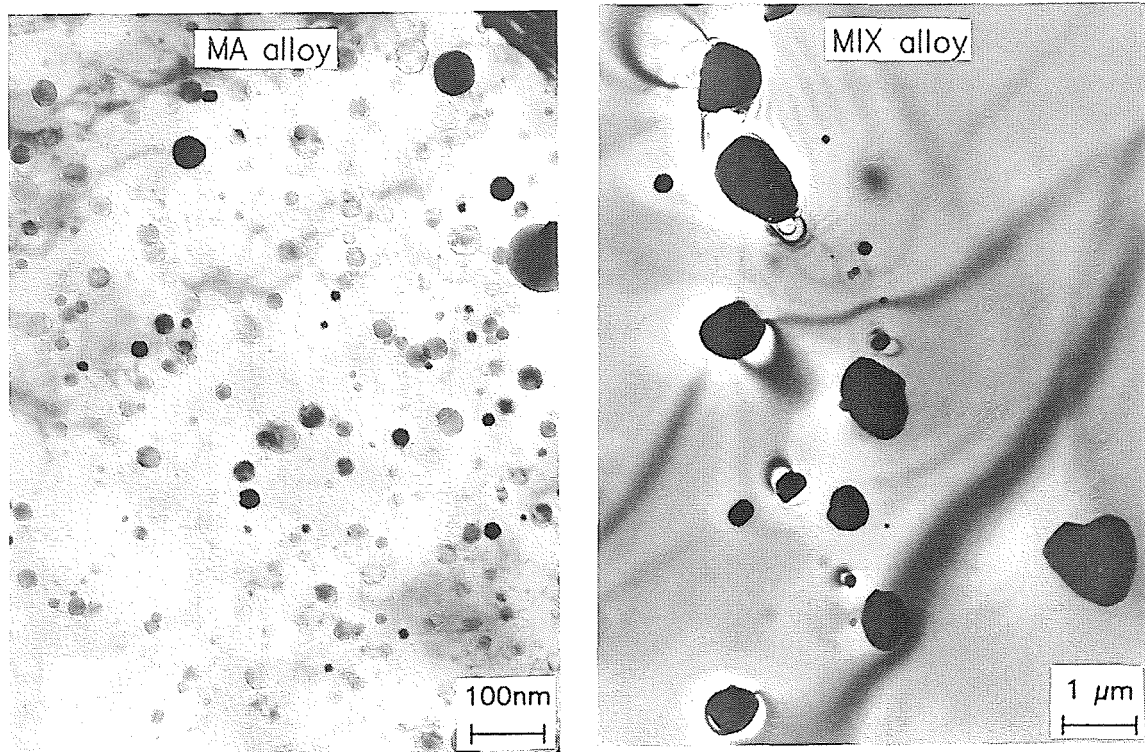


Fig. 3: Microstructure of $\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$ (MA and MIX alloy) after 100h oxidation at 1000°C in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$.

e.g. review in ref. /12/) that the slow rates are related to the segregation of reactive element atoms to the oxide grain boundaries which cause blocking of the transport of reagents, especially cations, through the scale. At sufficiently high concentrations of reactive element in the chromia scale, outward diffusion of cations is practically totally blocked and the scale grows only due to very slow inward transport of oxygen /13/. In this mechanism yttrium atoms rather than the yttria particles play the dominating role in the modification of the transport properties of the chromia scales.

The higher oxidation rates in the early stages of oxidation observed for the ODS materials which are higher than those of pure Cr (Fig. 1) might indicate, that yttria particles present on the surface act as nucleation sites for the formation of chromia grains and in this way accelerate the initial oxidation rate. However, it is also possible that the small amount of Fe in the ODS materials is responsible for this effect.

Assuming that the formation of the protective, inward growing, dense chromia sublayer is related to Y segregation on oxide grain boundaries, as described above /12/ the understanding of the oxidation behaviour of the studied ODS materials (MA and Mix) requires answers to the following questions: What is the source of atomic yttrium in the scale and what is the way of transport of yttrium from the alloy to the grain boundaries in the chromia scale?

Two possibilities are considered:

First, yttria particles can become embedded in the inwardly growing chromium oxide. The TEM observation of the scale-alloy interface in Fig. 4 indicates that yttria particles are „consumed“ by the inwardly growing chromia scale. Yttria particles included in the interior of the chromia grains, but especially those which are localized in the oxide grains boundaries, can segregate along the grains in the oxide thereby causing blocking of transport of reagents /12,14/.

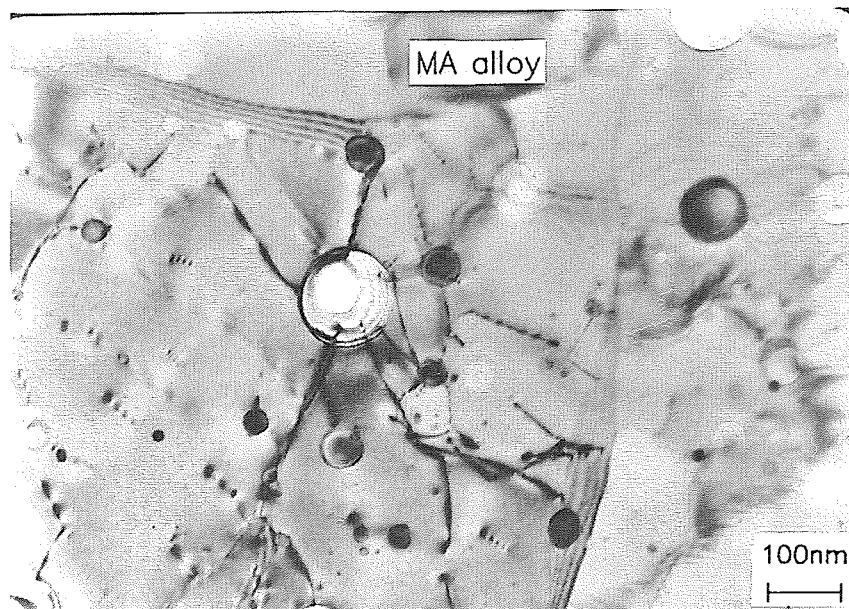


Fig. 4: Yttria particles in contact with dislocations in the MA alloy.

The second source of atomic, yttrium in the scale can be the metallic phase. Yttrium solubility in chromium is extremely low, however, segregation to one- or two-dimensional defects in the metallic phase can occur. The TEM studies indicate, that yttria particles which are placed on the alloy grain boundaries or placed in the interior of grains but having contact with dislocations, have often a void inside (Fig.5). It is supposed that the presence of these voids is

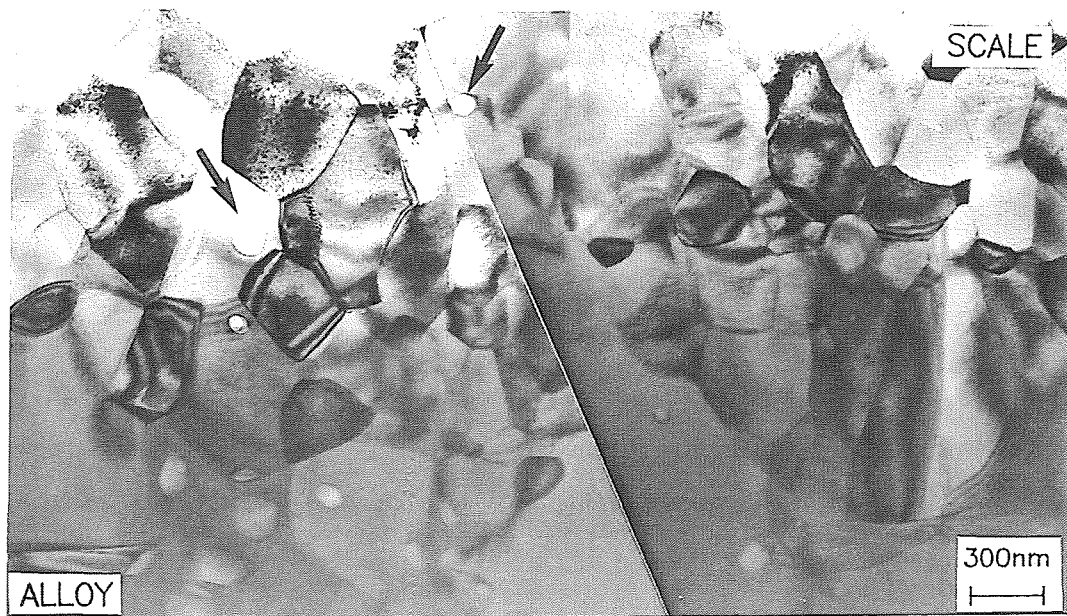


Fig. 5: Scale-alloy boundary (MA alloy) showing Y_2O_3 particles (arrows) included in the scale.

not artificial (e.g. connected with the thin foil preparation procedure) because this effect was not observed in other yttria particles. This result indicates, that yttria particles placed in the vicinity of one- or two-dimensional defects in the metallic phase are unstable and have the tendency to dissolve, eventually leading to dispersion coarsening as observed for other ODS Materials /15/. Assuming this mechanism of transport of yttrium in the alloy to occur, it would be easy to explain the observed difference in oxidation rate of the MA and the MIX material. With an increasing number of yttria particles as well as an increasing density of structural defects (dislocations and grain boundaries) in the metallic phase the amount of yttrium transported from the alloy to the scale is expected to be increased and the time required for the formation of the protective inner chromia layer is shortened.

Whether the source of metallic yttrium transported into the scale are the yttria particles „consumed“ by the inward growing chromia scale or the diffusion processes along structural defects in the alloy is presently not known. However, in both proposed mechanisms, a higher density of small yttria particles in the alloy would be expected to enhance the transition from the initial fast to the later slow oxidation rate. This explains why not only the amount of yttria addition but even to a larger extend the yttria distribution determines the oxidation properties of Cr-based ODS materials.

3.2 Transport Properties of the Chromia Scales

Fig. 6 shows MCs⁺-SIMS-element profiles in the oxide scale of a chromium based ODS alloy (MA) after two-stage oxidation in Ar-¹⁶O₂/Ar-¹⁸O₂ at 1000°C for 2,5/20 hours. The ¹⁸O appears to be mainly concentrated in the outer part of the oxide whereas only a small amount is found in the bulk scale. A similar result was found for the mixed material, whereby the outward growth appeared to be even more pronounced (Fig. 7). The results differ from those observed for NiCr-based ODS alloys in which it was observed, that the scales mainly grow by oxygen inward diffusion via rapid diffusion paths /13/. The results indicate, that the incorporation of Y in the scale, which is claimed to be responsible for the beneficial effect of the yttria dispersion /12/, occurs slower in the mixed material than in the MA material (Fig. 8). Only after longer times, both Cr-ODS alloys show the extremely small growth rates known for chromia layers with optimum protective properties /11/.

From these results it can be derived, that the differences in oxidation behaviour of the MA and MIX Cr-based ODS alloys and the NiCr-based ODS alloys are mainly connected with the early stages of oxidation and are caused by the different rates of Y-incorporation in the scale. A decrease of the growth rates of the transient oxides on the Cr-ODS alloys, which would be of great importance for SOFC application, would therefore require larger amounts of Y to be incorporated in the scale in the early stages of oxidation. This could be achieved by an Y-surface enrichment of the alloy surface prior to oxidation.

3.3 Effect of Y Implantation on the Transient Oxidation

Fig. 10a compares the isothermal oxidation of the as received Cr-ODS alloy (MA) with that of a sample which was implanted with Y (1×10^{17} ions/cm²) prior to oxidation. Clearly, the overall weight change of the implanted sample is much smaller than that of the base material. Fig. 9b, however, illustrates, that the difference in oxidation rate of implanted and as-received material is mainly restricted to the early stages of oxidation. After longer times, the K_p-values (K_p defined as $Dm^2 = k_p \cdot t$) are very similar for both materials.

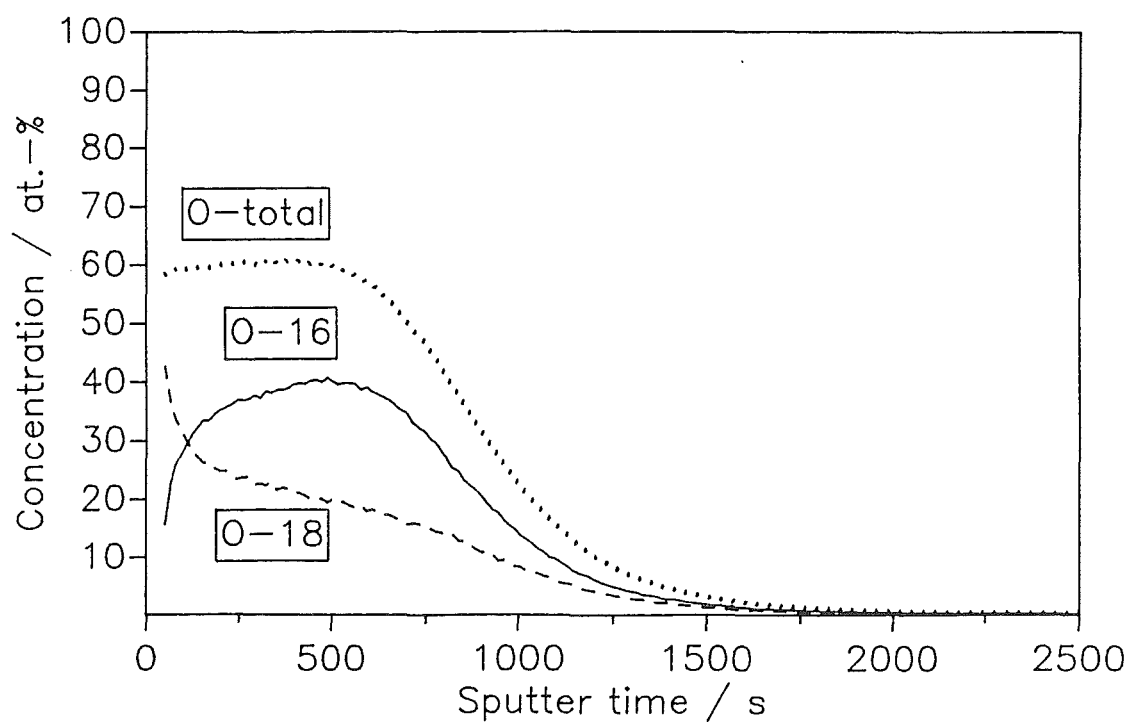
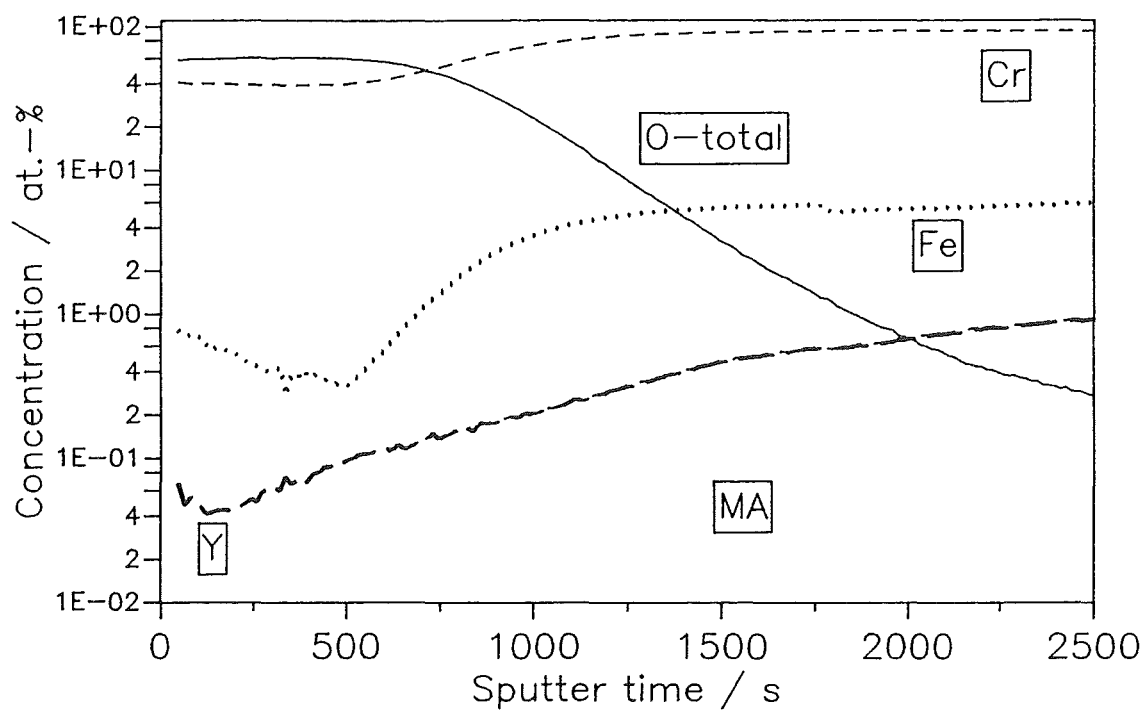


Fig. 6: MCs⁺-depth profiles of Cr₅FeY₂O₃ (MA) after two-stage oxidation in Ar-¹⁶O₂/Ar-¹⁸O₂ at 1000°C for 2,5/20 hours.

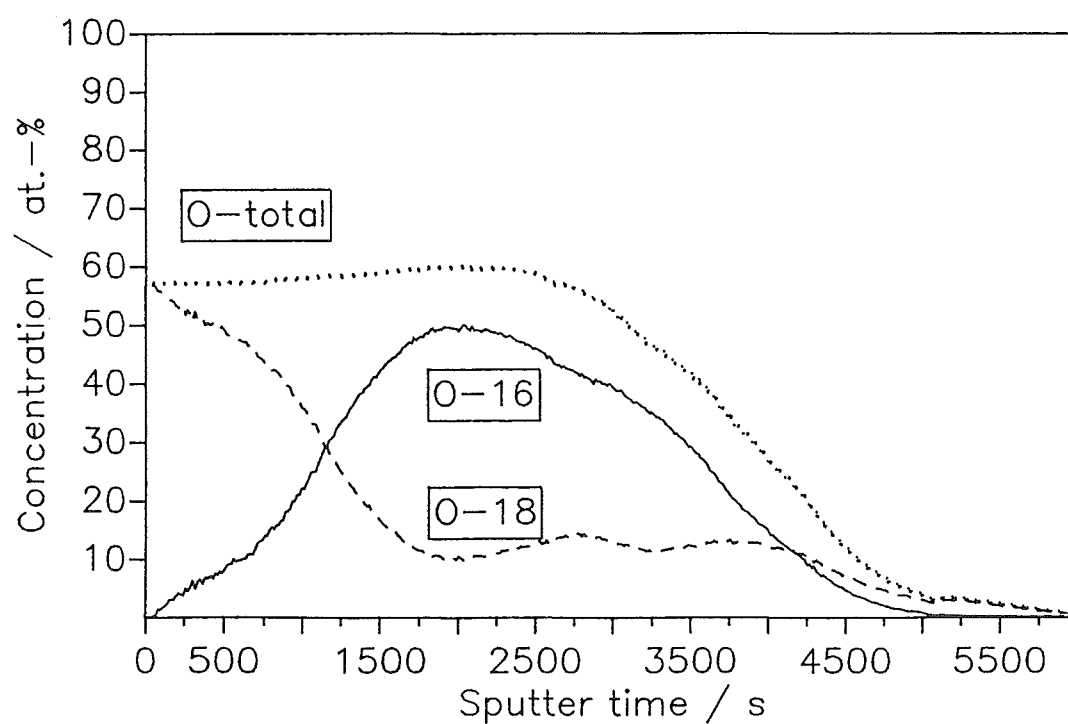
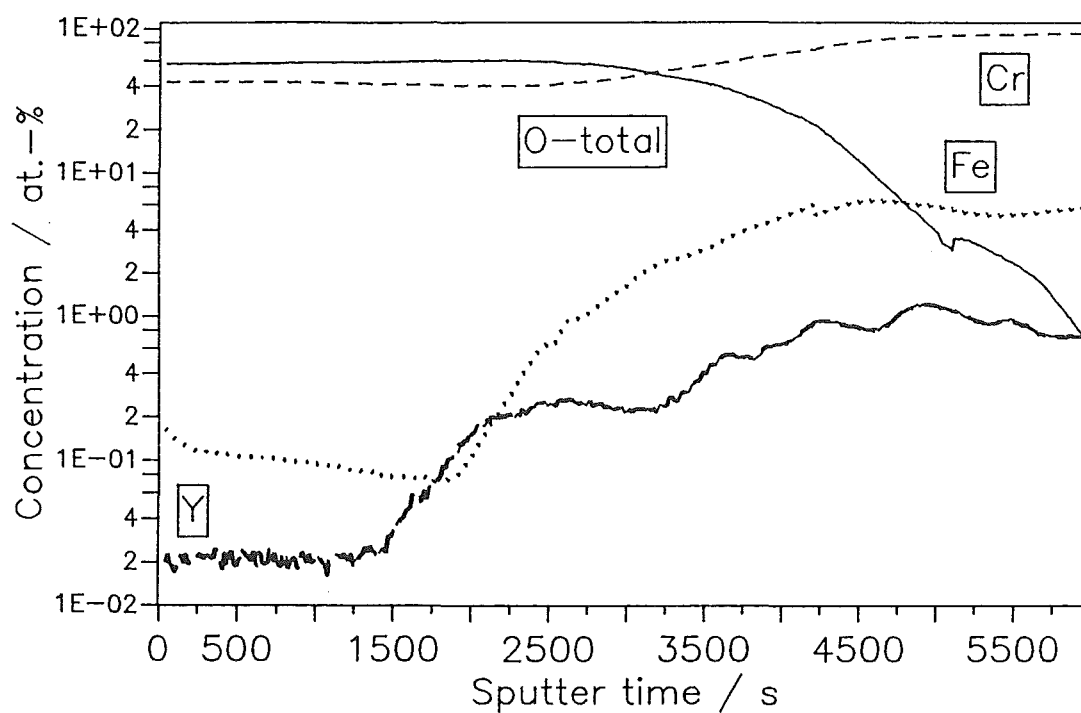


Fig. 7: MCs⁺-depth profiles of Cr₅FeY₂O₃ (Mix) after two-stage oxidation in Ar-¹⁶O₂/Ar-¹⁸O₂ at 1000°C for 2,5/20 hours.

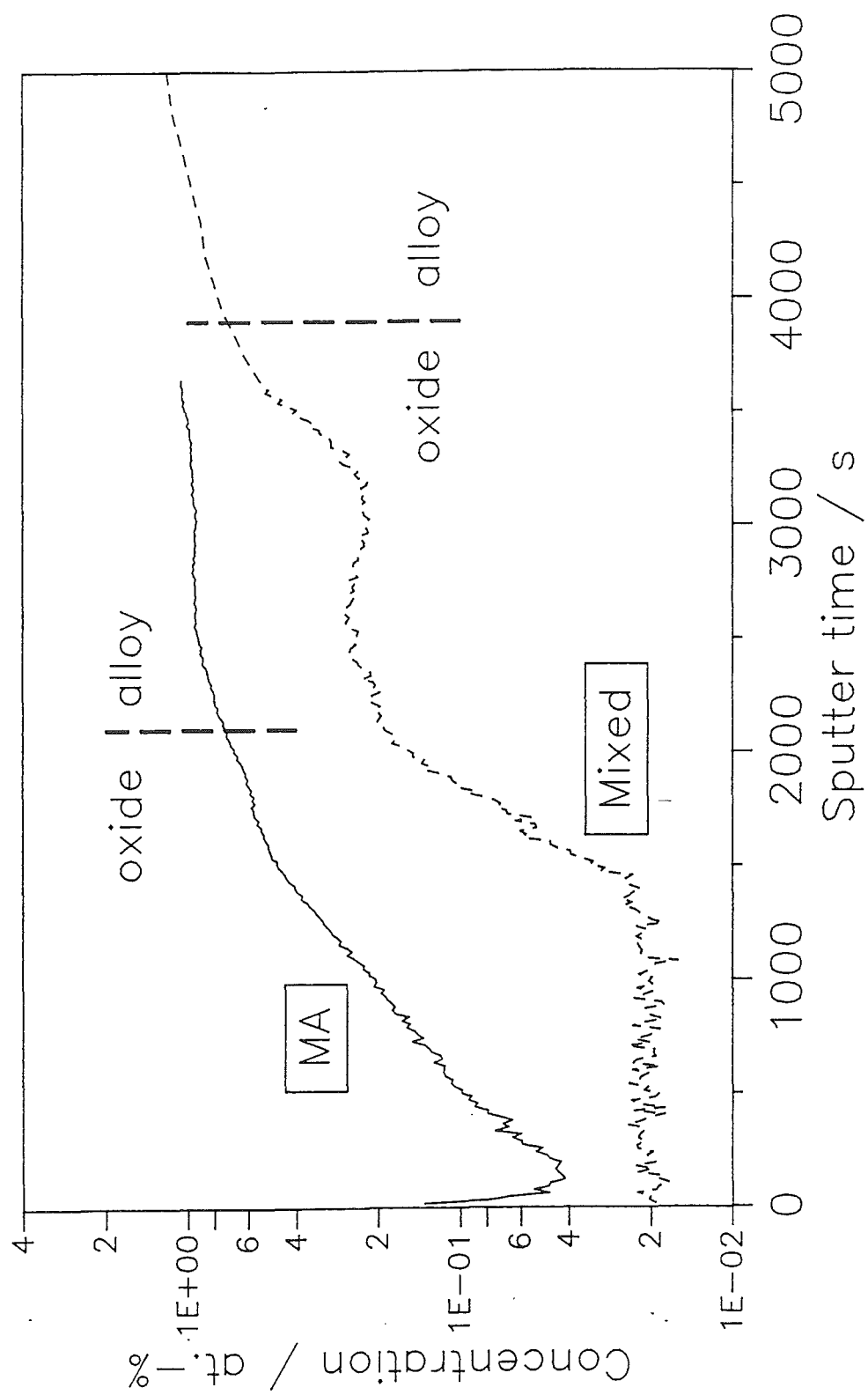


Fig. 8: Y-distributions (MCs+-SIMS) in MA and Mix material after 22,5 hours oxidation at 1000°C in Ar/O₂.

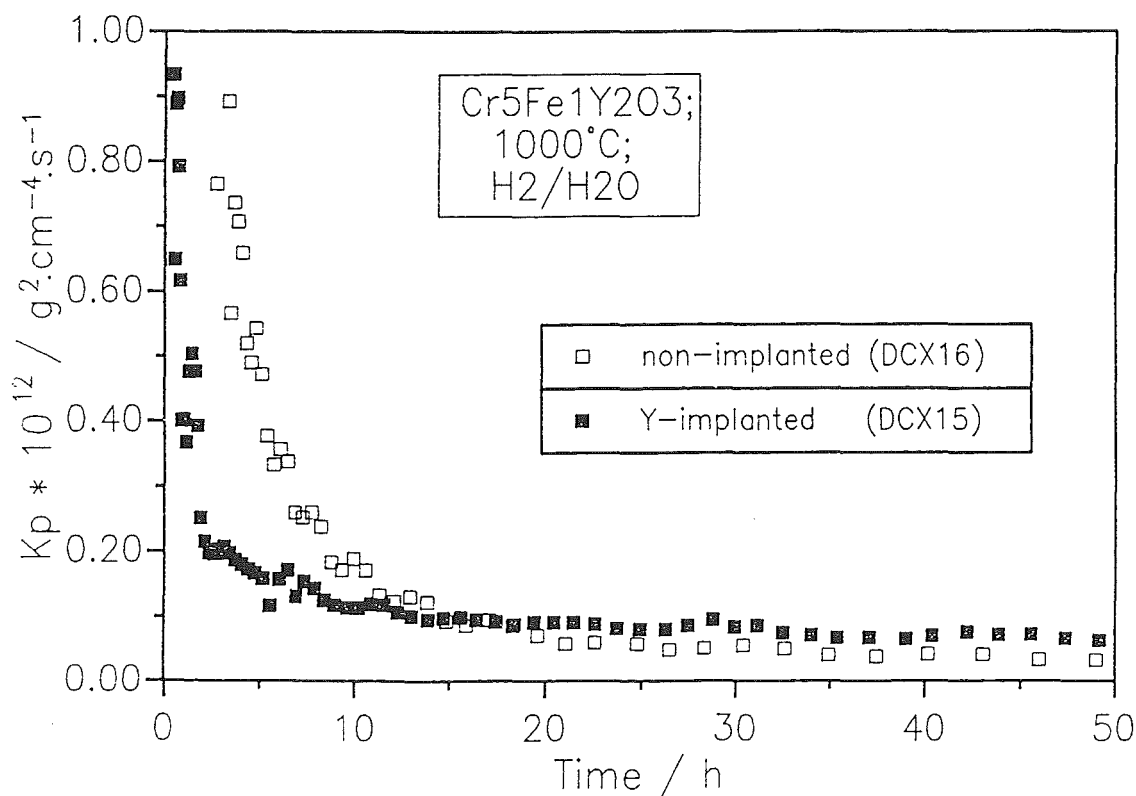
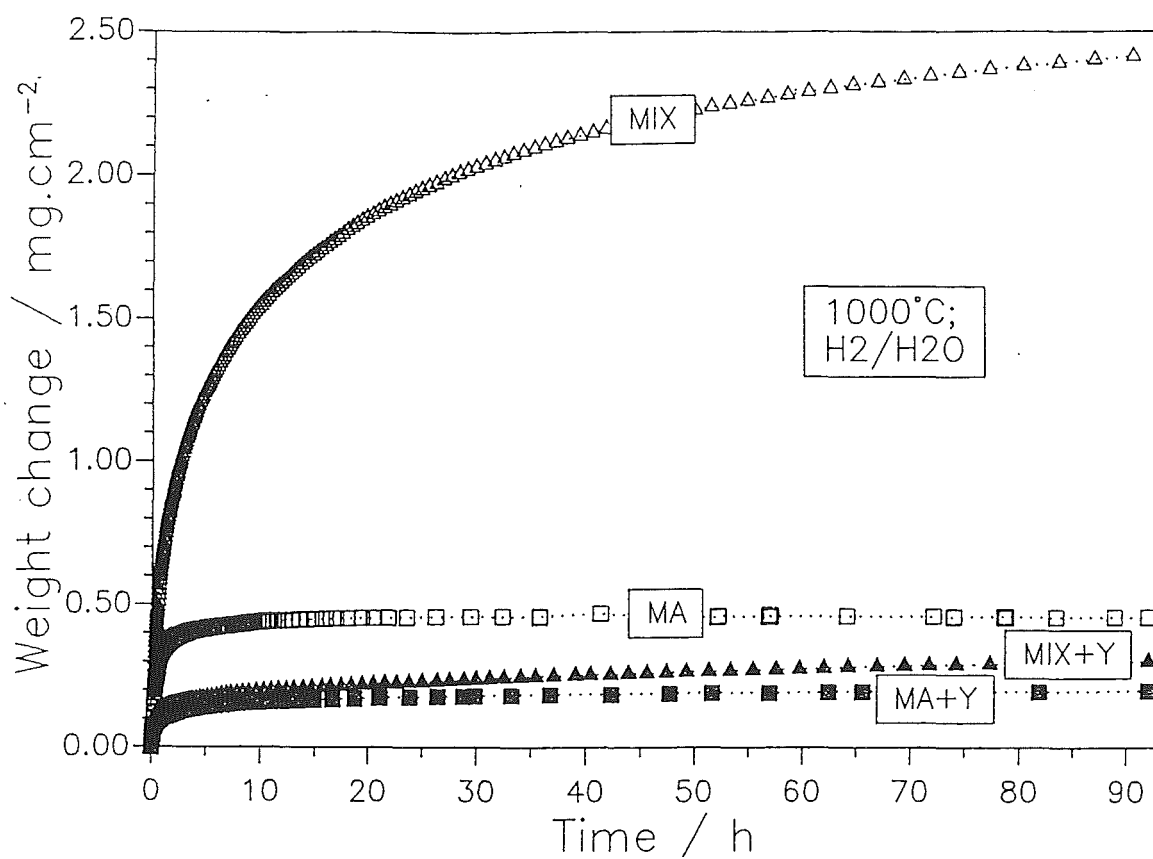


Fig. 9: a) TG-analyses of MA material with and without implantation during oxidation at 1000°C in Ar/H₂/H₂O
b) Corresponding K_p-value as function of time.

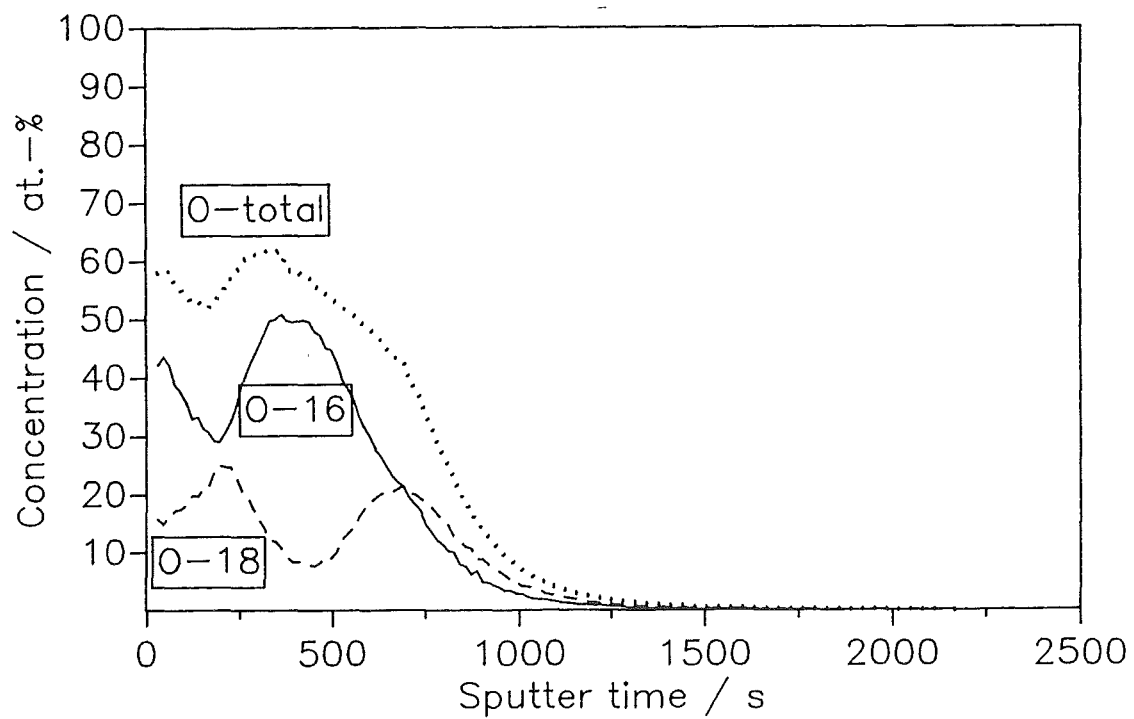
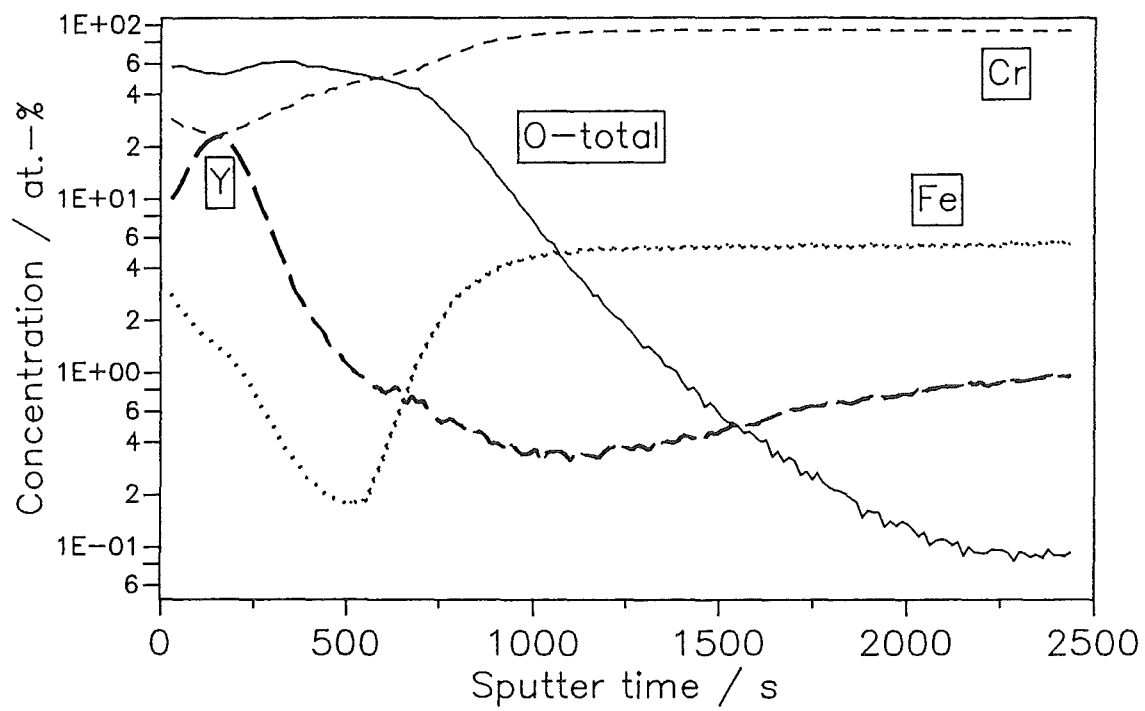


Fig. 10: As Figure 7, however for Y-implanted material

Fig. 10 shows SIMS depth profiles after two-stage oxidation of the implanted material in $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ at 1000°C. The ^{18}O profile completely differs from that in the oxide scale on the non-implanted material (Fig. 6). Practically no ^{18}O is found at the oxide surface. The ^{18}O profile shows two maxima: one is observed at the place where Y is enriched, the other near the scale/metal interface. Whereas the ^{18}O correlated with the Y is probably related to oxidation of the implanted Y (e.g. due to formation of Y_2O_3 or YCrO_3), the enrichment at the scale/alloy interface is a clear indication of inward oxygen transport via rapid diffusion paths, as observed in previously studied for NiCr-based ODS alloys [13].

4. Summary and Conclusions

The oxidation behaviour of Cr-based yttria dispersion strengthened alloys strongly depends on the size and distribution of the yttria dispersion. The differences in behaviour of materials with different dispersion distributions mainly occur in the early stages of oxidation. In materials with a coarse yttria distribution (as e.g. in the Mix material) the slow incorporation of yttrium in the chromia scale leads to high initial scale growth rates. A finer yttria distribution (as e.g. in the MA material) leads to a suppression of the high growth rates in the early stages of oxidation. However even in this last mentioned case the oxide scales do not show, a scale growth mechanism dominated exclusively by inward oxygen transport as observed e.g. in case of NiCr-based ODS alloys [13].

For the MA as well as the mixed material yttrium enrichment of the alloy surface by Y-implantation prior to oxidation leads to a suppression of the rapid initial oxidation. The scales formed on the implanted alloys appear to grow by near exclusive inward oxygen transport, as known from NiCr-based ODS alloys. It is proposed that this change in transport mechanism is responsible for the decrease in growth rate of the transient oxide.

References

- /1/ W. Wersing, E. Ivers-Tiffee, M. Schiessl, H. Greiner, Proc. Symp. Solid Oxide Fuel Cells, Nagoya, Japan, 13-14 Nov, 1989, Science House Co, Tokyo, p.33
- /2/ H.P. Martinz, W. Köck, Industrie **46** (1993) 26
- /3/ J. Stringer, D.P. Whittle, Phil. Trans. R. Soc. London, **A295** (1980) 309
- /4/ W.J. Quadakkers, H. Greiner, W. Köck, Proc. First European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 3-7 October 1994, Lucerne/Switzerland, p.525
- /5/ W.J. Quadakkers, H. Greiner, W. Köck, H.P. Buchkremer, K. Hilpert, D. Stöver, Proc. second Europ. SOFC Forum, 6-10 May 1996, Oslo, Norway, Ed. U. Bossel, p. 297
- /6/ A. Gil, H.J. Penkalla, M. Hänsel, W. Köck, W.J. Quadakkers, Proc. IX. Conf. Electron Microscopy of Solids, 6-9 May 1996, Krakow/Poland, p. 441
- /7/ W.J. Quadakkers, A. Elschner, W. Speier, H. Nickel, Applied Surface Science, **52** (1991) 271
- /8/ J.-P. Pfeifer, H. Holzbrecher, W.J. Quadakkers, W. Speier, 7. Arbeitstagung Oberflächenanalytik, 22-25 June 1992, Proceedings in Fresenius Journal for Analytical Chemistry, **346** (1993) 186
- /9/ A. Gil, S. Mrowec, Proc. of the 2nd Workshop of German and Polish Research on "High Temperature Corrosion", 2-4 December 1987, Jülich/Germany, p. 49
- /10/ H. Jennett, J.D. Sunderkötter, M.F. Stroosnijder, 9. Arbeitstagung Oberflächenanalytik, 24-27 June 1996, Proceedings in Fresenius Journal for Analytical Chemistry
- /11/ P. Kofstad, High Temperature Corrosion
- /12/ B. Pint, Oxidation of Metals, **45** (1/2) (1996), 1
- /13/ W.J. Quadakkers, H. Holzbrecher, K.G. Briefs, H. Beske, Oxidation of Metals, **32**, (1/2) (1989), 67
- /14/ K. Przybylski, A.J. Garratt-Reed, B.A. Pint, E.P. Katz, G.J. Yurek, J. Electrochem. Society **134** (1087) 3207
- /15/ A. Czyrska-Filemonowicz, D. Clemens, W.J. Quadakkers, Journal of Materials Processing Technology, **53** (1995) 93

Tiefenprofilanalytik an a-Si-Solarzellen mittels SNMS und SIMS

M. Gastel¹, U. Breuer¹, H. Holzbrecher¹, J.S. Becker¹, H.-J. Dietze¹ und H. Wagner²

¹Zentralabteilung für Chemische Analysen, ²Institut für Schicht- und Ionentechnik,
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich

Zusammenfassung

Solarzellen auf der Basis von amorphem Silizium bestehen aus einer Schichtstruktur dünner halbleitender und metallischer Schichten mit Schichtdicken zwischen 5 und 500 nm. Die SIMS und die SNMS werden zur Analyse solcher Schichtsysteme eingesetzt. Die Quantifizierung der Tiefenprofile erfordert die Kenntnis der relativen Empfindlichkeitsfaktoren, die experimentell oder durch Modellrechnungen bestimmt werden können. Als Beispiele für die Anwendung der Analysenmethoden auf solarzellenspezifische Fragestellungen werden Untersuchungen an verschiedenen Grenzflächen (Vorderseitenkontakt/p-Schicht, ZnO/SnO₂ in beschichteten Vorderseitenkontakten, n-Schicht/i-Schicht) dargestellt und diskutiert.

1. Einleitung

Regenerative Energiequellen spielen in der Diskussion um die zukünftige Energieversorgung eine wichtige Rolle. Die Umwandlung des auf die Erde fallenden Sonnenlichts in elektrischen Strom mittels Solarzellen (Photovoltaik) hat prinzipiell das Potential, einen wesentlichen Beitrag zur Weltenergieversorgung zu leisten.

Silizium ist als Basismaterial für Solarzellen wegen seiner nahezu unbegrenzten Verfügbarkeit und seiner Umweltverträglichkeit besonders attraktiv. Ein großer Teil der Solarzellen wird heute aus kristallinem Silizium (c-Si) hergestellt. Demgegenüber bietet amorphes Silizium (a-Si) Einsparpotentiale bei den Materialkosten, den Herstellungskosten und den flächenbezogenen Kosten, da a-Si-Solarzellen auf eine Vielzahl verschiedener Substrate (z. B. Fensterscheiben, Dachziegel) aufgebracht werden können. Diesen Vorteilen stehen im Vergleich zu c-Si-Solarzellen geringere Wirkungsgrade sowie eine mangelhafte Langzeitstabilität gegenüber. Ein Ziel der aktuellen Forschung an a-Si-Solarzellen ist die Verbesserung dieser beiden Punkte.

Die elektrooptischen Eigenschaften von a-Si-Solarzellen werden maßgeblich durch die Schichtenfolge sowie durch die Zusammensetzung der 5-500 nm dicken Einzelschichten und

die Elementverteilungen an den Grenzflächen beeinflusst. Daher ist eine möglichst gute Charakterisierung des Schichtsystems wünschenswert. Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) sowie die Massenspektrometrie zerstäubter Neutralteilchen (SNMS) sind hierzu aufgrund eines Tiefenauflösungsvermögens von wenigen nm geeignet. In dieser Arbeit werden beide Methoden zur Lösung spezieller Analysenprobleme, wie sie an a-Si-Solarzellen auftreten, eingesetzt. Die SIMS-Messungen wurden an einer CAMECA-Ionenmikrosonde 4f (Sektorfeld-Massenspektrometer mit hoher Massenauflösung), die SNMS-Messungen an einem FISIONS SIMSLAB (Quadrupol-Massenspektrometer, Elektronenstoß-Nachionisierung) durchgeführt.

2. Aufbau und Funktionsweise von a-Si-Solarzellen

Das Schichtsystem einer einfachen a-Si-Solarzelle besteht aus folgenden Schichten:

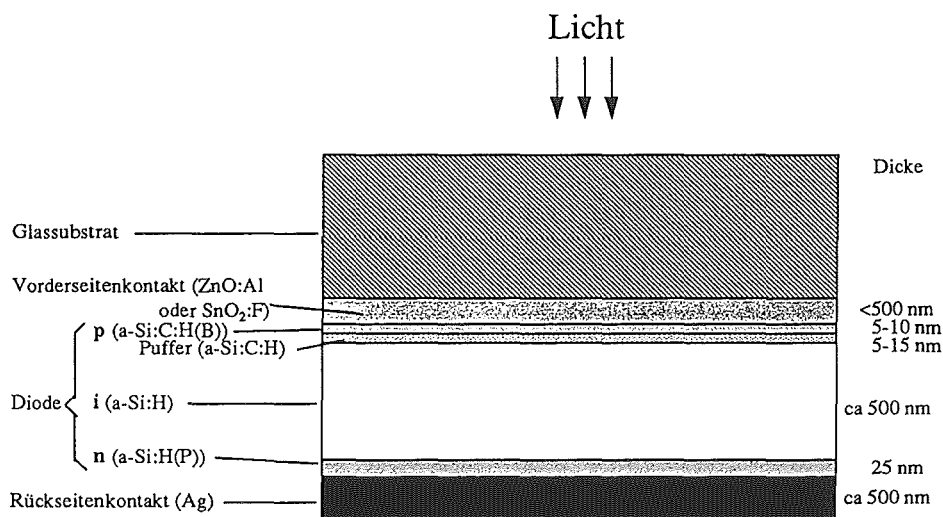


Abb. 1: Schichtsystem einer a-Si-Einfachzelle

Das Sonnenlicht wird im wesentlichen in der *i-Schicht* aus undotiertem a-Si:H (i steht für intrinsische Leitfähigkeit) absorbiert. Die durch den Photoeffekt generierten Elektron/Loch-Paare werden durch ein elektrisches Feld getrennt, welches durch zwei dotierte Schichten (p- und n-Schicht) auf jeder Seite der i-Schicht erzeugt wird: Die Bor-dotierte *p-Schicht* ist etwa 5-15 nm dick. Diese Schicht wird aus a-Si:C:H gefertigt, welches eine geringere Absorption als a-Si:H aufweist. Die Phosphor-dotierte *n-Schicht* auf der lichtabgewandten Seite der i-Schicht ist etwa 25 nm dick und besteht aus a-Si:H. Der Einbau einer undotierten, etwa 5-15 nm dicken *Pufferschicht* aus a-Si:C:H zwischen i-Schicht und p-Schicht verbessert die elektro-optischen Eigenschaften der Zelle.

Die Nutzung des erzeugten Stroms erfordert ferner elektrische Kontakte auf beiden Seiten der pin-Diode: Der *Rückseitenkontakt* ist eine metallische Schicht, z. B. aus Aluminium oder Silber. Der *Vorderseitenkontakt* muß ausreichende Leitfähigkeit mit hoher Transparenz verbinden. Dünne Schichten transparenter leitfähiger Metalloxide (TCO = transparent conducting oxide), z. B. dotiertes ZnO oder SnO₂, sind hierfür geeignet.

Zur Präparation der Solarzellen wird zunächst die TCO-Vorderseitenkontaktschicht durch Sputterdeposition auf das Glassubstrat aufgebracht. Die amorphen Si-Schichten werden darauf durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD = plasma enhanced chemical vapour deposition) abgeschieden. Der metallische Rückseitenkontakt kann durch Aufdampfen oder durch Siebdruck aufgebracht werden.

3. Experimentelles

Die SNMS-Messungen wurden an einem FIONS SIMSLAB (Quadrupol-Massenspektrometer, Nachionisierung durch Elektronenstrahl, Elektronenenergie 40 eV) durchgeführt. Als Primärionenquelle kam ein Duoplasmatron zum Einsatz, welches mit einem Sauerstoff / Argon-Gemisch betrieben wurde. Es wurden Primärionenenergien zwischen 5 und 6 keV verwendet. Die SIMS-Messungen wurden zum Teil ebenfalls am FIONS SIMSLAB unter vergleichbaren Bedingungen wie die SNMS-Messungen durchgeführt. Die SIMS-Messungen mit Nachweis negativer Sekundärionen wurden an einer CAMECA Ionenmikrosonde 4f durchgeführt. Hierbei kam eine Cs⁺-Ionenquelle (Primärionenenergie: 14,5 keV) zum Einsatz.

4. Untersuchungen zur Quantifizierung

Die Umrechnung der mittels SIMS oder SNMS gemessenen Intensitäts-Zeit-Profile in Konzentrations-Tiefenprofile erfordert die Kenntnis der relativen Elementempfindlichkeitsfaktoren. Deren Bestimmung ist also einerseits aus praktischen Gründen notwendig, andererseits enthalten sie Informationen über die zugrundeliegenden Zerstäubungs- und Ionisierungsmechanismen und sind daher auch von grundlegendem Interesse.

Relative Empfindlichkeitsfaktoren können aus Messungen an Standardreferenzmaterialien mit bekannter Zusammensetzung über die Gleichung

$$\frac{RSF_x}{RSF_y} = \frac{I(X)/c(X)}{I(Y)/c(Y)} \quad (1)$$

bestimmt werden, wobei der Empfindlichkeitsfaktor für ein Referenzelement (hier Si) zu 1 gesetzt wird.

Als Standardproben sind sowohl homogene Bulkstandards als auch Implantationsstandards geeignet. Für diese Arbeit wurden Implantationsstandards hergestellt: Etwa 500 nm dicke a-Si:H-, a-Si:C:H- und ZnO-Schichten wurden auf Si-Wafern abgeschieden und in diese Schichten wurden die als Dotierstoffe bzw. Verunreinigungen zu erwartenden Elemente durch Ionenbeschuß implantiert.

Für die Bestimmung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren nach Gleichung (1) wurden als gemessene Intensitäten die Summen über das gesamte Implantations-Tiefenprofil - nach Subtraktion des Untergrunds - eingesetzt. Für c_x wurden über das Kratervolumen gemittelte Konzentrationen eingesetzt, die aus der Implantationsdosis und der Kratertiefe berechnet wurden. Die Kratertiefen wurden mit einem DEKTAK Profilometer gemessen.

In Tab. 1 sind Empfindlichkeitsfaktoren für die SIMS und die SNMS zusammengefaßt, die durch Messungen an den Implantationsstandards bestimmt wurden. Alle Messungen wurden am FIONS SIMSLAB durchgeführt. Als Primärionen wurden Ar^+ -Ionen mit einer Energie von 5 keV benutzt. Die Primärionenstromdichte betrug etwa $1,3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

Tab. 1: Experimentell bestimmte relative Elementempfindlichkeitsfaktoren

Element	Matrix	RSF SNMS	RSF SIMS
H	c-Si	0,0039	0,43
B	a-Si:H	0,30	0,12
	a-Si:C:H	0,63	0,34
	ZnO	1,02	5,3
C	a-Si:H	0,28	0,11
F	a-Si:H	0,012	3,3
	a-Si:C:H	0,015	2,9
Al	a-Si:H	1,9	256
	a-Si:C:H	1,1	143
	ZnO	4,8	130
Si		def: 1	def: 1
P	a-Si:H	0,53	(nicht auswertbar)

Der Vergleich zwischen der SIMS und der SNMS zeigt, daß die Empfindlichkeitsfaktoren für die SIMS insgesamt weiter auseinanderliegen als für die SNMS. Aber auch für die SNMS variieren die Empfindlichkeitsfaktoren für die in a-Si-Solarzellen wichtigen Elemente um mehr als zwei Größenordnungen. Quantitative Aussagen sind also nur unter Berücksichtigung der

relativen Empfindlichkeitsfaktoren möglich. Diese Situation ist für die SNMS untypisch: Die relativen Empfindlichkeitsfaktoren liegen für die meisten Elemente näher zusammen /1/.

Da oft geeignete Standardproben für die Bestimmung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren nicht zur Verfügung stehen, ist es wünschenswert, in diesen Fällen auf berechnete Empfindlichkeitsfaktoren zurückgreifen zu können. Darüber hinaus kann ein Vergleich zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten zur Klärung der Frage beitragen, welche Effekte einen wesentlichen Einfluß auf die relativen Empfindlichkeitsfaktoren haben.

Eine Berechnung der Empfindlichkeitsfaktoren für die SIMS ist wegen der engen Kopplung zwischen Zerstäubung und Ionisierung schwierig. Physikalisch einfacher ist die Situation für die SNMS: Zerstäubung und Nachionisierung können getrennt betrachtet werden. Über die Zerstäubung können sinnvolle Annahmen gemacht werden, und der Ionisierungsprozeß (Elektronenstoßionisation) ist gut bekannt.

Empfindlichkeitsfaktoren für die SNMS mit Nachionisierung im Plasma sind bereits berechnet worden /2,3/. Im folgenden werden Ergebnisse einer ähnlichen Rechnung für die SNMS mit Nachionisierung durch Elektronenstrahl durchgeführt (siehe auch /4/):

Folgende Annahmen liegen der Rechnung zugrunde:

- Der Fluß der zerstäubten Neutralteilchen repräsentiert die Probenzusammensetzung, d. h. ein Zerstäubungsgleichgewicht hat sich eingestellt.
- Die Winkelverteilung der zerstäubten Neutralteilchen ist für alle Elemente gleich.
- Die Transmission des Spektrometers und die Detektionswahrscheinlichkeit der nachionisierten Teilchen sind massenunabhängig.

Unter diesen Voraussetzungen können die relativen Empfindlichkeitsfaktoren berechnet werden (siehe /5/). Nimmt man eine für alle Elemente einheitliche Energieverteilung an, so erhält man

$$RSF_X = \frac{Q_X \sqrt{m_X}}{Q_{Si} \sqrt{m_{Si}}} \quad (2)$$

Dabei sind m_X bzw. m_{Si} die atomaren Massen des betrachteten Elements X bzw. von Silizium und Q_X bzw. Q_{Si} die Wirkungsquerschnitte für die Elektronenstoßionisation.

Die Annahme einer einheitlichen Energieverteilung für alle Elemente stellt nur eine grobe Näherung dar. Wie Oechsner experimentell für einige Metalle nachwies /7/, ist die Energie-

verteilung der Neutralteilchen in guter Näherung eine Thompson-Verteilung /8/, d. h. eine Verteilung der Form

$$\frac{dN_x^0(E)}{dE} \sim \frac{E}{(E + E_x^b)^3} \quad (3)$$

wobei E_x^b die Oberflächenbindungsenergie eines Atoms von X im Festkörper ist. Mit dieser Energieverteilung erhält man in (2) einen zusätzlichen Korrekturfaktor.

Da in der Literatur nur wenige experimentelle Werte für die Wirkungsquerschnitte für Elektronenstoßionisation zu finden sind, wurde eine semiempirische Approximationsformel nach Lotz /6,7/ benutzt.

In Abb. 2 sind die Quotienten zwischen berechneten und experimentell bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren (für Proben mit a-Si:H- bzw. Si-Matrix) für die in Solarzellen relevanten sowie einige weitere Elemente aufgetragen.

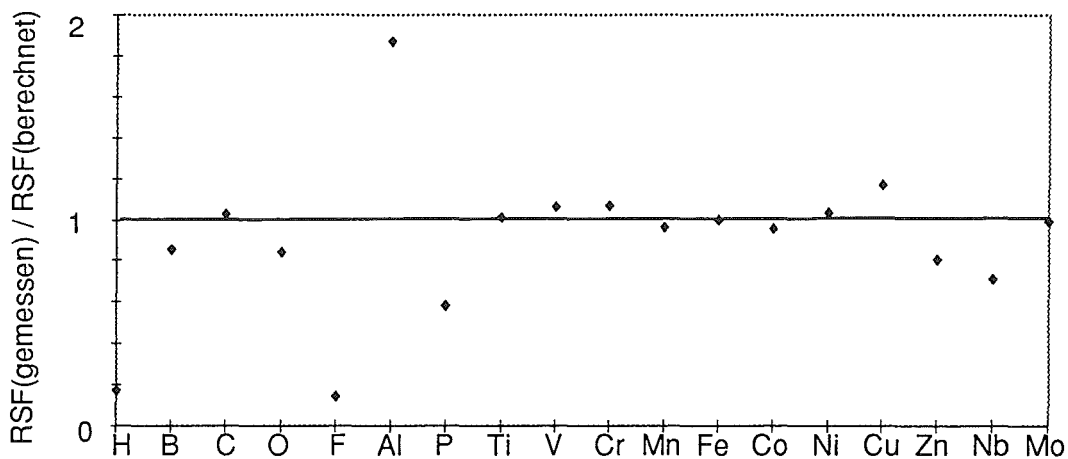


Abb. 2: Quotienten aus experimentell bestimmten und berechneten relativen Empfindlichkeitsfaktoren für die SNMS

Experimentell bestimmter und berechneter Wert stimmen für die meisten Elemente gut überein, d. h. man erhält in der hier gewählten Darstellung Werte nahe 1 für die Quotienten.

Mögliche Fehlerquellen für die experimentell ermittelten Werte sind die Unsicherheit bei der Bestimmung der Kratertiefe (etwa 5 %), Unsicherheiten aufgrund der Zählstatistik (können bei sehr unempfindlich nachgewiesenen Elementen wie H oder F etwa 10 % erreichen), Probleme mit Untergrundsignalen sowie eine Unsicherheit in der Dichte der Matrix, die zur Berechnung der Konzentrationen herangezogen wird (für a-Si:H und a-Si:C:H etwa 10 %). Für die berech-

neten Werte ergeben sich Unsicherheiten durch die Berechnung der Wirkungsquerschnitte für Elektronenstoßionisation nach Lotz (Fehlertoleranzen +40 %/ -30 %).

Berücksichtigt man diese Fehlertoleranzen, so bleiben nur noch die großen Abweichungen für H, F und Al erklärungsbedürftig. Für diese drei Elemente sind verschiedene Annahmen, die für die Berechnung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren gemacht wurden, nicht gültig:

Ein erheblicher Teil der Wasserstoff-Atome verläßt nicht in atomarer Form die Probe, sondern molekular gebunden. Daher wird weniger atomarer Wasserstoff nachgewiesen, als nach den Modellrechnungen zu erwarten wäre. Für Fluor ist die Ausbeute an negativ geladenen Sekundärionen sehr hoch /8/ und daher der Neutralteilchenanteil entsprechend niedriger. Al weist für a-Si- und auch für ZnO-Matrix eine Anomalie in der Winkelverteilung der zerstäubten Neutralteilchen auf. Solche Effekte sind in der Modellrechnung nicht berücksichtigt.

5. Tiefenprofilanalytik an Teilsystemen der Dünnschichtsolarzellen

Eine Tiefenprofilanalyse des kompletten Schichtsystems einer a-Si-Dünnschichtsolarzelle mittels SNMS oder SIMS ist nicht sinnvoll: Neben den unnötig langen Analysenzeiten in Fällen, in denen nur einzelne Schichten oder Grenzflächen interessieren, sprechen in erster Linie Erwägungen zum Tiefenauflösungsvermögen dagegen: In den Solarzellen sind sehr dünne Schichten (z. B. p-Schicht, 5-10 nm) unter dickeren (i-Schicht oder Rückseitenkontakt, jeweils 500-1000 nm !) vergraben. Außerdem werden für Solarzellen häufig raue Substrate verwendet. Unter diesen Bedingungen können die dünnen Schichten nicht mit der notwendigen Tiefenauflösung analysiert werden. Daher wurden in dieser Arbeit keine kompletten Solarzellen untersucht, sondern Modellsysteme, die Teile des Schichtpakets der Solarzellen repräsentieren. Hier werden beispielhaft einige Analysenprobleme dargestellt. Für eine ausführlichere Darstellung siehe /9/.

5.1 Der Vorderseitenkontakt und die Grenzfläche zur p-Schicht

Die Präparation der Grenzfläche zwischen Vorderseitenkontakt und p-Schicht gehört zu den kritischen Punkten bei der Herstellung von a-Si-Solarzellen: Auf die TCO-Schicht wird mittels PECVD die p-Schicht aufgebracht. Dabei kommt das TCO mit dem aggressiven, wasserstoffreichen Plasma in Berührung, und an der Plasma/Metalloxid-Grenzfläche kann es zu ungewollten Reaktionen kommen, die Elementumverteilungen in der Solarzelle verursachen.

So ist bekannt, daß SnO_2 und ITO durch wasserstoffhaltige Plasmen oberflächlich reduziert werden. Eicke und Bilger /10/ untersuchten Grenzflächen von SnO_2 , ITO und ZnO mit a-Si:C:H mittels XPS und SIMS. Sie beobachteten eine Verschleppung von Sn bzw. In in die a-Si:C:H-Schicht, während für ZnO keine derartigen Effekte beobachtet wurden. Als Mechanismus für diese Verschleppung wird die Reduktion des Metalloxids durch den im Plasma enthaltenen Wasserstoff und der anschließende Einbau der Metallatome in die p-Schicht über die Gasphase /11/ verantwortlich gemacht.

Ein ähnlicher Vergleich der Grenzflächen ZnO/a-Si:C:H und SnO_2 /a-Si:C:H wurde hier mit SNMS durchgeführt. Diese hat gegenüber der SIMS den Vorteil deutlich reduzierter Matrixeffekte. Frühere SNMS-Messungen von Weller, Mauch und Bauer /12/ sind aufgrund der hohen Nachweisgrenzen wenig aussagekräftig.

a-Si:C:H-Schichten (etwa 50 nm) wurden unter identischen Bedingungen sowohl auf B-dotiertem ZnO als auch auf F-dotiertem SnO_2 (jeweils glatte Schichten auf Glassubstrat) abgeschieden. In Abb. 3 sind die SNMS-Tiefenprofile dieser beiden Proben dargestellt.

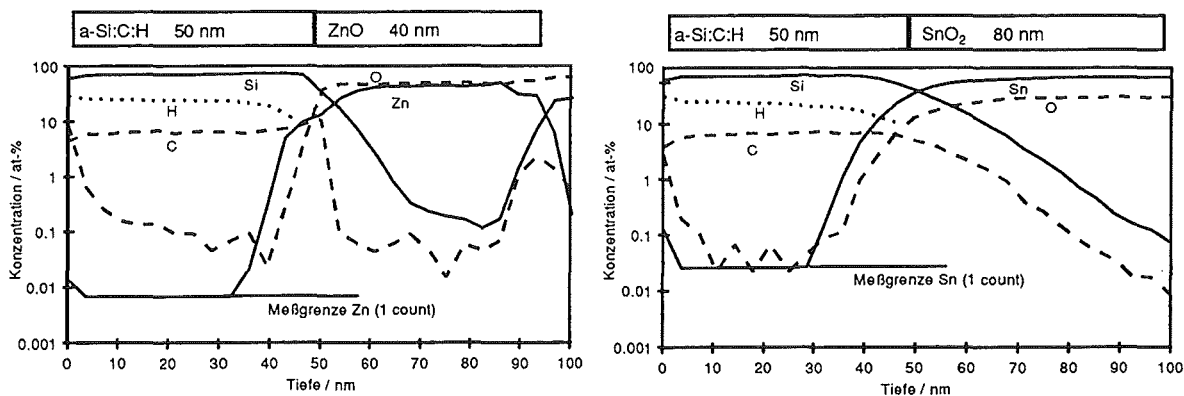


Abb. 3: SNMS-Tiefenprofile a-Si:C:H auf ZnO bzw. SnO_2 (Primärionen: Ar^+ , 6 keV)

In beiden Fällen wurden keine Metallatome (Zn bzw. Sn) in der p-Schicht nachgewiesen. Die Zn-Konzentration in der p-Schicht kann nicht größer sein als 0,008 at-%, die Sn-Konzentration nicht größer als 0,03 at-%. Im Gegensatz dazu finden Eicke und Bilger in /10/ eine Sn-Konzentration in einer ebenfalls 50 nm dicken a-Si:C:H-Schicht auf SnO_2 , die an keiner Stelle kleiner ist als 0,3 at-%. Falls keine Meßartefakte vorliegen, so müssen diese Unterschiede durch verschiedene Depositionsbedingungen bedingt sein.

Auffällig am Tiefenprofil der a-Si:C:H / SnO_2 -Probe sind die im Vergleich zur a-Si:C:H / ZnO-Probe großen Anstiegs- und Abfallängen sämtlicher Profile an der Grenzfläche. Die Tiefen-

profile der drei Schichtsysteme wurden unmittelbar nacheinander unter den gleichen Bedingungen gemessen. Das Tiefenaufklärungsvermögen sollte also in allen Fällen das gleiche sein, zumal auch die oberste Schicht (a-Si:C:H) in beiden Fällen gleich ist. Mögliche Gründe für die Unterschiede in den Anstiegs- und Abfallängen sind eine unterschiedliche Oberflächenrauigkeit der verwendeten TCO-Schichten oder Elementumverteilungen an der Grenzfläche TCO/a-Si:C:H-Schicht durch Reaktionen an der TCO/Plasma-Grenzfläche während der Deposition der a-Si:C:H-Schicht.

5.2 SnO₂-Vorderseitenkontakt mit ZnO-Beschichtung

Eine Möglichkeit, den direkten Kontakt einer SnO₂-Schicht mit dem Plasma während der p-Schicht-Deposition zu vermeiden, ist die Beschichtung des SnO₂ mit einer dünnen ZnO-Schicht /13/. Solche kombinierten Systeme für den Vorderseitenkontakt wurden mit der SNMS untersucht. In Abb. 4 sind die Sn- und Zn-Tiefenprofile für drei verschiedene Proben in einem Diagramm dargestellt. Die drei Proben unterscheiden sich durch den bei der Sputterdeposition der ZnO-Schichten eingestellten Ar-Druck, der als Parameter an den Sn-Tiefenprofilen angegeben ist.

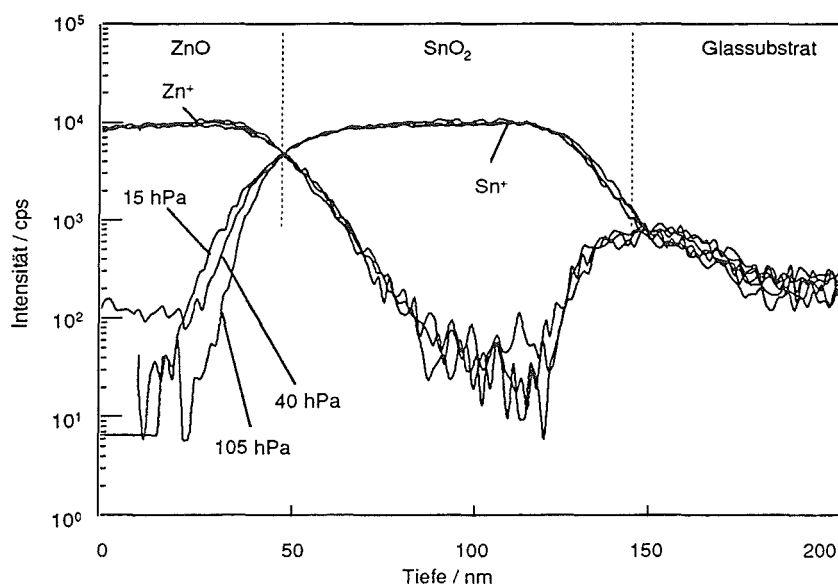


Abb. 4: Zn- und Sn- Tiefenprofile dreier Schichtsysteme ZnO/SnO₂/Glas. Der Ar- Entladungsdruck bei der Sputterdeposition der ZnO-Schicht wurde zwischen 15 hPa und 105 hPa variiert. Primärionen: Ar⁺, 5 keV

Die Zn-Tiefenprofile sind für alle drei Proben in etwa gleich, ebenso die hier nicht dargestellten Profile von Al, F und O. Dagegen unterscheiden sich die Tiefenprofile von Sn deutlich an der

Grenzfläche zum ZnO: Es wird abhängig vom Ar-Druck in der Sputterkammer unterschiedlich viel Sn in die ersten nm des ZnO eingebaut.

5.3 Grenzfläche i- / n-Schicht

Bei der Analyse der Grenzfläche zwischen n-Schicht und i-Schicht muß im Gegensatz zur Analyse der p-seitigen Grenzflächen nicht mit starken Matrixeffekten gerechnet werden, da die Matrix (a-Si:H) in beiden Schichten die gleiche ist und sich nur die Dotierstoffkonzentration (Phosphor) ändert. Daher kann sowohl die SNMS als auch die SIMS sinnvoll zur Analyse eingesetzt werden. Andererseits besteht eine erhebliche analytische Schwierigkeit durch die Massenlinieninterferenz zwischen ^{31}P und einigen Molekülen der Form SiH_n ($n=1-3$).

Die im folgenden untersuchte Probe besteht aus einer etwa 25 nm dicken n-Schicht aus P-dotiertem a-Si:H, die auf eine i-Schicht von etwa 500 nm Dicke aufgebracht wurde. Bei dieser Depositionsreihenfolge (die auch in realen a-Si-Solarzellen dieselbe ist) kann keine Verschleppung von P aus der n-Schicht in die i-Schicht erfolgen, und die Verwendung verschiedener Depositionskammern für i- und n-Schicht stellt sicher, daß keine nennenswerte P-Hintergrunddotierung der i-Schicht durch Memory-Effekte auftreten kann. Die Probe sollte also ein ideal kastenförmiges P-Tiefenprofil mit einem Konzentrationsgradienten über viele Größenordnungen an der Grenzfläche aufweisen. Anhand dieser Probe kann die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Methoden für die Analyse von P in a-Si:H untersucht werden.

Für die SNMS stand mit dem FISIONS SIMSLAB nur ein Gerät mit niedriger Massenauflösung zur Verfügung. Der durch die Hydridionen verursachte Untergrund ist daher hoch und liegt bei $1,5 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$. Nimmt man auch die Tiefenprofile bei 28, 29 und 30 atomaren Masseneinheiten auf, so kann man aus den Abweichungen von der natürlichen Si-Isotopenhäufigkeit die Anteile von SiH und SiH₂ bestimmen und das P-Signal um diese Anteile korrigieren. Auf diese Weise erreicht man für P in a-Si:H eine Nachweisgrenze von $5 \times 10^{19} \text{ at/cm}^2$. Da bereits sehr viel kleinere P-Konzentrationen die Eigenschaften der i-Schicht maßgeblich beeinflussen, wären niedrigere Nachweisgrenzen wünschenswert.

Solche sind mittels der SIMS (mit Nachweis negativer Sekundärionen) erreichbar: In Abb. 5 sind SIMS-Tiefenprofile desselben Schichtsystems unter Verwendung verschiedener Analytionen dargestellt.

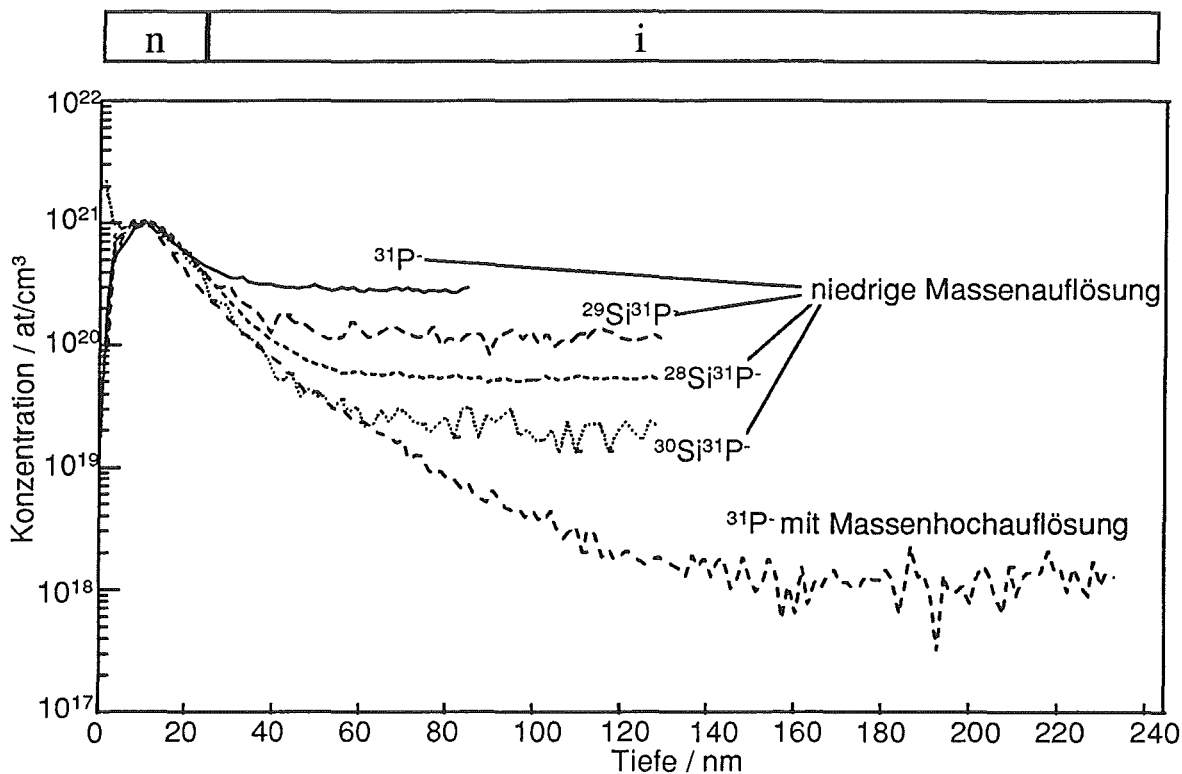


Abb. 5: SIMS-Tiefenprofile der P-Verteilung im Schichtsystem 25 nm n-Schicht (a-Si:H(P)) / 500 nm i-Schicht (a-Si:H) bei Verwendung verschiedener Analytionen. Primärionen: Cs^+ , 14,5 keV.

Im niedrigauflösenden Modus (Massenauflösung etwa $m/\Delta m=300$) ist die Nachweisgrenze noch höher als bei SNMS. Bereits bei niedrigem Massenauflösungsvermögen kann die Nachweisgrenze auf etwa $2 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$ verbessert werden, wenn $^{30}\text{Si}^{31}\text{P}^-$ als Analytion genutzt wird. Dies ist möglich, da die Si-Konzentration in n- und i-Schicht in etwa gleich ist.

Die weitaus beste Nachweisgrenze (10^{18} at/cm^3) wird allerdings bei Verwendung von P^- als Analytion mit hoher Massenauflösung ($m/\Delta m \approx 8000$) erreicht. Diese wird immer noch durch die Interferenz mit SiH^- bestimmt, da auch diese höchste mit der CAMECA 4f erreichte Massenauflösung nicht ausreicht, um die Massenlinien von ^{31}P und ^{30}SiH vollständig zu trennen.

Literatur

- /1/ W. Bieck, H. Gnaser, H. Oechsner; J Vac Sci Technol **A12** (1994) 2537-2543
- /2/ A. Wucher; J Vac Sci Technol, **A6** (1988) 2287-2292
- /3/ A. Wucher; J Vac Sci Technol, **A6** (1988) 2265-2270
- /4/ M. Gastel, U. Breuer, H. Holzbrecher, J.S. Becker, H.-J. Dietze, M. Kubon, H. Wagner; Fresenius J Anal Chem, **353** (1995) 478-482
- /5/ M.W. Thompson; Philos Mag, **18** (1968), 377-414
- /6/ W. Lotz; Z Physik, **206** (1967) 205-211
- /7/ W. Lotz; Z Physik, **232** (1970) 101-107
- /8/ R.G. Wilson; Int J Mass Spectrometry and Ion Processes, **143** (1995) 43-49
- /9/ M. Gastel; JÜL-Bericht Nr.3248 (1996)
- /10/ A. Eicke, G. Bilger; Surface and Interface Analysis, **12** (1988) 344-350
- /11/ T. Hirao, Y. Yoshioka, M. Kitagawa, M. Miyauchi, A. Matsuda, K. Tanaka, K. Wasa; Jap J Appl Phys **27** (1988) L1395-L1397
- /12/ H.C. Weller, R.H. Mauch, G.H. Bauer; Sol Energy Mat and Solar Cells, **27** (1992) 217-231
- /13/ H. Sakai, Y. Ichikawa; J Non-Crystalline Solids, **137-138** (1991) 1155

Quantitative SIMS-Analytik an Erbium-dotierten Bauelementen der integrierten Optik

Ch. Buchal², H. Holzbrecher¹, U. Breuer¹, L. Beckers², M. Gastel¹, J.S. Becker¹, H.-J. Dietze¹

¹Zentralabteilung für Chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich, Germany

²Institut für Schicht- und Ionentechnik, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich, Germany

1. Einleitung

Die moderne Datenübertragung mit Hilfe der Glasfasertechnik benutzt verschiedene Wellenlängen, von denen die für den Fernverkehr wichtigste Wellenlänge 1,5 μm ist. Bei dieser Wellenlänge haben die SiO_2 -Glasfasern ihr absolutes Verlustminimum. Zur optischen Signal-erzeugung und zum Nachweis sind halbleitende Laserdioden und Photodetektoren aus InGaAsP im Einsatz. Seit wenigen Jahren nutzt man nun zusätzlich zur **Signalaufrischung** bei weiten Fernverbindungen auch die stimulierte Emission des Selten-Erd-Ions Erbium, das einen laseraktiven Übergang bei 1,5 μm in der 4f-Schale zeigt. Diese sogenannte direkte optische Verstärkung ermöglicht es, schwache optische Singale durch stimulierte Emission in einem Erbium-dotierten Glasfaserstück aufzufrischen. Dieser **EDFA (Erbium-doped fiber amplifier)** erwies sich als großer technischer Erfolg und hat dazu motiviert, eine Reihe von neuen Komponenten der Optoelektronik zu erforschen, deren Funktion auf dem Einsatz von Erbium als optisch aktivem Element beruhen. Wir wollen in diesem Beitrag zwei neue, völlig unterschiedliche Bauelemententwicklungen vorstellen:

- a) Erbium-dotierte optische Ferroelektrika, insbesondere Erbium-dotierte Wellenleiter in LiNbO_3 als aktives elektrooptisches Bauelement
- b) Erbium-dotierte p-n-Übergänge in Siliziumdioden als Lichtemitter für die Wellenlänge 1,5 μm

2. Er-Dotierprofilbestimmung mit der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Für gut charakterisierte und optimierte Bauelemente ist es nötig, die Er-Konzentrationsprofile über vier Größenordnungen bis hinab zu einer Minimalkonzentration von $5 \cdot 10^{16} \text{ Er/cm}^2$ zu bestimmen. Als Tiefenauflösung werden 20 nm bei einer Gesamt-Profiltiefe von ca. 10 μm verlangt. Nur SIMS kann diese Anforderungen erfüllen.

Als SIMS-Analysengerät setzen wir die Ionenmikrosonde CAMECA IMS 4f ein. Als Primärionenstrahl wird Sauerstoff mit 200 nA und 5,5 keV Energie benutzt und es werden die positiven Sekundärionen als Analytione verwendet. Das Sputterraster beträgt $200 \cdot 200 \mu\text{m}^2$, wobei nur eine zentrische Fläche von 8 μm $\varnothing$ für die Analyse zugelassen wird. Die elektrisch nichtleitenden oxidischen Proben werden mit einem Goldfilm von 50 nm Dicke belegt, um Aufladungseffekte zu vermeiden. Zusätzlich wird die Probe während der Analyse zur Kompensation der elektrischen Aufladung mit Elektronen geflutet.

Zur Quantifizierung der Er-Dotierungsprofile verwenden wir Implantations-Kalibrierungsstandards oder homogen dotierte Kristalle. Die Tiefenskala wird generell durch die Vermessung der Sputterkrater mit einem DEKTAK-Profilometer verifiziert.

3. Erbium-dotierte optische Ferroelektrika

Der außerordentliche Erfolg des EDFA veranlaßte uns, auch die in der Integrierten Optik verwendeten planaren Wellenleiter-Substrate durch die Dotierung von Erbium-Ionen optisch zu aktivieren. Da die typische Bauelement-Länge in der Integrierten Optik nur einige Zentimeter beträgt, sind erheblich höhere Erbium-Konzentrationen notwendig, um mit einem EDFA vergleichbare Verstärkungen zu erreichen. Das erhöht die Wahrscheinlichkeit für eine Wechselwirkung der Erbium-Ionen untereinander: ein unerwünschter Prozeß, weil er die Pumpeffizienz wesentlich verringert. In den letzten Jahren hatten sich die Aktivitäten auf die Erbium-Dotierung von Gläsern konzentriert: Kitagawa et al. berichten von einem 19,4 cm langen Wellenleiter-Verstärker mit einer Verstärkung von 13,7 dB bei einer Pumpleistung von 500 mW. Ein anderes, sehr interessantes Substrat-Material für die Integrierte Optik ist Lithiumniobat (LiNbO_3). Seine exzellenten elektrooptischen, akustooptischen und nichtlinear optischen Eigenschaften und die Existenz geeigneter Verfahren zur Herstellung verlustarmer

Wellenleiter haben in den letzten 20 Jahren zu der Entwicklung einer Vielzahl passiver und aktiver Bauelemente wie Modulatoren, Polarisations-Konverter, Multiplexer, Demultiplexer u. a. geführt. Die besondere Bedeutung von LiNbO_3 liegt in der Fähigkeit, mit Hilfe des elektro-optischen Koeffizienten Licht mit sehr hohen Frequenzen zu schalten. Komplexe Schaltmatrizen mit bis zu 56 einzelnen Schaltern sind hergestellt worden und werden kommerziell eingesetzt. Als entscheidender Nachteil von LiNbO_3 als Substrat-Material für die Integrierte Optik galt bis vor wenigen Jahren die fehlende Möglichkeit, auch optisch aktive Bauelemente (Laser und Verstärker) zu realisieren. Erst 1990 konnten wir zeigen, daß LiNbO_3 durch die Dotierung von Erbium optisch aktiviert werden kann [1]. Die Kombination der besonderen optischen Eigenschaften von LiNbO_3 mit der optischen Aktivität der Erbium-Ionen ermöglicht die Realisierung einer ganzen Klasse neuartiger Bauelemente. Dazu gehören sogenannte 0 dB-Bauelemente, in denen die von den Erbium-Ionen bewirkte Verstärkung zur Kompensation der in jedem Bauelement auftretenden Signalverluste benutzt wird, genauso wie Wellenleiter-Verstärker und -Laser. Bei Ausnutzung der elektrooptischen und akustooptischen Eigenschaften von LiNbO_3 sind auch fortgeschrittenere aktive Bauelemente wie modengekoppelte (mode-locked) und gütemodierte (Q-switched) Laser für die Erzeugung kurzer Pulse oder durchstimmbare Laser bei $1,5\text{ }\mu\text{m}$ denkbar. Tatsächlich wurde 1993 der erste modengekoppelte Wellenleiter-Laser auf der Basis von Erbium-dotiertem LiNbO_3 präsentiert [2]. Solche neuartigen diodengepumpten integrierten Festkörperlaser sind außer für die Glasfaser-Telekommunikation auch für die optische Sensorik (Medizin, Umweltanalytik, Bewegungssteuerung) von großer Bedeutung.

Das optisch aktive Erbium-Ion ist ein Drei-Niveau-System, weil das untere Niveau des (intra-4f-) Übergangs bei $1,5\text{ }\mu\text{m}$ mit dem Grundzustand identisch ist. Diese Tatsache hat zwei entscheidende technologische Konsequenzen: Einerseits sind sehr hohe Pumpintensitäten notwendig, um Inversion und damit Verstärkung zu erreichen. Andererseits schwächt jedes nicht gepumpte Erbium-Ion im Wellenleiter das Signal durch Absorption aus dem Grundzustand. Das führt dazu, daß die für das Überschreiten der 0 dB-Schwelle notwendige Pumpleistung und die erreichbare Verstärkung von Wellenleiter-Lasern und -Verstärkern in Er:LiNbO_3 entscheidend von der Form und der Position des Erbium-Tiefenprofils relativ zu der Intensitätsverteilung der optischen Mode (Pump- und Signal-Mode) im Wellenleiter abhängen. Außerdem kann eine monolithische Integration von aktiven und passiven Bauelementen auf einem

LiNbO₃-Chip nur bei der Verwendung einer lokalen Erbium-Dotiertechnik funktionieren. Beide Punkte stellen hohe Anforderungen an das benutzte Dotierverfahren.

Wir haben verschiedene Verfahren eingesetzt, nämlich die Eindiffusion eines auf die Oberfläche aufgedampften Erbium-Films, die Implantation von Erbium mit MeV-Energien und die Deposition von Erbium-dotiertem LiNbO₃ mit Hilfe der Excimer-Laserdeposition.

3.1 Diffusionsdotiertes LiNbO₃

Die Diffusionsdotierung ist der einfachste Weg, um Erbium in LiNbO₃ einzubringen /1/. Ein dünner Erbiumfilm (10 - 15 nm) wird auf LiNbO₃ aufgedampft und typischerweise bei 1060 °C eindiffundiert. Als Atmosphäre wird Luft oder Sauerstoff gewählt. Das Erbium oxidiert sofort zu Er³⁺ in der Form von Er₂O₃. Dann diffundiert es aus dieser Oxidschicht als Erbiumion in den Kristall.

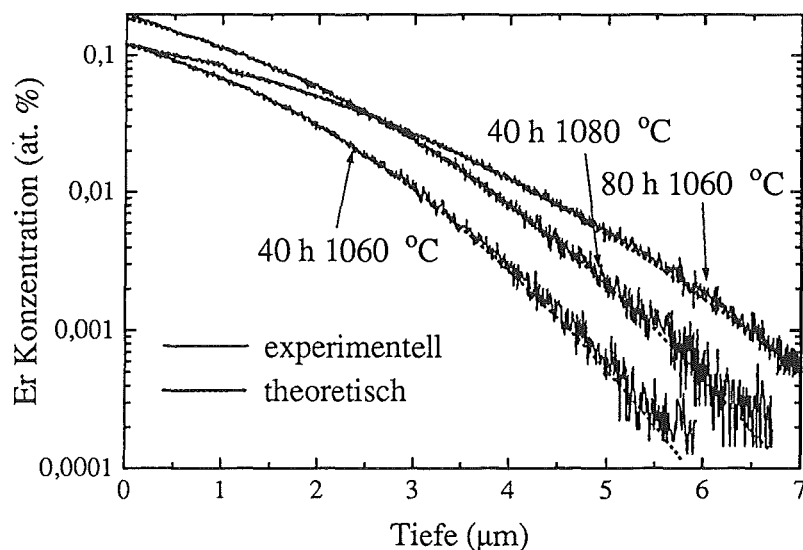


Abb. 1: Mit SIMS gemessene Erbium-Tiefenprofile in z-orientiertem LiNbO₃ nach einer Eindiffusion von der Oberfläche her. Die unterbrochenen Linien stellen theoretische Diffusionsprofile für Einteilchendiffusion dar.

Die SIMS-Analyse der Diffusionsprofile zeigt, daß es sich um Einteilchendiffusion mit konzentrationsunabhängiger Diffusionskonstante handelt. Natürlich nimmt die Diffusionskonstante mit zunehmender Temperatur zu. Sie zeigt einen aktivierten Anstieg mit einer Aktivierungsenergie von 2,5 eV. Es ist der Verdienst der SIMS-Analytik, daß diese Gesetzmäßig-

keiten über mehr als drei Größenordnungen in der Konzentration vermessen werden konnten. Dies ist in Abb. 1 gezeigt, wo gemessene Daten mit angepaßten Fehlerfunktionsprofilen dargestellt sind. Wir konnten zeigen, daß bei höheren Temperaturen nicht nur die Diffusion schneller wird, sondern daß auch die Löslichkeit von Er in LiNbO_3 zunimmt. Alle zur Wellenleiterherstellung notwendigen Daten sind in einer Zusammenarbeit mit der Universität Paderborn erarbeitet und kürzlich zusammenfassend veröffentlicht worden /3/.

3.2 Ionenimplantiertes LiNbO_3

Bei Diffusionsexperimenten ist die Maximalkonzentration der Dotierionen immer an der Oberfläche (Quelle), siehe auch Abb. 1. Dagegen haben die optischen Moden in den Wellenleitern der integrierten Optik ihre Maximalintensität immer in einer gewissen Tiefe. Deshalb haben wir versucht, Konzentrationsprofile aufzubauen, deren Maximalkonzentration in dem Bereich der maximalen Feldstärke der optischen Moden liegt. Das ist prinzipiell immer mit Hilfe der Ionenimplantation möglich, doch ist zu bedenken, daß der durch den Implantationsvorgang erzeugte Gitterschaden zu optischer Absorption führt und durch eine Temperbehandlung ausgeheilt werden muß. Dieser Ausheilvorgang erfolgt in den kristallinen Materialien durch **Festkörperepitaxie** und ist mit erheblichen Diffusions- und Segregationsvorgängen verknüpft. Es hat sich wiederum gezeigt, daß SIMS die einzige Methode ist, um die Erbium-Umverteilung bei der Festkörperepitaxie quantitativ zu erfassen.

In Abb. 2 werden die mit SIMS gemessenen Profile nach Implantation und anschließender Temperung im konventionellen Rohrofen gezeigt. Man erkennt die Diffusion des implantierten Erbiums in die Tiefe des LiNbO_3 , entsprechend der Diffusivität im ungeschädigten Material. Zusätzlich wird eine stärkere Diffusion in Richtung der Oberfläche sichtbar. In diesem geschädigten Material ist die Diffusion deutlich erleichtert.

Dieser Effekt wird noch wesentlich deutlicher, wenn eine schnelle RTA-Temperung (Rapid Thermal Anneal) eingesetzt wird. In Abb. 3 wird gezeigt, wie das implantierte Profil nach einer Kurzzeit-Temperung und einer Langzeittemperung aussieht. Die Kurzzeit-Temperung bewirkt keinerlei Diffusion in die Tiefe. Allerdings ist eine deutliche Diffusion durch Mitnahme von Erbium während der epitaktischen Rekristallisation zur Oberfläche hin zu beobachten. Zum Vergleich ist auch ein durch Rohrofendiffusion (8 h) verbreitertes Profil dargestellt.

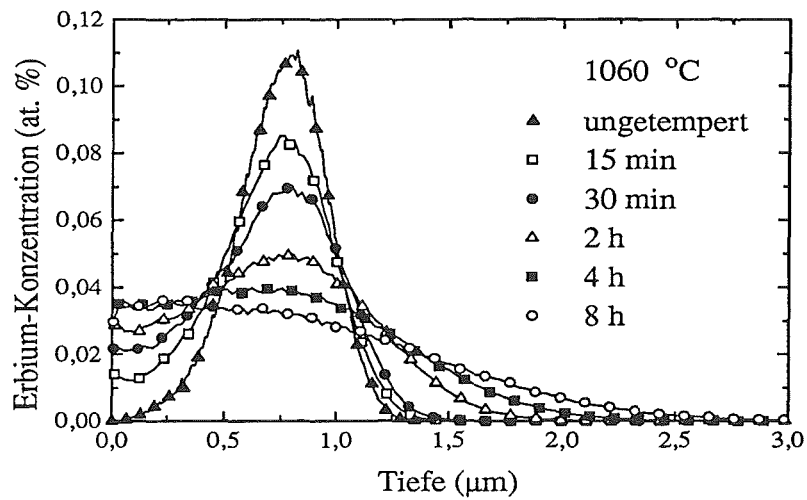


Abb. 2: Mit SIMS gemessene Erbium-Tiefenprofile in LiNbO₃ nach einer Implantation von 5×10^{15} Ionen/cm² bei 3,5 MeV Energie. Danach wurde bei 1060 °C in einem konventionellen Rohrfen getempert. Man sieht die Diffusionsverbreiterung der implantierten Profile.

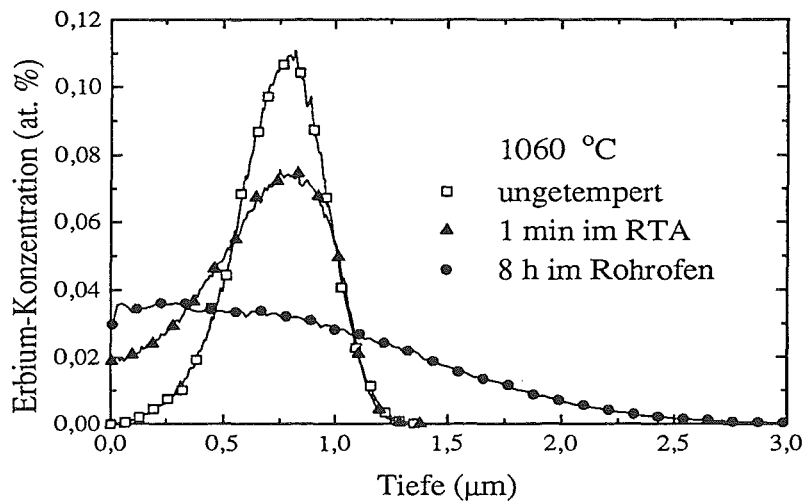


Abb. 3: Mit SIMS gemessene Erbium-Tiefenprofile, wiederum 5×10^{15} Er/cm², 3,5 MeV, nachgetempert bei 1060 °C. Man beachte, daß beim Kurzzeittempern (RTA) im Quarzlampeofen keine Diffusion in das ungeschädigte LiNbO₃ erfolgt und daß nur eine geringe Diffusion zur Oberfläche hin erfolgt. In diesem Bereich mußte der geschädigte Kristall ausheilen.

Diese SIMS-Daten sind durch Rutherford-Rückstreuung (RBS/Channeling), Röntgenbeugung, Elektronenmikroskopie und optische Untersuchungen untermauert worden. Insbesondere das erstaunlich unterschiedliche Rekristallisationsverhalten bei verschiedenen schnellen Tempervorgängen wurde im Detail analysiert /4, 5/.

3.3 Laserdeposition von dotierten LiNbO_3 -Schichten

Das Dünnschichtwachstum mit Hilfe des Materialübertrages durch kongruentes plötzliches Abtragen von einem Target mittels intensiver Laserpulse (**pulsed laser deposition, PLD**) ist ein etabliertes Verfahren, das insbesondere bei den komplexen Hochtemperatursupraleitern wie YBaCuO sehr erfolgreiche Anwendungen gefunden hat. Auch wenn bei PLD normalerweise bereits direktes epitaktisches Wachstum auf den geheizten Substraten angestrebt wird, so ist im allgemeinen doch noch ein Nachtemperschnitt, oft in Sauerstoff-Atmosphäre notwendig, um optimale Kristallqualität zu erreichen /6, 7/.

Abb. 4 zeigt das mit SIMS gemessene Erbiumprofil in einer homoepitaktisch mit PLD gewachsenen LiNbO_3 -Schicht, die zusätzlich mit Erbium dotiert wurde. Das dargestellte steile Erbiumprofil erfüllt die Forderung nach einer hohen vergrabenen Erbiumkonzentration sehr gut.

Zur Zeit werden die mit PLD gewachsenen Schichten auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht und optimiert. Wir haben bereits hochtransparente Schichten sehr guter Qualität erhalten und arbeiten an der Strukturierung von optischen Wellenleitern in diesen Schichten.

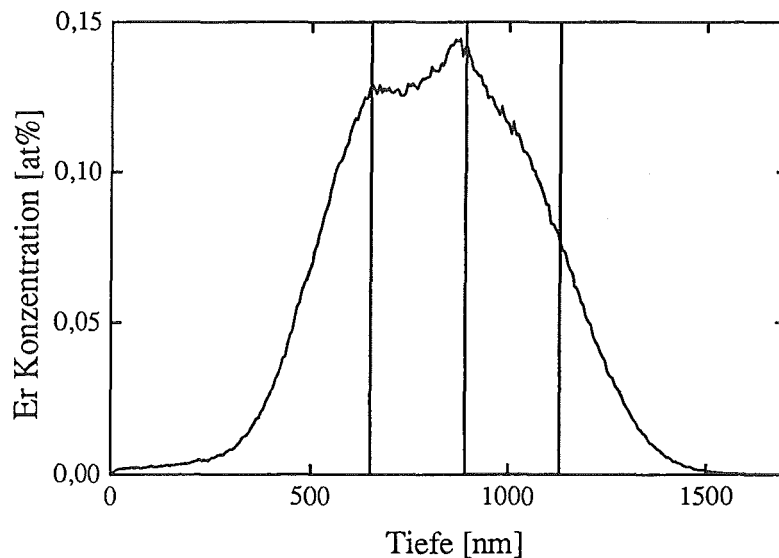


Abb. 4: Mit SIMS gemessenes Erbium-Tiefenprofil in einer mit PLD abgeschiedenen LiNbO_3 -Schicht. Die Erbiumdotierung wurde in drei dünnen Lagen eingebracht und hat sich durch Diffusion während des epitaktischen Wachstums recht gleichmäßig verteilt, so daß ein vergrabenes Erbiumdotierprofil entstanden ist.

4. Siliziumdioden mit Erbium-dotierten p-n-Übergängen als direkte Lichtemitter

Während Erbium in den zuvor beschriebenen optischen Oxiden durch Lichteinstrahlung angeregt wird (optisches Pumpen), versucht man zur Zeit auch, Erbiumionen durch Elektronenstoß oder durch Exziton-Rekombination innerhalb eines p-n-Überganges **elektrisch** anzuregen. Diese Experimente sind zunehmend erfolgreicher. Das Ziel ist der Einbau einer möglichst hohen optisch aktiven Erbium-Konzentration, wobei das Erbium als Er^{3+} in einer Anionenumgebung vorliegen muß.

Primär erstrebenswert ist der Einbau von ErO_x -Komplexen in Silizium-p-n-Übergänge, die von sich aus nicht zur Elektrolumineszenz fähig sind (Indirekte Bandlücke des Silizium). In Zusammenarbeit mit dem Walter-Schottky-Institut München (G. Abstreiter, J. Stimmer) wurden Si-Dioden mit Erbium dotiert gewachsen und mit SIMS analysiert. Das Resultat ist in Abb. 5 gezeigt. Die Tiefenprofilanalyse der Diode zeigt den Konzentrationsverlauf der Dotierelemente P und B sowie den des Lumineszenzions Er mit seiner Anionencodotierung O. Mit Hilfe der SIMS-Analytik war es möglich, die Dotierungen genau zu kontrollieren und zu optimieren. Die

Ergebnisse dieser Elektrolumineszenzmessungen sind sehr ermutigend /8/. Dennoch wird es noch viel Entwicklungsarbeit benötigen, um abschätzen zu können, ob technologisch konkurrenzfähige Erbium-dotierte Elektrolumineszenzlichtquellen auf Siliziumbasis hergestellt werden können.

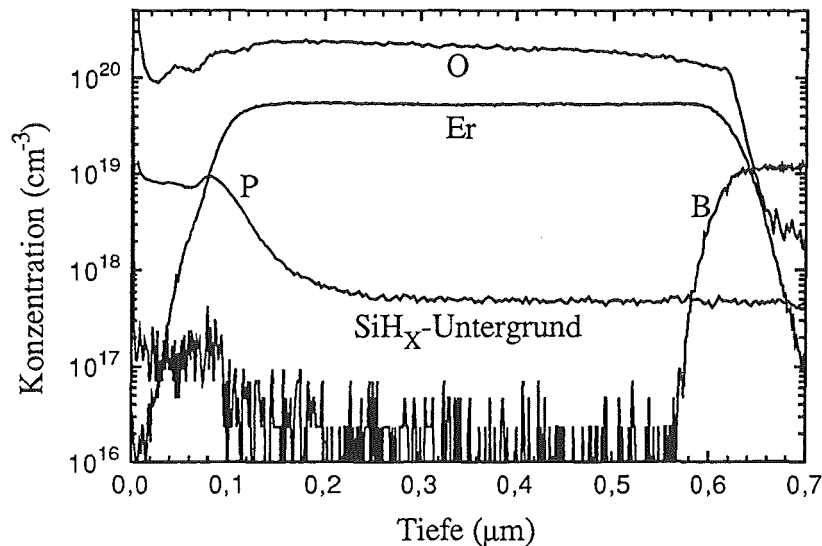


Abb. 5: Multielement-Analyse (SIMS) eines Erbium-dotierten p-n-Überganges in Silizium. Das Phosphor-Signal der n-Dotierung verschwindet im SiH_x -Untergrund. Der Sauerstoff dient zur Codotierung des Erbiums. Diese Er:Si-Diode wurde von J. Stimmer entwickelt und optisch vermessen /8/.

5. Zusammenfassung

Seltene Erdionen spielen für Laser und Verstärker in der Optokommunikation eine entscheidende Rolle. Wir haben an verschiedenen Beispielen gezeigt, daß die Analytik mit Hilfe von SIMS den entscheidenden Beitrag zur quantitativen Auswertung und zur Optimierung der dotierten Oxidkristalle und der leuchtenden Halbleiterdioden bietet. In allen Fällen erwies sich die SIMS als unentbehrliche Analysenmethode, um die jeweiligen Dotierpunkte und ihre Veränderungen durch Diffusion und Rekristallisation zu untersuchen. Die entwickelten Bauelemente der integrierten Optik sind mit keinem anderen Verfahren in entsprechender Genauigkeit und mit hinreichender Element- und Tiefenauflösung zu charakterisieren /9/.

6. Danksagung

Wir danken sehr herzlich den Betreibern des Tandetron (IFF) und der Ionenimplantationsanlagen (ISI). Im Institut für Schicht- und Ionentechnik des Forschungszentrums Jülich waren die Herren M. Gebauer, W. Zander, J. Schubert, M. Fleuster, St. Mohr und Frau St. Bauer direkt an diesem Programm beteiligt.

Viele LiNbO_3 -Experimente wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Angewandte Physik der Universität Paderborn (Prof. W. Sohler) durchgeführt. Die Silizium-Lumineszenzdioden wurden am Walter-Schottky-Institut der TU München (Prof. G. Abstreiter) von Herrn J. Stimmer entwickelt.

7. Literatur

- /1/ Buchal, Ch.; Mohr, S. (1991) J. Mat. Res. 6, 134-137
- /2/ Brinkmann, R.; Sohler, W.; Suche, H. (1991) Electron Lett 27, 415-417
- /3/ Baumann, I.; Fleuster, M.; et al. (1996) Appl. Phys.
- /4/ Fleuster, M.; Buchal, Ch.; Snoeks, E.; Polman, A. (1994) J. Appl. Phys. 75, 173-180
- /5/ Fleuster, M.; Buchal, Ch.; Snoeks, E.; Polman, A. (1994) Appl. Phys. Lett. 65, 225-227
- /6/ Stritzker, B.; Schubert, J.; Poppe, U.; Zander, W.; Krüger, U.; Lubig, A.; Buchal, Ch. (1990) J. Less Common Met. 164/165, 279-291
- /7/ Bauer, S.; Beckers, L.; Fleuster, M.; Schubert, J.; Zander, W.; Buchal, Ch. (1994) Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 341
- /8/ Stimmer, J.; Reitinger, A.; Nützel, J.; Abstreiter, G.; Holzbrecher, H.; Buchal, Ch. (1996) Appl. Phys. Lett. 68, 3290-92
- /9/ Holzbrecher, H. et al. Fresenius J. Analyt. Chem. (1995) 353, 785-88

Verwendung der SIMS in der Prozeßentwicklung hochohmiger InP-Pufferschichten mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE)

H. Hardtdegen¹, M. Hollfelder¹, U. Breuer² und H. Holzbrecher²

¹Institut für Schicht- und Ionentechnik, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich, Germany

²Zentralabteilung für Chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich, Germany

Zusammenfassung

Die Ursachen für die Entstehung hochohmiger InP-Pufferschichten in der MOVPE wurde mittels SIMS untersucht. Die Leitfähigkeit wird durch eine Si-Anreicherung an der Grenzfläche zwischen Substrat und Epitaxieschicht verursacht. Als Quellen der Verunreinigung konnte das deionisierte Wasser unserer Reinigungsprozedur vor der Abscheidung und die Oberflächenbehandlung beim Substrathersteller identifiziert werden. Beste Resultate in bezug auf minimale Si-Konzentration werden erzielt, wenn eine abtragende Ätze zum Entfernen der herstellerbedingten Verunreinigungen verwendet wird. Anschließend sollte das Substrat in 10% HF-Lösung, ohne mit Wasser zu spülen, geätzt und mit N₂ trocken geblasen werden. Auf diese Weise erhält man semiisolierende Substrate, auf denen hochohmige Pufferschichten deponiert werden können - eine wesentliche Voraussetzung für die Herstellung von HEMTs.

1. Einleitung

Hochohmige, semiisolierende Substrate sind Voraussetzung für einige halbleitende Hochfrequenzbauelemente und Schaltkreise auf InP- und GaAs-Basis. Auf ihnen werden epitaktisch die Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung und Dotierung abgeschieden, die den Stromtransport im jeweiligen Bauelement bestimmen. Dafür muß jedoch zunächst eine undotierte, am besten intrinsische und von der Kristallinität her perfekte Pufferschicht homoepitaktisch auf dem Substrat deponiert werden, um eine möglichst gute nicht leitfähige Grundlage für die darauffolgenden aktiven Bauelementschichten zu erhalten. Sie muß zusammen mit dem Substrat so hochohmig sein, daß die einzelnen Bauelemente lateral elektrisch voneinander isoliert werden und somit kein Stromtransport durch das Substrat und die Pufferschicht erfolgen kann.

In der Literatur [1-3] wurde jedoch gerade im Zusammenhang mit dem Schichtherstellungsverfahren MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) häufiger davon berichtet, daß v. a. die deponierten InP-Pufferschichten oft leitfähig sind und somit ihre Aufgabe in Bezug auf Bauelementisolierung nicht erfüllen. Auch am Forschungszentrum mußte das Problem der ungewollt leitfähigen InP-Pufferschichten für ihre Verwendung in Hochfrequenzbauelementen wie der HEMT (High Electron Mobility Transistor) gelöst werden. Über die Erforschung der Ursache und die Erarbeitung von Lösungsmöglichkeiten mit Hilfe der SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) wird im folgendem berichtet.

2. Experimentelles

Die Wachstumsexperimente wurden in einem horizontalen Reaktor bei einem Reaktordruck von 20 mbar und einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,9 m/s durchgeführt. Die Quellenmaterialien TMI_n und PH₃ wurden mit N₂ als Trägergas in den Reaktor geleitet. Als Substratmaterial dienten semiisolierende exakt orientierte (100) InP Substrate, deren nicht flüchtige Oberflächenoxide chemisch mit 10% HF-Lösung (Riedel de Haën) entfernt worden waren, wenn keine andere Reinigung vermeldet ist. Die Schichten wurden optisch mit Photolumineszenzspektroskopie (PL) bei 2K und elektrisch mit Hall-Effekt-Messungen bei 77 und 300 K nach der van-der-Pauw-Methode untersucht und beurteilt.

Die SIMS Untersuchungen zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Si wurden an einem doppelfokussierenden Massenspektrometer der Fa. CAMECA (ims4f) durchgeführt. Cs⁺ Ionen mit einer Energie von 14,5 keV dienten als Primärionen und die negativen Sekundärionen wurden zur Analyse verwendet. Zur Kalibrierung der Meßergebnisse wurde eine homogen Si dotierte InP-Schicht mit einer Ladungsträgerkonzentration von $n=3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ verwendet.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Identifizierung leitfähiger Pufferschichten

Um zu untersuchen, worin sich eine leitfähige InP-Pufferschicht von einer hochohmigen, reinen InP-Pufferschicht prinzipiell unterscheidet, wurden jeweils 2 µm dicke Schichten ausgesucht, die sich in ihrer Leitfähigkeit stark unterschieden. Beide Schichten waren nominell undotiert und bei gleichen Wachstumsbedingungen hergestellt worden. Die PL-Spektren dieser Proben

sind in Abb. 1 gezeigt. Das Verhältnis von Akzeptoren zu Donatoren läßt sich qualitativ aus dem Intensitätsverhältnis des jeweiligen Donator- bzw. Akzeptor- gebundenen Exzitons (A_0X , D_0X) zum freien Exziton (X) ablesen (D_0X/X : A_0X/X). Dabei korrelieren diese Intensitätsverhältnisse mit der Akzeptor- bzw. Donatorkonzentration im Material, vorausgesetzt die Meßbedingungen für alle Proben sind gleich. Zu beachten ist, daß die Eindringtiefe der verwendeten 514 nm Laserlinie nur wenige 100 nm beträgt, so daß nur Information aus einer begrenzten Materialtiefe gewonnen werden kann. In beiden Proben sind die A_0X -Übergänge nur sehr schwach erkennbar. Das Intensitätsverhältnis D_0X/X ist für beide Proben vergleichbar. Dies bedeutet, daß die Hintergrundkonzentration an flachen Donatoren im angeregten Material gleich hoch ist. Die Hall-Messungen bei Raumtemperatur an diesen Proben stehen im Widerspruch zu diesem Ergebnis. Probe A ergibt eine Elektronenkonzentration von $5,8 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ bei einer Beweglichkeit von $2.670 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ während Probe B wesentlich hochohmiger ist mit einer Elektronenkonzentration von $3,8 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ bei einer Beweglichkeit von $4.980 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Probe B würde die Bedingungen einer Pufferschicht für Bauelementstrukturen erfüllen. Da Hall-Messungen die freie Ladungsträgerkonzentration $|N_D - N_A|$ über die gesamte kontaktierte Schicht erfassen (d. h. $2 \mu\text{m}$ Schichtdicke), ergibt sich aus Hall-Messungen und PL-Spektren, daß die Schicht nicht homogen in die Tiefe hinein dotiert sein kann.

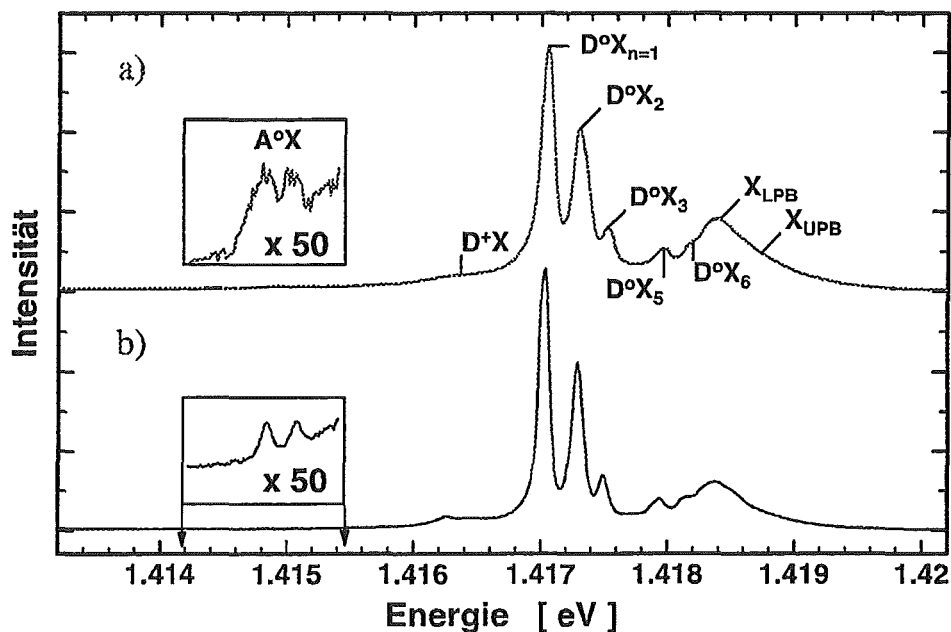


Abb. 1: Exzitronische Photolumineszenz bei 2K von $2 \mu\text{m}$ dicken InP-Schichten unter identischen Meßbedingungen; a) Schicht mit hoher Leitfähigkeit; b) hochohmige Schicht

Jetzt wurden SIMS-Untersuchungen herangezogen, um Informationen über die Art der Dotierstoffelemente sowie deren Konzentrationen und Verteilung in der Schicht zu erhalten. Sie zeigen, daß der wesentliche Unterschied beider Proben in der Konzentration des Elementes Si besteht. Die hochohmigere Probe B weist eine um einen Faktor 250 geringere Si-Konzentration auf. Das Si ist weiterhin nicht homogen in der Schicht verteilt, sondern es befindet sich im wesentlichen an der Grenzfläche zwischen Substrat und Pufferschicht. Die Dicke dieser stark dotierten Schicht beträgt höchstens 40 nm. Si stellt einen Donator in InP dar und wird somit bei Hall-Messungen die Elektronenkonzentration der gesamten Schicht beeinflussen. Da die Störstellenkonzentration im Volumen (bis auf die leitfähige Schicht) bei Probe A und B gleich hoch ist, muß die Si-Konzentration in der 40 nm dicken Schicht $2,9 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ betragen, um die Hall-Messungen der leitfähigen Probe quantitativ zu erklären. Dies stimmt mit der Konzentration von $2,5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ überein, die bei SIMS-Studien erhalten wurde.

3.2 Ursachenklärung

Die systematische Untersuchung der Entstehung einer leitfähigen Pufferschicht muß v.a. die Erklärung liefern, wie und wann das Si auf der Grenzfläche Substrat/Pufferschicht sich angereichert haben kann. Folgende Möglichkeiten müssen in Betracht gezogen werden: 1.) Si ist auf dem Substrat bevor es in die Epitaxieanlage kommt. Dies kann der Fall sein, sollte die Oberflächenreinigung der Substrate durch den Substrathersteller im Anschluß an das Polieren mit SiO₂-haltigen Schleifmitteln unvollständig sein oder sollte unsere Substratreinigung sogar Si auf den Wafer auftragen. 2.) Es wird Si durch die Epitaxieanlage z. B. im Aufheizvorgang vor Anfang des Wachstums der Pufferschicht auf das Substrat gebracht. Als quantitative und empfindliche Analysenmethode wurde wieder die SIMS eingesetzt. Durch Unterbrechung des Pufferwachstums und Manipulation der Pufferschichtoberfläche haben wir gezielt versucht, zusätzlich zur Si-kontaminierten Substrat/Pufferschicht-Grenzfläche eine zweite kontaminierte Grenzfläche zu erzeugen, um zu klären, wann sich das Si an der Grenzfläche anreichert.

Eine Serie von Experimenten konnte die Möglichkeit ausschließen, daß die Epitaxieanlage die Ursache der Si-Kontamination ist. Dies ist im folgenden beschrieben. Bei Probe a (Abb. 2a) wurde eine Schicht deponiert, eine Wachstumsunterbrechung mit Abkühlvorgang durchgeführt und nach einem Wiederaufheizvorgang das Schichtwachstum aufgenommen. Bei Probe b (Abb. 2b) wurde bei der Wachstumsunterbrechung zusätzlich der Reaktor abgepumpt und für 30

Minuten drucklos gelassen (dieser Vorgang steht standardmäßig als Lecktest am Anfang einer jeden Epitaxie). Bei Probe c (Abb. 2c) wurde das Substrat während der Unterbrechung einmal in den Handschuhkasten ein- und wieder in den Reaktor zurückgeschleust. Das Wachstum bei der letzten Probe (Abb. 2d) wurde unterbrochen, das Substrat wieder gereinigt bevor die Deposition fortgesetzt wurde. Wie aus den ersten drei Abb. ersichtlich, ließ sich durch Epitaxieanlagen-bedingte Manipulationen der Pufferschichtoberfläche kein zweites Interface, was zu einem zweiten Si-Konzentrationspeak in der SIMS führen würde, erzeugen. Die "Substratreinigung" bringt jedoch Si-Verunreinigungen auf die Waferoberfläche. Somit kommt als eindeutiger Grund für die Entstehung unserer leitfähigen Pufferschichten nur die Kontamination der Substratoberfläche vor Einschleusen in die Epitaxieanlage in Frage. Die Deposition auf nicht gereinigten Wafern ergab (s. Abb. 2a), daß eine Si-Konzentration immer auf dem Substrat zu finden ist, die - je nach Hersteller - bis zu zwei Größenordnungen kleiner ist als die Konzentration, die wir nach der Reinigung der Substrate (s. Abb. 2b) auf der Oberfläche finden.

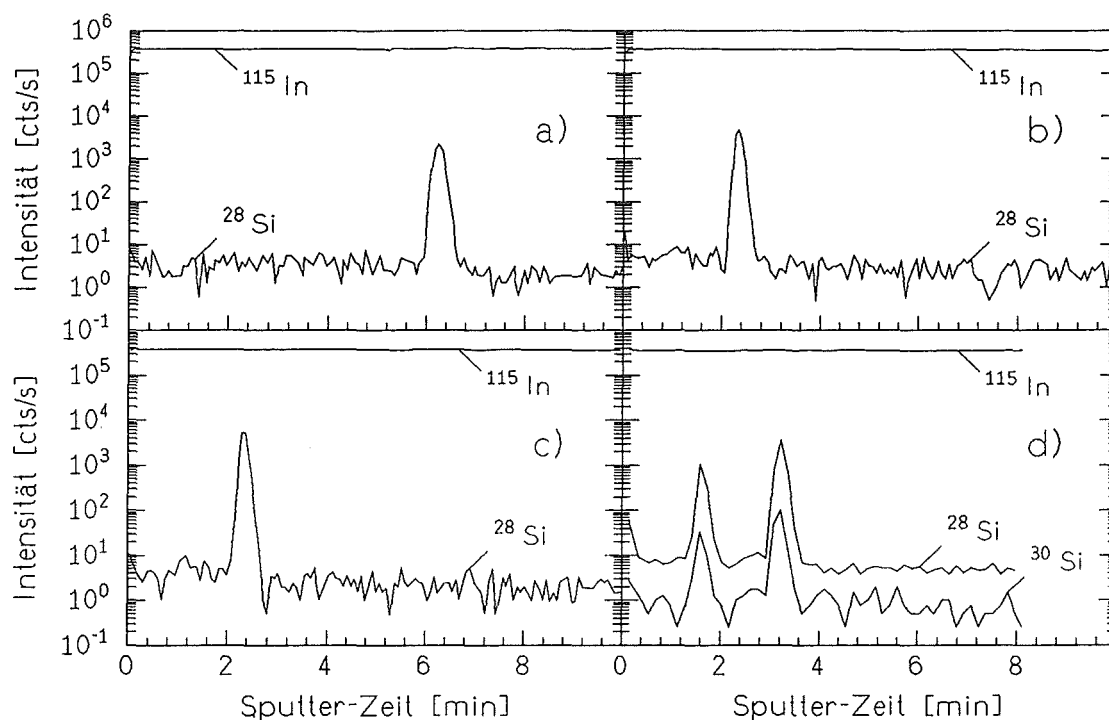


Abb.2: SIMS-Untersuchungen zur Erzeugung einer zweiten Si-Anreicherungsschicht in epitaktischen InP-Schichten; a)-c) Versuche zur Manipulation der Substratoberfläche durch die Epitaxieanlage; d) Manipulation der Oberfläche durch die Substratreinigung

Leider kommt eine solche "Substratnichtbehandlung" für qualitativ hochwertige Pufferschichten nicht in Frage, da die Oberflächenmorphologie der epitaxiierten Substrate mangelhaft ist. Die Reinigung der Substrate in Verbindung mit einem Spülen der geätzten Substrate in deioni-

siertem Wasser ist bei uns die Hauptursache für die Verunreinigung der Substratoberfläche. Dieses Ergebnis ist erstaunlich, da der spezifische Widerstand des deionisierten Wassers bei 18 M Ω lag. Es werden mit dem Leitfähigkeitsmesser jedoch nur Ionen detektiert und keine neutralen (kovalenten) Verbindungen. Kieselsäure, z. B., wird nicht zur Leitfähigkeit des Wassers beitragen und kann mit der frisch gereinigten und geätzten Substratoberfläche reagieren. Sichtbar wird ihre Wirkung anschließend nur bei der elektrischen Charakterisierung der Schichten.

3.3 Optimierung der Substratvorbehandlung

Um sicher zu gehen, daß der Hauptteil der nachträglich auf die Substratoberfläche aufgetragenen Si-Verunreinigungen aus dem deionisierten Wasser stammen, wurde während der Wachstumsunterbrechung die Substratreinigung, nämlich Ätzen in 10 %iger HF-Lösung, einmal mit Wasser als Spülschritt (übliche Reinigung, Probe a) und einmal ohne Spülschritt (Probe b) jedoch beides mit Trockenblasen in Stickstoff durchgeführt. Dieses Mal wurde das Substrat vor Anfang der ersten Schichtabscheidung nicht vorbehandelt. Das Ergebnis der SIMS-Untersuchung an diesen Proben ist in Abb. 3a und 3b zu sehen. Die Höhe der durch die Reinigung erzeugten Si-Konzentration konnte ohne Verwendung von deionisiertem Wasser erheblich reduziert werden d. h., daß am Forschungszentrum die Si-Verunreinigungen aus dem deionisierten Wasser stammen.

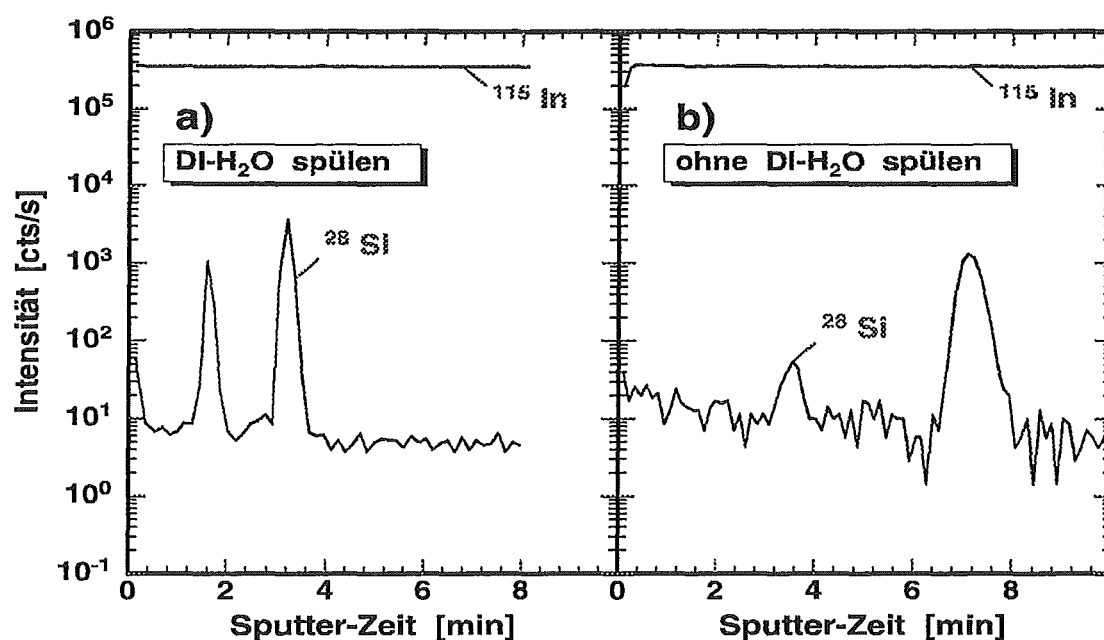


Abb. 3: SIMS-Untersuchungen zur Erzeugung einer zweiten Si-Anreicherungsschicht bei der Substratreinigung in epitaktischen InP-Schichten; a) 10 % HF-Reinigung mit Spülen mit deionisiertem Wasser; b) ohne Spülen mit deionisiertem Wasser

Die Aufgabe bestand, die vom Hersteller aufgetragene Si-haltige Schicht zu entfernen. Mit einer abtragenden Ätze mußte das Substrat behandelt werden. Von der Morphologie her konnte mit einer Ätze aus $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis 10:1:1 bei Raumtemperatur (Ätzrate ca. 35 nm/min) für 10 min die besten Resultate erzielt werden. Anschließend wurde in deionisiertem Wasser gespült und trocken geblasen. In einem weiteren Versuch wurde an diese Behandlung das 3-minütige Ätzen in 10 %iger HF-Lösung angeschlossen. Die Ergebnisse der jeweiligen SIMS-Untersuchungen sind in Abb. 4a (ohne Flußsäure) und Abb. 4b (mit Flußsäure) zu sehen. Eindeutig ist die Si-Konzentration der Probe 4b am geringsten. Wie XPS-Messungen (X-ray Photoelectron Spectroscopy) bestätigen, bleibt nach der HF-Behandlung Fluor an der Oberfläche zurück, das sich mit dem Si an der Substratoberfläche zu SiF_4 verbindet. Im Aufheizvorgang der Epitaxie wird diese flüchtige Verbindung desorbiert.

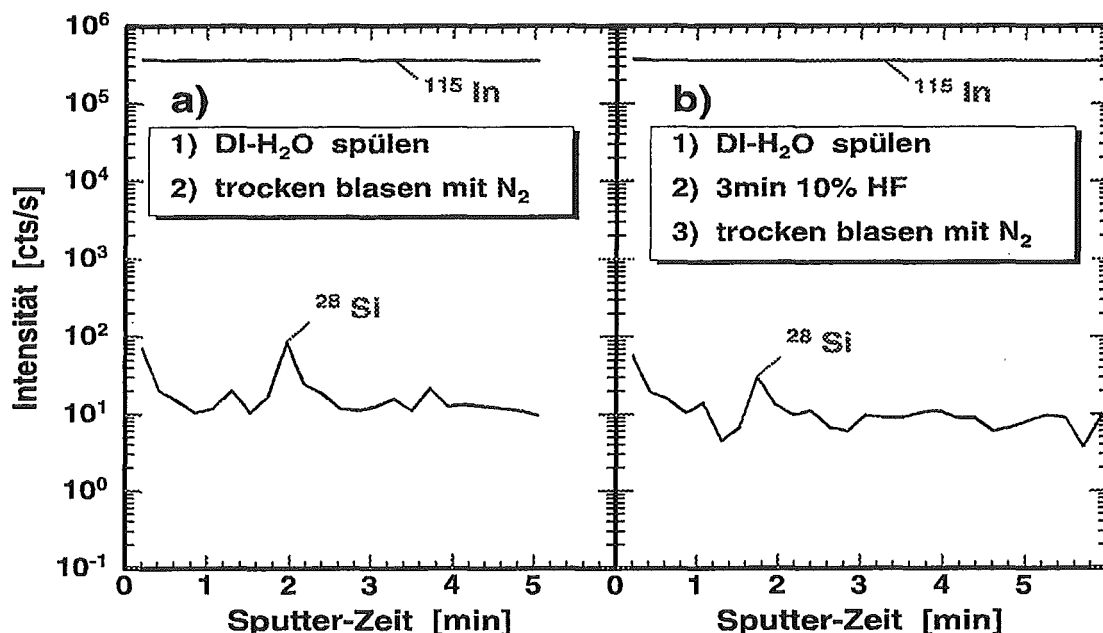


Abb. 4: SIMS-Tiefenprofile von InP-Proben, die mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis 10:1:1 a) ohne; b) mit anschließendem HF-Reinigungsschritt vor der Epitaxie behandelt wurden

Zum Schluß wurde die Hochohmigkeit der nach den letzten beiden Methoden abgeschiedenen Pufferschichten an Hand von Hall-Messungen vergleichend untersucht. Probe 4a ergab eine Elektronenkonzentration von $6,3 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ bei einer Beweglichkeit von $4.120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ während Probe 4b noch hochohmiger war mit einer Elektronenkonzentration von $9,6 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$ bei einer Beweglichkeit von $5.020 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die letzte Schicht erfüllt die Bedingungen, die an eine hochohmige Pufferschicht gestellt sind gut.

3.4 Anwendung der Erkenntnisse

Die Ergebnisse der systematischen Untersuchung erregten auch die Aufmerksamkeit eines europäischen InP-Substratherstellers. Die Erkenntnisse aus der oben beschriebenen Studie konnten im Rahmen eines Auftrages auch die Aufgabe helfen zu lösen, wie die leitfähige Schicht auf dem Substrat bereits bei der Waferfabrikation vermieden werden kann.

4. Literatur

- /1/ H. Ishikawa, S. Miwa, T. Maruyama and M. Kamada, J. Appl. Phys. 71, 3898 (1992).
- /2/ A.M. Huber, M. Razeghi, G. Morillot, 11th Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Biarritz, 1984, Inst. Phys. Conf. 74, 223 (1995).
- /3/ S.P. Svensson, W.A. Beck, D.C. Martel, P.N. Uppal and D.C. Cooke, J. Cryst. Growth 111, 450 (1991).

Application of Mass and γ -Ray Spectrometry for the Nuclide Analysis of an Irradiated Tantalum Target of a Spallation Neutron Source

J.S. Becker, G. Küppers, F. Carsughi*, W. Kerl, H. Schaal**, H. Ullmaier*, H.-J. Dietze

Zentralabteilung für Chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich

*Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich

**Institut für Kernphysik, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich

Abstract

Tantalum was used as target material in a spallation source where the neutrons are produced via spallation reactions between a highly energetic proton beam ($E_p \approx 800$ MeV) and the heavy metal target. Spallation nuclides of tantalum, trace impurities in irradiated tantalum and their reaction products after neutron activation of trace element impurities in tantalum can be isolated from the tantalum matrix and simultaneously from the expected high ^{182}Ta activity by liquid-liquid extraction methods developed in two special versions. Since target samples are not yet available investigations were carried out on inactive tantalum and on "simulated" target samples. The "simulated" samples were prepared by the irradiation of tantalum with thermal neutrons in the FRJ-2 reactor. Besides high ^{182}Ta activity, many other radionuclides were produced by (n, γ)-reactions from trace impurities in the tantalum at low activities.

Trace impurities were analyzed in the aqueous phase using the sensitive double focusing inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). The detection limits for most impurities in tantalum were in the ng/g range. First experiments in coupling HPLC and ICP-MS for the separation of isobaric interferences (radioactive and stable isotopes at the same nominal mass) are described.

The radionuclides were measured after matrix and simultaneously ^{182}Ta separation by γ -ray spectrometry with high sensitivity. The "simulated" samples were also subjected to the determination of trace impurities by neutron activation analysis (NAA) and the results were compared with those obtained by ICP-MS.

1. Introduction

Steady-state reactors for the production of neutron beams have almost reached their technological limit, any possible improvement being not better than a factor of 2 or 3.

New frontiers are now being opened up by so-called spallation sources where the neutrons are produced via spallation reactions between a highly energetic proton beam ($E_p > 500$ MeV) and a heavy metal target, such as Hg, Ta, W and U. The improvement with the spallation sources is estimated to be orders of magnitude compared to current steady-state reactors.

At the moment, there are four pulsed spallation sources in operation worldwide with relatively low powers; the most powerful is ISIS at the Rutherford Appleton Laboratory (RAL) in Didcot (UK) with 150 kW ($E_p = 800$ MeV). Two spallation sources are under construction at the moment: the most powerful is SINQ at the Paul Scherrer Institute (PSI) in Villigen (Switzerland) which is a continuous source with a power of up to 900 kW ($E_p = 600$ MeV). SINQ is planned to begin operation in October 1996. Many spallation sources have been proposed in the last few years, and among them the European Spallation Source (ESS) represents a very challenging project with 5 MW power ($E_p = 1.3$ GeV) and a short pulse length (ms). This project is supported by the European Community and in its two-year feasibility study (December 1994 - November 1996) work was done in a collaboration between many European laboratories, among which Research Centre Juelich and RAL are the most active. One of the problems be faced for this project is the choice of structural target materials; the radiation yield in the proposed ESS target is very high and this produces detrimental effects on the mechanical properties of the materials. The field of radiation damage has up to now mainly been engaged with fission and fusion reactor materials research, which produce different amounts of helium and hydrogen during irradiation but displacement-per-atom (dpa) values similar to those in a spallation source. As a first approximation, the mechanical properties of materials irradiated in fission reactors can be used in order to design the target components of ESS, but a proper investigation plan is needed for the spallation materials. Since such highly powerful spallation sources as the ESS do not yet exist, the best opportunity we have is to investigate the materials irradiated at ISIS and at the Los Alamos National Laboratory (LANL) where a 800 kW proton irradiation facility (LAMPF) is in operation. Among the proton-irradiated materials available nowadays, one of the most relevant is the Ta target irradiated non-continuously at ISIS between November 1988 and June 1994 (Fig.1).

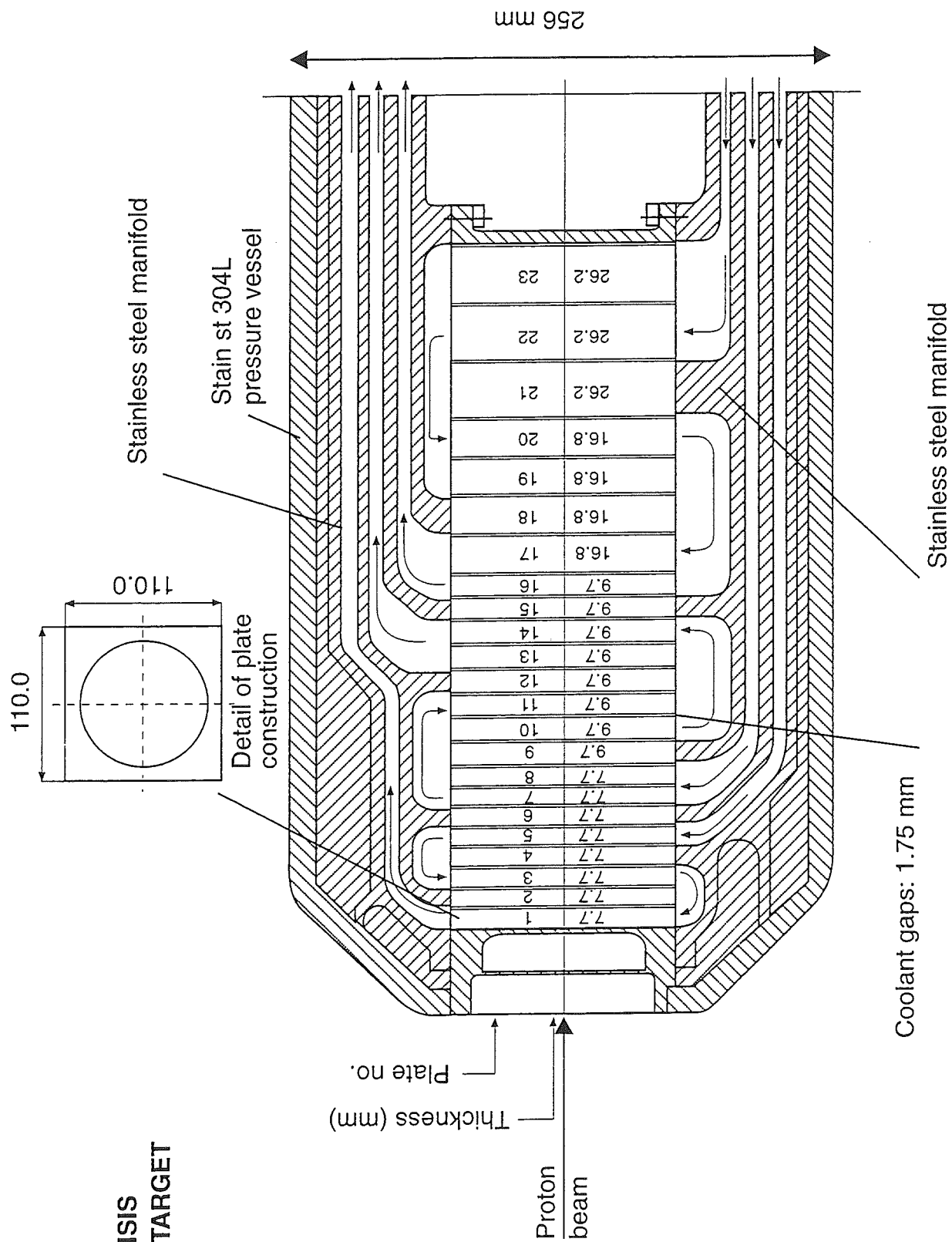


Fig. 1: Complete layout of the heavy-water-cooled ISIS target with 23 Ta plates of different thicknesses and the austenitic stainless steel AISI 304L housing.

It was the target used to supply neutron beams to the users of the neutron scattering facility; Ta is found to be preferable to U even if the neutron yield is lower because of the lifetime of the component. At ISIS some U targets were used in operation but they did not last more than a few months because of swelling problems in U under irradiation.

The Ta target was taken out of operation after such a long time, not because of technical problems, but for safety reasons. This heavy-water-cooled component, as a spallation target, was irradiated with high-energy protons (up to a dose of 7.7 dpa) with the outcoming fast neutrons amounting to about an equivalent dose. It consists of 23 plates (110 x 110 mm² of surface area) with thicknesses varying from 7.7 to 26.2 mm in order to produce the same energy deposition and with a housing made of austenitic stainless steel AISI 304L. It was irradiated up to a total charge of 1.74 Ah, which corresponds to about 1 year of full operation at ISIS and to about 3 weeks of full power operation in ESS. The ISIS proton beam has a circular shape about 90 mm in diameter with a parabolic distribution, with the maximum in the center. This produces non-constant irradiation within the proton beam area, while the fast neutron flux is homogeneously distributed and produces constant irradiation. We therefore divide the ISIS target between materials irradiated with protons and fast neutrons (the 23 Ta plates (about 30 kg) together with the steel target beam windows) and materials irradiated solely with fast neutrons (all the rest).

Other interesting materials are irradiated at LAMPF: two PSI windows made of martensitic stainless steel DIN 1.4926, the LAMPF beam window made of Ni-base Superalloy INCONEL 718 and a water degrader made of INCONEL 718 and austenitic stainless steel AISI 316.

The transport of the Ta target from RAL to KFA took place in June 1996. When the target is removed from the flask, the following investigations will be performed:

- cutting the assembly
- scanning spectroscopy for the determination of the beam center of each plate and steel window
- cutting specimens for tensile, shear punch and bending tests from the plates and windows
- microhardness measurements radially from the beam center of each plate and window
- radiochemical and mass spectroscopic analysis radially from the beam center of each plate.

In order to determine the concentrations of radioactive and stable nuclides in an irradiated tantalum target of a spallation neutron source different analytical methods such as radiochemical methods after the separation of matrix and enrichment of spallation products, instrumental gamma-ray spectrometry, liquid scintillation counting and inductively coupled

plasma mass spectrometry (ICP-MS) will be applied. The concentrations of spallation nuclides (estimated by theoretical calculations) varies between 1 ng/g and 50 µg/g

- tensile tests
- shear punch tests
- bending tests
- TEM observations.

The measurements will yield information on the mechanical properties of Ta and steel after irradiation in a spallation target as well as an estimation of the nuclides produced in Ta during the irradiation. Normally the overall activity of the irradiated materials is calculated by nuclear codes, such as HETC, and up to now their results have not been confirmed by experimental results. We have therefore considered the radiochemical and the mass spectroscopic analysis in our investigation plan in order to obtain some indication of the validity of the codes used with experimental results. Moreover, we would also like to see if there are relations between the mechanical properties and the daughter nuclides produced in different concentrations, depending on the position in the target.

Calculations for comparison with experiments

The calculations for the comparison of measured results with calculated ones can be performed in the following manner. We exactly describe the geometry of the tantalum target, at least for all target plates, and then calculate the amount of nuclides produced by the spallation process inside the plates using the HETC (High Energy Transport Code) of the HERMES (High Energy Radiation Monte Carlo Elaborate System) /1/ code system. Those calculated nuclide production rates are passed on to the nuclide generation and depletion code ORIHET (an adaption of the Oak Ridge Isotope GENeration and depletion code ORIGEN using nuclide production rates calculated by HETC) /2/ which calculates the decay chains, so that for the time being the total amount of different nuclides, the radioactivity, and the afterheat of the tantalum target can be determined. The results can then be compared with measured ones.

It is quite clear that the calculated results, especially for individual nuclides, depend strongly on the production rates calculated by HETC. The comparison of the amounts of different nuclides may therefore give some information to the spallation code developers about the parameters or models they use. Some first rough calculations for the spent ISIS target show, for example, that

the HETC code gives some remarkable differences for the calculations with and without the possibility of fission of the residual nuclei. For example, no nuclides with charge numbers from 30 to 56 are generated for the calculation without fission. Therefore a measurement of all possible spallation nuclides in the whole mass range could help to find out whether the calculations with or without fission are superior. For our calculations we chose the following nuclides: ^{75}Se , ^{83}Rb , ^{88}Y , or ^{133}Ba because they are described by Erdtmann /3/ as experimentally determinable without too many difficulties. Another nuclide might be ^{158}Tb , which cannot be generated by decay chains and which therefore could give a direct comparison between the measured amount and the calculated production rate. Fig. 2 shows the yield of spallation nuclides after the irradiation of tantalum as a function of mass number.

It should be mentioned that for the tantalum plates deep inside the ISIS target the spallation process has produced a shower of particles of different energies, so that the comparison of those results seems to be more difficult than for the first target plate.

Mass spectrometric analysis

In order to verify the theoretical model for the calculation of spallation yields by the irradiation of a tantalum target with high energy protons, experimental measurements of the concentrations of radioactive and stable nuclides formed in this process are planned. Furthermore, many impurities present in original tantalum can, however, give rise to radioactive spallation products when tantalum is irradiated by 800 MeV protons. A mass spectrometric method for the determination of trace impurities and spallation nuclides in a tantalum target was developed in our laboratory and described in /4/. In order to reduce the expected high ^{182}Ta activity of the samples - produced by the (n,γ) -reaction of thermalized spallation neutrons with the matrix - it was therefore necessary to separate the matrix tantalum and simultaneously the ^{182}Ta activity from the trace impurities.

Among the analytical methods, mass spectrometric techniques are distinguished as universal, powerful and very sensitive for the characterization of high-purity metals and alloys. They permit the simultaneous determination of all chemical elements with a wide coverage, a high efficiency of evaporation and ionization of solid or dissolved samples, and with a high absolute and relative sensitivity. Trace impurities in high-melting metals such as tantalum, zirconium, hafnium, niobium

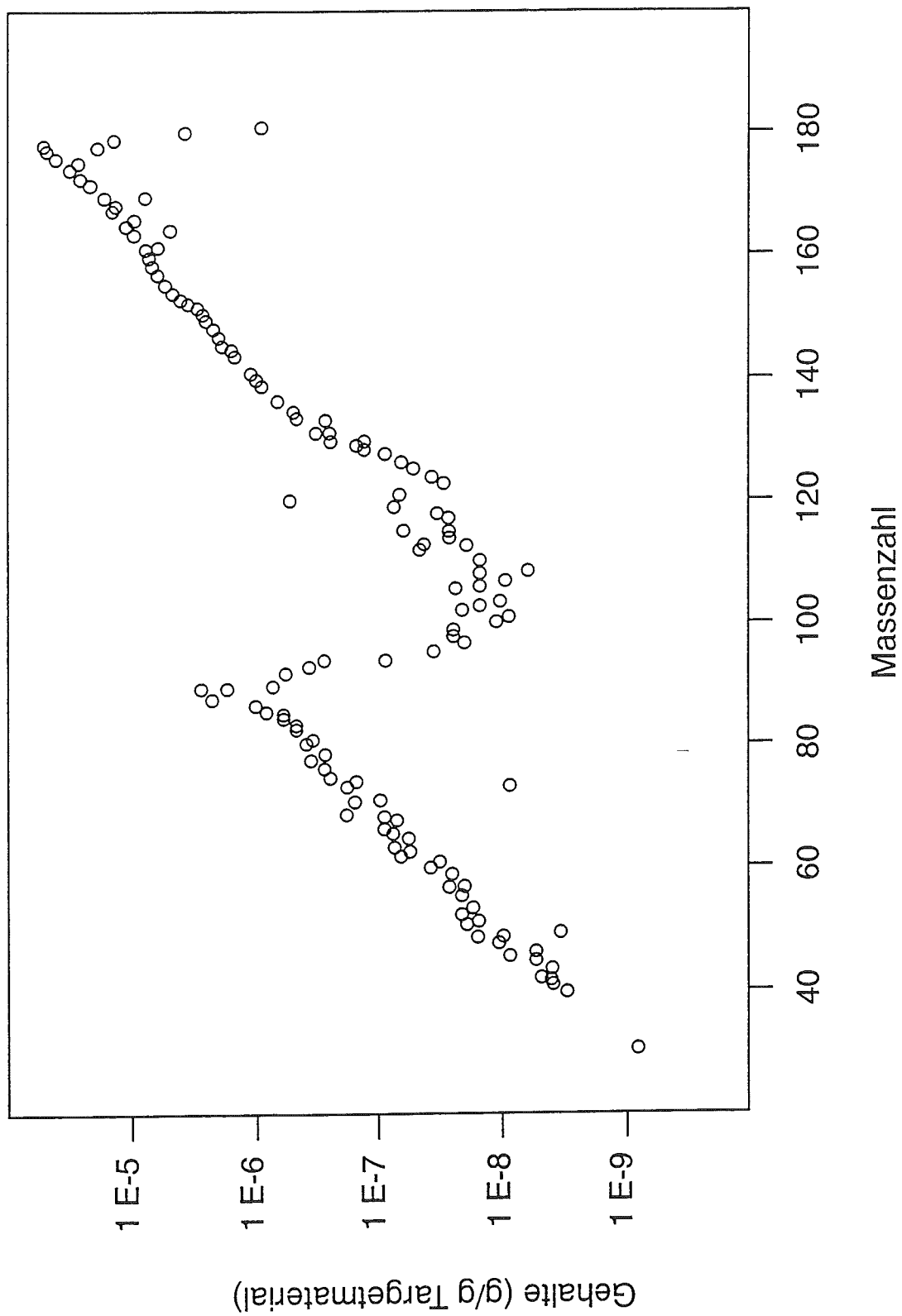


Fig. 2: Yield of spallation nuclides after the irradiation of tantalum as a function of mass number.

or molybdenum can be determined directly by solid-state mass spectrometric methods such as spark source mass spectrometry (SSMS) /5/, glow discharge mass spectrometry (GDMS) /6/ or laser ionization mass spectrometry (LIMS) /7/. The accuracy and precision of solid-state massspectrometric methods is limited by the lack of suitable reference materials and by inhomogeneities of trace elements in the solid sample. To avoid the inhomogeneity problem metals or alloys can be analyzed sensitively using ICP-MS after dissolution and optimal dilution. In general, in trace element analysis molecular and cluster ions (e.g. oxide ions, hydride ions, hydroxide ions and argon molecular ions), multiply-charged atomic ions - formed by inductively coupled plasma ionization - can disturb the determination of analyte ions. The trace element analysis of tantalum by ICP-MS is easy because tantalum has two stable isotopes (^{181}Ta and ^{180}Ta), with the isotopic abundance of 99.988% for ^{181}Ta . Therefore interferences (except e.g. $^{181}\text{TaO}^+$ and $^{197}\text{Au}^+$) which could result in poorer limits of detection (LOD) are scarcely possible. We studied the separation of trace impurities from different matrices (e.g. scandium, Zircaloy, biological matrices) through simple separation steps and were able to considerably improve the LOD by suppressing matrix effects (by separation of high salt concentration in solution) /8-10/ and making it possible to quantify many impurities at the ng/g range. The isolation of the spallation nuclides and impurities from the matrix would be particularly necessary in the case of irradiated tantalum in order to reduce the radioactive doses to the operator by mass spectrometric measurements. The previous report /4/ described the mass spectrometric results of trace impurities in non-irradiated tantalum samples after matrix separation. For these measurements a low resolution ICP-MS with a quadrupole analyzer was used. In this paper further developments in the determination of spallation nuclides and trace impurities after separation from tantalum using a double focusing ICP-mass spectrometer will be described.

Powerful mass-spectrometric detection methods appear particularly suitable for determining long-lived radionuclides, especially since with alternative radio-analytical procedures for detecting such nuclides long measuring times are generally required.

In the past few years, ICP-MS with a quadrupole analyzer (ICP-QMS) has been increasingly used for the characterization of radioactive samples. The present work investigates the efficiency of a double-focusing sector field ICP mass spectrometer for determining long-lived radionuclides. Although the maximum resolution $m/\Delta m$ (approx. 10000) of a sector field ICP-MS is significantly higher than that of an ICP-QMS, nevertheless this resolution is by no means sufficient to separate

isobaric atomic ions. Particularly in the analysis of radioactive samples, isobaric interferences from atomic or molecular ions (e.g. $^{107}\text{Pd}^+$ - $^{107}\text{Ag}^+$, $^{79}\text{Se}^+$ - $^{38}\text{Ar}^{40}\text{ArH}^+$) represent a serious problem since mathematical corrections cannot be applied due to the generally unknown isotope abundance. This leads to the conclusion that ICP-MS must be extended to cover the occurrence of isobaric atomic ions. This extension comprises a chemical separation procedure which must be applied before the mass-spectrometrical determination. High-performance liquid chromatography (HPLC) is particularly suitable for separating isobaric nuclides. In order to minimize the danger of contamination, reduce the limits of detection and shorten the analysis time, an on-coupling of HPLC-ICP-MS was established in this work and its efficiency tested on the basis of the separation of lanthanides, which are to be expected in the Ta sample. The experimental setup is described in /12/.

γ -ray spectrometry

Many nuclides produced in the tantalum target by spallation and other nuclear reactions are radioactive γ -ray emitters. γ -rays are highly energetic electromagnetic radiation with a discrete energy spectrum. Most of them can be measured simultaneously by γ -ray spectrometry.

The difficulty of determining radionuclides of lower activities in irradiated tantalum target samples is due to the expected high activity of ^{182}Ta produced by the secondary (n, γ)-reaction of thermalized spallation neutrons with the target material. Unfortunately, the nuclide ^{182}Ta emits many γ -quants which results in many γ -lines in the γ -ray spectrum and a high Compton background. Many other nuclides with low activities cannot be measured because they cannot be distinguished from the high Compton background. Additionally, there are γ -line interferences for some nuclides. For sensitive measurements a chemical matrix and simultaneously ^{182}Ta separation is necessary.

2. Experimental

Instrumentation and chemicals

A double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS; "Element", FINNIGAN, MAT, Bremen, Germany) with reverse Nier Johnson geometry was employed in the present work. The applied ICP-MS operating parameters are summarized in Table 1.

Table 1: Experimental parameters of mass spectrometric methods for analysis of tantalum

Ion source		
ICP-MS: Atomization and ionization in inductively coupled plasma		
Rf-power	1200 W	
Operating pressure	10^5 Pa	
Frequency of generator	27.12 MHz	
Coolant gas flow rate	14 Lmin ⁻¹	
Auxiliary gas flow rate	0.7 Lmin ⁻¹	
Nebulizer gas flow rate	1 Lmin ⁻¹	
Plasma temperature	$6 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^3$ K	
Ion separation		
Double-focusing mass spectrometer	Mass range:	1 - 260 u
(Reverse Nier-Johnson geometry)	Mass resolution [m/Δm]:	300, 3000, 7500
Ion Detection	SEM	
Electrical ion detection:	Faraday cup	

The instrument was adjusted to give optimal ion intensities of analyte elements by controlling the aerosol flow rate as well as the rf power. The standard deviation of measurements was based on 10 measurements for each sample.

Activity measurements of the γ -ray emitters were performed with a high-resolution γ -ray spectrometer system including a high-purity germanium detector (Ortec), multichannel analyzer from Nuclear Data and a Micro-VAX Workstation for data processing. For the evaluation of the γ -ray spectra a peakfit procedure from Nuclear Data was applied.

The tantalum samples were dissolved in PE vials of 50 ml volume and the separations (liquid-liquid extractions) were carried out in the same vials to reduce sample contamination.

Ultrapure mineral acids (E. Merck, Darmstadt, Germany) and reagents were used to dissolve the sample of tantalum. Spex spectra grade solutions or those available from the National Institute of

Standards and Technology (NIST) were employed for the preparation of calibration standards and for spikes. Deionized water was obtained from a Millipore Milli-Q Plus water purification system. The tantalum samples were dissolved in PE vials of 50 ml volume and the extractions were carried out in the same vials to reduce sample contamination. The extraction agents methyl isobutyl ketone and tetrahexylammonium bromide were reagent-grade from Merck, Darmstadt, Germany.

Preparation of a "simulated" target sample

Since target samples are not yet available investigations were carried out with "simulated" target samples. For the simulation, 50 mg of tantalum was irradiated with thermal neutrons in the FRJ-2 reactor (heavy-water-moderated, Research Center Jülich, Germany) for 1 hour with a flux of $\Phi_{th} = 1 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Besides a high ^{182}Ta activity, many other radionuclides were produced by (n, γ)-reactions from trace impurities in the tantalum at low activities. These samples represent very realistic target samples as it does not make any difference how the radionuclides are produced. They were subjected to the separation of the tantalum matrix. For that purpose a chemical separation procedure was applied which is described in a previous paper [11]. Applying this procedure the amount of tantalum and simultaneously the ^{182}Ta activity is decontaminated to about 0.0003 % from 49 elements. After tantalum separation and thus the removal of the ^{182}Ta activity other nuclides can be measured with high sensitivity. The measuring fraction can be used for γ -ray spectrometry and also for ICP-MS.

3. Results and discussion

Because the radioactive tantalum samples from the spallation neutron source were not yet available trace element determinations of two different types of inactive tantalum were performed by ICP-MS and NAA after matrix separation. Furthermore, a radionuclide analysis was carried out by γ -ray spectrometry with the "simulated" target samples described above.

Determination of trace impurities in tantalum by mass spectrometry

Analysis results of two inactive tantalum samples after matrix separation using the double-focusing sector field ICP-MS after matrix separation (summarized in Table 2) are comparable to the measurements by ICP-QMS and SSMS described in [4].

Table 2: Results of mass spectrometric analysis of tantalum (concentration [$\mu\text{g/g}$])

Element	Sample 1	Sample 2
Li	<0,47	<0,5
Al	$1,52 \pm 0,05$	$4,01 \pm 0,42$
V	<0,006	$0,019 \pm 0,004$
Cr	<0,074	$3,07 \pm 0,40$
Fe	$0,88 \pm 0,09$	81 ± 5
Co	$0,023 \pm 0,006$	$0,33 \pm 0,06$
Ni	$3,6 \pm 0,7$	$3,4 \pm 0,6$
Cu	$0,25 \pm 0,06$	<1,4
Zn	$0,45 \pm 0,15$	<0,3
Rb	$0,050 \pm 0,006$	$0,016 \pm 0,001$
Sr	$0,11 \pm 0,03$	$0,008 \pm 0,001$
Zr	$0,34 \pm 0,10$	$0,13 \pm 0,3$
Nb	187 ± 37	$11,6 \pm 2,3$
Mo	$17,6 \pm 0,6$	$2,04 \pm 0,25$
Ag	<0,7	<0,5
Cd	<0,14	<0,3
Cs	<0,03	<0,03
Ba	$0,06 \pm 0,02$	<0,14
La	<0,006	<0,01
Ce	<0,017	<0,01
Pr	<0,012	<0,005
Nd	<0,066	<0,015
Sm	<0,172	<0,01
Eu	<0,003	<0,015
Gd	<0,004	<0,05
Tb	<0,002	<0,003
Dy	<0,002	<0,004
Ho	<0,0015	<0,004
Er	<0,001	<0,003
Tm	<0,0011	<0,003
Yb	<0,007	<0,003
Lu	<0,001	<0,005
Hf	<0,11	$0,011 \pm 0,003$
W	208 ± 20	14 ± 1
Ir	$0,49 \pm 0,04$	<0,1
Pb	$0,48 \pm 0,05$	$0,22 \pm 0,02$
Bi	<0,005	<0,005
Th	$0,086 \pm 0,04$	$0,087 \pm 0,002$
U	<0,014	<0,007

The purity of the tantalum samples 1 and 2 was determined to be 99.96% and 99.99%, respectively. Limits of detection (LOD) in ICP-MS for pure original tantalum metal sample after matrix separation by extraction are in the 1- 100 ng/g range. In comparison to ICP-MS measurement using a quadrupole analyzer described in /4/, a LOD improvement of one order of magnitude was achieved. The higher concentrations of V in ICP-QMS in comparison to these measurements at a mass resolution of 3000 could be explained by interferences of analyte ions with molecular ions. In order to decrease the radioactivity of sample solutions the sample solution uptake will be reduced from 1 mL/min to 0.015 mL/min. Investigations of trace and ultratrace analysis using a microcentric nebulizer for sample solution introduction in ICP-MS are in progress. In a first step an on-line coupling of HPLC and ICP-MS leads to a chromatographic separation of the lanthanides into the individual elements, and in a second step to a mass-spectrometric separation of the nuclides from each of the previously isolated elements. Information about the isotope pattern of the respective element can thus be obtained without the danger of misinterpretations due to isobaric interferences of lanthanide atomic ions with other atomic or molecular ions. Using α -hydroxyisobutyric acid and water as the eluent (gradient program), all the lanthanides can be separated down to the baseline if strongly acidic cation exchangers /12/ are used (Fig. 3).

Determination of the activity of radionuclides in a simulated target sample by γ -ray spectrometry

The simulated radioactive tantalum target sample was first measured with the γ -ray spectrometer without any treatment. Except for the ^{182}Ta nuclide no other nuclide could be found in the γ -ray spectrum because of the high Compton background. The specific activity of ^{182}Ta was measured as $1.7 \cdot 10^7$ Bq/g. After separation of the tantalum matrix - applying the separation procedure described in reference /11/ - the sample was measured again. In the final fraction of the separation the ^{182}Ta activity was below the detection limit of < 50 Bq/g and eight weakly active nuclides were measured with high sensitivity. The results are listed in Table 3.

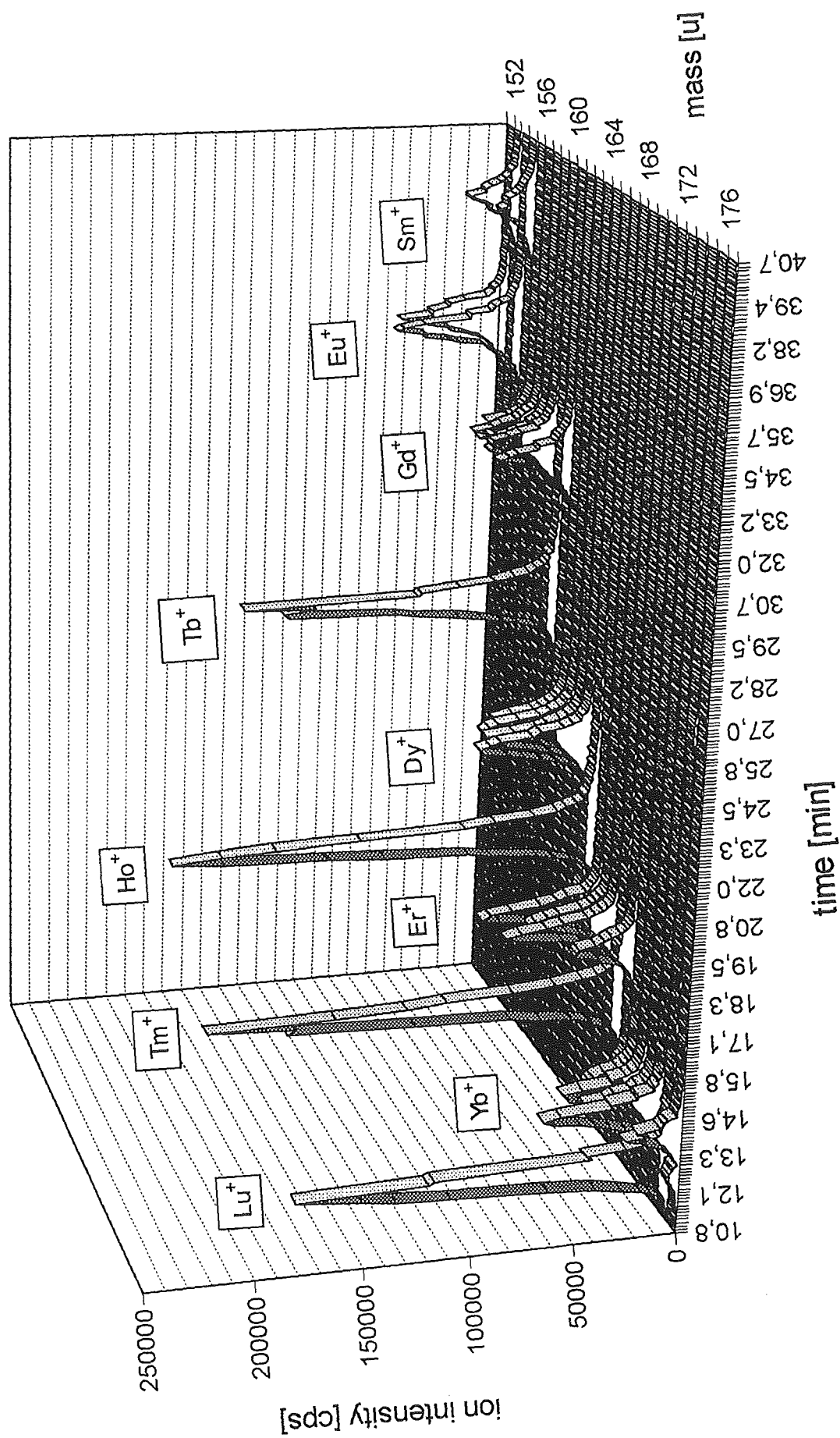


Fig. 3: Separation of lanthanides into elements and nuclides

Table 3: Specific activities of radionuclides in a tantalum sample irradiated with thermal neutrons. The radionuclides are activation products from trace impurities. They were measured after tantalum separation. The ^{182}Ta activity in the sample before separation was $1.7 \cdot 10^7 \text{ Bq/g}$.

Nuclide	Specific activity [Bq/g]
^{24}Na	8400 ± 500
^{42}K	1900 ± 100
^{51}Cr	670 ± 40
^{59}Fe	110 ± 7
^{60}Co	86 ± 6
^{76}As	1050 ± 70
^{99}Mo	105 ± 7
^{187}W	141500 ± 7000
^{182}Ta	< 50

Determination of trace impurities in tantalum by neutron activation analysis (NAA)

The same chemical separation procedure mentioned above can also be used for the neutron activation analysis of tantalum. Instrumental NAA is a powerful analytical method for the determination of trace elements in many matrices. Tantalum is an unsuitable matrix, however, because the (n,γ) -reaction on ^{181}Ta has a high cross section (21 b) and the resulting long-lived radionuclide ^{182}Ta (115 d) will overlap the γ -lines of all other radionuclides in the γ -ray spectrum. Therefore, trace element determination in tantalum with NAA can only be carried out after chemical separation of the tantalum matrix and thus the removal of the ^{182}Ta activity. This can be done by the radiochemical separation procedure developed. It was applied for the NAA of tantalum samples received from two different suppliers. For that purpose samples of 50 mg each were irradiated in the FRJ-2 reactor for 2 hours at a thermal neutron flux of $\Phi_{\text{th}} = 1 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Together with the samples a zirconium wire of about 3 mg was irradiated as a monitor for the thermal and epithermal neutron flux. For reasons of radiation protection only a relatively short irradiation time was chosen. This influences the detection limits, which depend on the irradiation

time. They can be improved by a longer irradiation if necessary. The results are summarized in Table 4.

Table 4: Contents of trace elements in two different tantalum samples, analyzed by neutron activation analysis and post-irradiation tantalum separation (concentration [$\mu\text{g/g}$])

Element	Sample 1	Sample 2
As	< 0.06	0.065 ± 0.007
Ba	< 7	< 4
Ce	< 0.3	< 0.1
Co	0.032 ± 0.003	0.81 ± 0.08
Cr	< 0.7	4.2 ± 0.4
Cs	< 0.02	< 0.02
Eu	< 0.001	< 0.001
Fe	< 8	207 ± 20
Ga	< 0.010	< 0.003
Gd	< 0.8	< 0.2
Hf	0.12 ± 0.2	< 0.01
Ir	0.55 ± 0.6	< 0.0003
K	< 0.2	1.2 ± 0.1
La	< 0.001	< 0.001
Lu	< 0.01	< 0.003
Mo	35 ± 3	2.5 ± 0.3
Na	0.082 ± 0.010	0.71 ± 0.07
Nd	< 1	< 0.6
Rb	< 0.5	< 0.6
Ru	< 0.1	< 0.07
Sb	< 0.02	< 0.005
Sc	< 0.001	< 0.001
Se	< 0.4	< 0.1
Sm	< 0.003	< 0.001
Tb	< 0.01	< 0.01
W	332 ± 30	6.6 ± 0.6
Yb	< 0.04	< 0.01
Zr	< 8	< 8
Zn	< 0.5	< 0.7

A comparison of the results of trace element determinations obtained by ICP-MS and NAA (see Tables' 2 and 4) shows a good agreement.

References

- /1/ P. Cloth et al.; HERMES, A Monte Carlo Program System for Beam Materials Interaction Studies Report Juel-2203, May 1988.
- /2/ J. Bell; ORIGEN, The ORNL Isotope Generation and Depletion Code ORNL-Report 118680, 1973.
- /3/ G. Erdtmann; Überlegungen zur chemisch-analytischen Bestimmung der langlebigen und stabilen Isotope in einem mit 800 MeV Protonen bestrahlten Tantal-Target, Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralabteilung für Chemische Analysen, Technische Notiz TN ZCH-RCA 95APR01, 18 April 1995.
- /4/ V.G. Panday, J.S. Becker and H.-J. Dietze, *Analytica Chimica Acta* (1996) in press.
- /5/ H.-J. Dietze, *Massenspektrometrische Spurenanalyse* (1975), Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig.
- /6/ X. Feng and G. Horlick, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 823.
- /7/ H.-J. Dietze and J.S. Becker, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 302 (1985) 490.
- /8/ V.K. Panday, J.S. Becker and H.-J. Dietze, *Fresenius J. Analyt. Chem.* 352 (1995) 3027.
- /9/ V.K. Panday, J.S. Becker and H.-J. Dietze, *Atomic Spectroscopy* May/June (1995) 97.
- /10/ V.J. Panday, K. Hoppstock, J.S. Becker and H.-J. Dietze, *Atomic Spectroscopy* May/June (1996).
- /11/ G. Küppers, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (1996), in press.
- /12/ W. Kerl, J.S. Becker, H.-J. Dietze, W. Dannecker, *Jül.-Bericht* 3272 (1996) 176.

Ultraspuren- und Isotopenanalytik des Urans mittels Sektorfeld-ICP-Massenspektrometrie

W. Kerl, J. S. Becker, H.-J. Dietze, W. Dannecker*

Zentralabteilung für Chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich, Germany

**Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, D-20146 Hamburg.*

Zusammenfassung

Es wird ein analytisches Verfahren zur Ultraspuren- und Isotopenanalytik des Urans mit einem doppelfokussierenden Sektorfeld-ICP-Massenspektrometer beschrieben. Der Schwerpunkt liegt in der Charakterisierung uranhaltiger Probenlösungen sehr geringer Konzentration ($< 1 \text{ pg/mL}$). Einflüsse verschiedener Geräteparameter auf die Richtigkeit und Präzision von Isotopenverhältnisbestimmungen werden untersucht. Unterschiedliche Probeneintragsysteme (Meinhard-Zerstäuber, mikrokonzentrischer Zerstäuber und Ultraschall-Zerstäuber) werden hinsichtlich ihrer Effizienz in der Uranisotopenanalytik getestet. Bei Verwendung eines Ultraschall-Zerstäubers ist eine Nachweisgrenze für Uran von 25 fg/mL erreicht worden.

1. Einführung

Die Analytik des Urans hat vor allem in Zusammenhang mit der Charakterisierung von radioaktiven Abfällen besondere Bedeutung erlangt. Für die Endlagerung uranhaltiger radioaktiver Abfälle verlangt das Bundesamt für Strahlenschutz vom Abfallablieferer Angaben zur Konzentration verschiedener Urannuklide. Die in den aktuellen Endlagerungsbedingungen für das in Betrieb befindliche Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM) festgelegten Begrenzungen sind für die Aktivitätskonzentration von Uran sehr restriktiv /1/. So dürfen zur Endlagerung vorgesehene Abfallgebinde im Mittel über eine Einlagerungscharge z. B. nicht mehr als $\text{ca. } 1.8 \text{ g } ^{238}\text{U/m}^3$ enthalten. Im Falle von ^{235}U sind sogar nur 0.05 g/m^3 zulässig.

Aufgrund der großen Menge an uranhaltigem radioaktivem Abfall rücken zeitsparende analytische Verfahren zur Charakterisierung solcher Abfallproben zunehmend in den Mittelpunkt des Interesses. Da Uran in radioaktiven Abfallproben nicht notwendigerweise in der natürlichen Isotopenverteilung auftritt, sind zur Untersuchung solcher Proben Analystechniken notwendig, die über eine Konzentrationsbestimmung hinaus eine Isotopenanalyse erlauben müssen. Das schließt einen großen Teil an empfindlichen Analystechniken, wie beispielsweise die weitverbreiteten Methoden der Atomspektrometrie /2,3/, von vornherein aus.

Für die Analyse uranhaltiger Abfallproben wird daher häufig die Alpha-Spektrometrie als nuklidspezifische Analystechnik eingesetzt /2/. Die Alpha-Spektrometrie bietet die Vorteile einer vergleichsweise einfachen Probenvorbereitung und niedrige Nachweisgrenzen, die sich nach der spezifischen Aktivität des jeweiligen Uranisotops richten. Aufgrund der extremen Langlebigkeit einiger Nuklide des Urans ($^{238}\text{U}(\tau_{1/2}): 4 \times 10^9 \text{ a}$, $^{235}\text{U}(\tau_{1/2}): 7 \times 10^8 \text{ a}$) ist diese Analystechnik allerdings unter Umständen zeitaufwendig.

Für die Ultraspuren- und Isotopenanalytik des Urans eignen sich ferner massenspektrometrische Analystechniken /4,5/. Dazu gehören u.a. die Thermionisations-Massenspektrometrie (TIMS) /6,7/, die vorrangig für Isotopenverhältnisbestimmungen hoher Präzision eingesetzt wird, die Laser-Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) /8/, die Tandem-Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) /9-11/ für den Nachweis äußerst geringer Konzentrationen und die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle (ICP-MS) /12-21/. Die moderne Multikollektor-ICP-MS ist für die sehr präzise Bestimmung von Isotopenverhältnissen (vergleichbar mit TIMS) ausgerichtet /22-24/.

Für die Analyse uranhaltiger radioaktiver Abfallproben wurde in den letzten Jahren verstärkt die ICP-MS mit Quadrupol-Analysator verwendet. Die mit dieser Multielement-Analystechnik erreichbare Nachweisgrenze im unteren pg/mL-Bereich reicht für die Bearbeitung der meisten mit der Urananalytik verbundenen Problemstellungen, die sich von der Charakterisierung von radioaktiven Abfallproben /25-31/ bis hin zur Untersuchung von Umweltproben /32-36/ erstrecken, bei weitem aus. Dies gilt auch für die maximal erreichbare Präzision bei Isotopenverhältnisbestimmungen, die bei etwa 0.5 % in Lösungen im ng/mL-Bereich liegt. Im Bereich der Nachweisgrenze treten bei Bestimmungen von Isotopenverhältnissen zwangsläufig größere

Fehler auf, da aufgrund der geringen Ionenintensitäten der statistische Fehler größeres Gewicht einnimmt.

In dieser Arbeit wurde die Effizienz eines doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometers mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle für die Ultraspuren- und Isotopenanalytik des Urans untersucht. Mit einem doppelfokussierenden Sektorfeld-ICP-Massenspektrometer läßt sich im Vergleich zu einem Quadrupol-ICP-Massenspektrometer die Nachweisempfindlichkeit um in der Regel zwei bis drei Größenordnungen steigern.

Es wurden Einflüsse auf die Richtigkeit und Präzision von Uran-Isotopenverhältnisbestimmungen mittels Sektorfeld-ICP-Massenspektrometrie untersucht, wobei der Schwerpunkt in der Charakterisierung von uranhaltigen Lösungen sehr geringer Konzentration (unterster pg/mL-Bereich und darunter) lag. Für Messungen in diesem Konzentrationsbereich reicht die Nachweisempfindlichkeit eines Quadrupol-ICP-Massenspektrometers nicht mehr aus. Darüberhinaus wurden unterschiedliche Probeneintragsysteme (Meinhard-Zerstäuber, mikrokonzentrischer Zerstäuber und Ultraschall-Zerstäuber) auf ihre Effizienz in der Isotopenanalytik des Urans hin getestet. Das hier entwickelte analytische Verfahren zur Ultraspuren- und Isotopenanalyse von Uran wurde anhand verschiedener Proben überprüft und die Ergebnisse mit denen der Alpha-Spektrometrie verglichen.

2. Experimenteller Teil

2.1 Instrumentelles

Alle Messungen wurden mit einem doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle (ELEMENT, Finnigan MAT, Bremen) durchgeführt. Die experimentellen Parameter sind Tab. 1 zu entnehmen

Tab. 1: Experimentelle ICP-MS-Parameter für die Bestimmung von Uran-Isotopenverhältnissen

ICP operating conditions	
forward power	1250 W
reflected power	< 2 W
coolant gas flow rate	13.5 L/min
auxiliary gas flow rate	0,7 L/min
nebulizer gas flow rate	0.73 L/min
mass resolution m/ Δ m	300
mass range of scan	235.036 - 235.044 u 238.043 - 238.059 u
sample time	0.005 - 0.01 s
mass window	2%
scan time	2 - 8 s
optimization	maximum ion intensity of 10 ng/mL of $^{238}\text{U}^+$ by using the according SRM
runs	5
passes	10
sampling cone	nickel with a 1.2 mm orifice
skimmer cone	nickel with a 0.9 mm orifice

Zur Optimierung von Zerstäubergasstrom und RF-Leistung wurde eine Lösung von 10 ng/mL Uran unter den in Abb. 1 aufgeführten Bedingungen gemessen (Verwendung eines Meinhard-Zerstäubers).

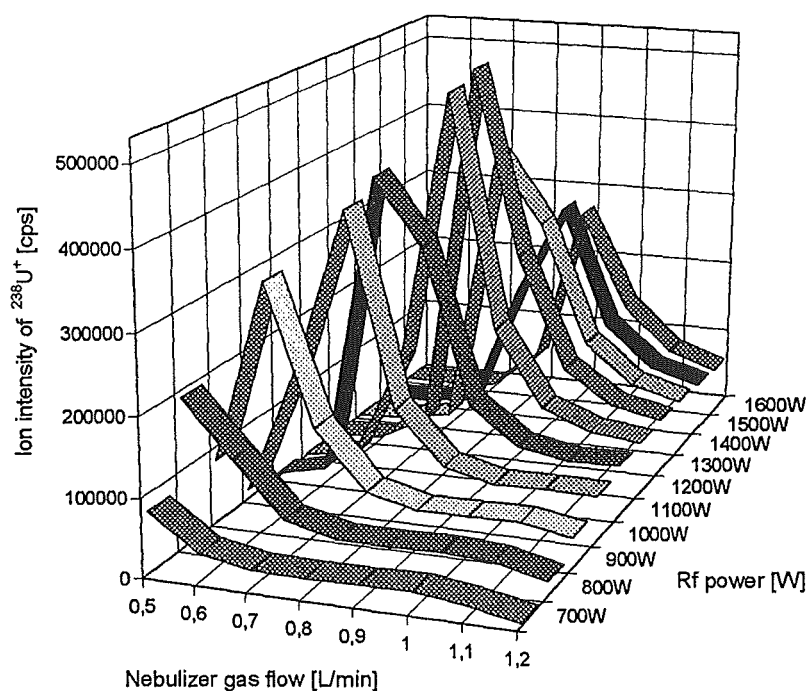


Abb. 1: Ionenintensität ($^{238}\text{U}^+$) vs Zerstäuber-Gasstrom und Rf-Leistung

Bei einem Zerstäubergasstrom von 0.73 L/min. und einer Leistung von 1250 W zeigte sich ein Maximum der $^{238}\text{U}^+$ -Ionenintensität.

Als Probeneintragsystem wurde ein Meinhard-Zerstäuber (1 mL/min., AHF Analysentechnik, Tübingen), ein mikrokonzentrischer Zerstäuber (MCN-100, CETAC Technologies, Inc. Omaha, U.S.A.) und ein Ultraschall-Zerstäuber mit integriertem Membran-Desolvator (U-6000 AT⁺, CETAC Technologies, Inc. Omaha, U.S.A.) verwendet. Es wurden sowohl Probenröhrchen aus PFA (Polyfluoralkoxy, Greiner GmbH, Solingen) als auch aus PS (Polystyren, Greiner GmbH, Solingen) verwendet.

2.2 Isotopen-Standards und zertifiziertes Standard-Referenz-Material

Standard-Lösungen wurden durch Lösen und Verdünnung der entsprechenden Isotopenstandards hergestellt. Die Präparation der Standardlösungen für natürliches Uran (National Bureau of Standards) geschah in der gleichen Weise. Es wurden zwei Isotopenstandards, der U-020 (National Bureau of Standards and Technology) und der CCLU-500 verwendet. Für den

CCLU-500 lag kein zertifiziertes $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Isotopenverhältnis, sondern ein mit Thermionisations-Massenspektrometrie bestimmter Wert ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,99991$) vor. Für den U-020-Standard beträgt das zertifizierte $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Isotopenverhältnis 0.02081. Standard-Referenz-Material SLRS-2 (Flußwasser) stammte vom National Research Council Canada.

Für die Korrektur der Massendiskriminierung wurde aus den Werten für das gemessene und das zertifizierte Isotopenverhältnis eines Isotopenstandards der Massendiskriminierungsfaktor bestimmt und mit diesem das gemessene Isotopenverhältnis in Probenlösungen mit Hilfe folgender Formel korrigiert:

$$R_t = R_m (1 + C)^{\delta m}$$

R_m = gemessenes Isotopenverhältnis
 R_t = wahres Isotopenverhältnis
 $(1 + C)$ = Massendiskriminierungsfaktor
 δm = Differenz nominaler Massen

Der Massendiskriminierungsfaktor $(1 + C)$ wurde anhand der Messung einer 1 ng/mL-Lösung des jeweiligen Isotopenstandards ermittelt.

Die Korrektur der Ionenintensität hinsichtlich Totzeiteffekten am Detektor erfolgte mit folgender Formel (gültig für $I_t \ll 1/\tau$):

$$I_t = I_m / (1 - \tau I_m)$$

I_m = gemessene Ionenintensität
 I_t = korrigierte Ionenintensität
 τ = Totzeit

Die Korrektur der Massendiskriminierung und der Totzeit erfolgte unabhängig voneinander.

2.3 Chemikalien und Proben

Deionisiertes Wasser wurde einer Millipore Mill-Q Plus Reinstwasseranlage entnommen. Alle verwendeten Säuren hatten Suprapur-Qualität (Merck, Darmstadt). Die Kalibrierlösungen wurden mit Salzsäure angesäuert (0.5%).

Zur Herstellung der Probenlösungen wurden das als Metallstück vorliegende Probenmaterial (70 g Uran) zunächst oberflächlich durch Abätzen mit konzentrierter Salpetersäure gereinigt. Die gereinigte Probe wurde in 10 mL konzentrierter Salpetersäure gegeben, auf einer Heizplatte 2 - 3 min. erwärmt bis sich nitrose Gase entwickelten und wieder herausgenommen. Anschließend wurde die Lösung mit 20 mL Wasser (denen 2 Tropfen 40 %ige Flußsäure zugesetzt worden waren) versetzt. Durch Bestimmung der Masse vor und nach dem Abätzen wurde die Massendifferenz und daraus die Konzentration der Probenlösung berechnet. Der Vorgang wurde einmal wiederholt, so daß zwei Probenlösungen mit einer Konzentration von 15 g/L und 21.2 g/L vorlagen. Für die Messung mittels ICP-MS wurden die Lösungen weiter verdünnt. Als zweite Probe standen 300 µL eines Salpetersäureauszugs von Graphit (aus dem Reaktorbereich) zur Verfügung.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Nachweisgrenze und Stabilität der Lösungen

Experimentelle Messungen haben gezeigt, daß die Nachweisgrenze für Uran nicht allein durch die Intensität des Untergrundes, sondern auch durch die Stabilität der Kalibrierlösungen bestimmt wird. Abb. 2 zeigt eine Kalibrierkurve im fg/mL-Bereich, die mit einem Ultraschall-Zerstäuber als Probeneintragsystem erstellt wurde.

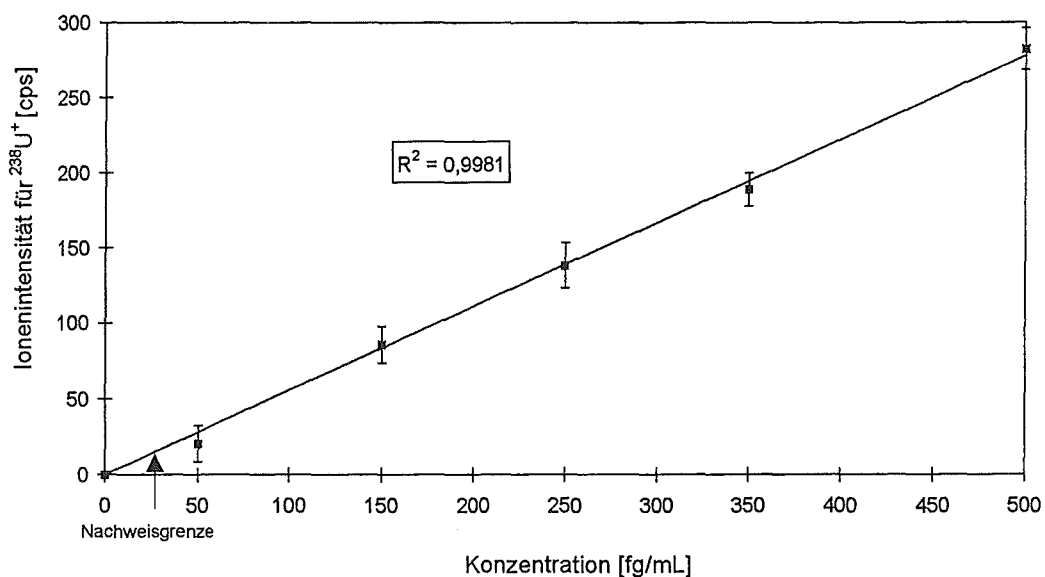


Abb. 2: Kalibrierkurve für Uran im fg/mL-Bereich

Die Stabilität der niedrig konzentrierten Kalibrierlösungen ist bei Verwendung von PFA-Gefäßen über einen Zeitraum von mindestens 2 Wochen gewährleistet. Bei Verwendung von Polystyren-Probengefäßen reduziert sich diese Zeit auf wenige Stunden.

Bei Uran-Lösungen im pg/mL-Bereich wurde über einen Zeitraum von 5 Monaten kein signifikanter Einfluß von Adsorptionserscheinungen festgestellt. Die Bestimmung von Uran in diesem Konzentrationsbereich in einem Flußwasserstandard (SLRS-2) zeigte sehr gute Übereinstimmung von zertifiziertem und gemessenem Wert:

SLRS-2	gemessene Konz. [ng/mL]	zertifizierte Konz. [ng/mL]
Uran	0.048 ± 0.001	0.049 ± 0.002

Die Nachweisgrenze für Uran (3σ Kriterium) wurde in frisch angesetzten Lösungen (PFA-Gefäße) bei Verwendung unterschiedlicher Probeneintragsysteme bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2: Vergleich unterschiedlicher Zerstäubertypen

Probeneintragsystem	Meinhard-Zerstäuber	Mikrokonzentrischer Zerstäuber	Ultraschall-Zerstäuber
Nachweisgrenze (3σ -Kriterium)	80 fg/mL	120 fg/mL	25 fg/mL
durchschnittlicher Probenverbrauch	0.6 mL/min	0.025 mL/min	2 mL/min
Präzision bei Isotopenverhältnis- bestimmungen	0.15 % RSD	0.25 % RSD	0.5 % RSD

3.2 Isotopenverhältnisbestimmungen

Um bei Isotopenverhältnisbestimmungen mittels ICP-MS zu richtigen Ergebnissen zu gelangen, sind Korrekturen des gemessenen Isotopenverhältnisses unbedingt erforderlich. Diese Korrekturen beinhalten zum einen die Massendiskriminierung, die vorrangig in der Ionenoptik auftritt, und zum anderen Totzeiteffekte in der Detektionselektronik. Beide Phänomene können unabhängig voneinander behandelt werden. Totzeiteffekte am Detektor werden im Gegensatz

zur Massendiskriminierung verstärkt bei hohen Ionenintensitäten beobachtet und fallen bei extremen Abweichungen des Isotopenverhältnisses vom Wert 1 besonders ins Gewicht. Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit des Isotopenverhältnisses bei der Analyse von U-020 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0.02081$) von der Ionenintensität und veranschaulicht den Einfluß der Totzeit.

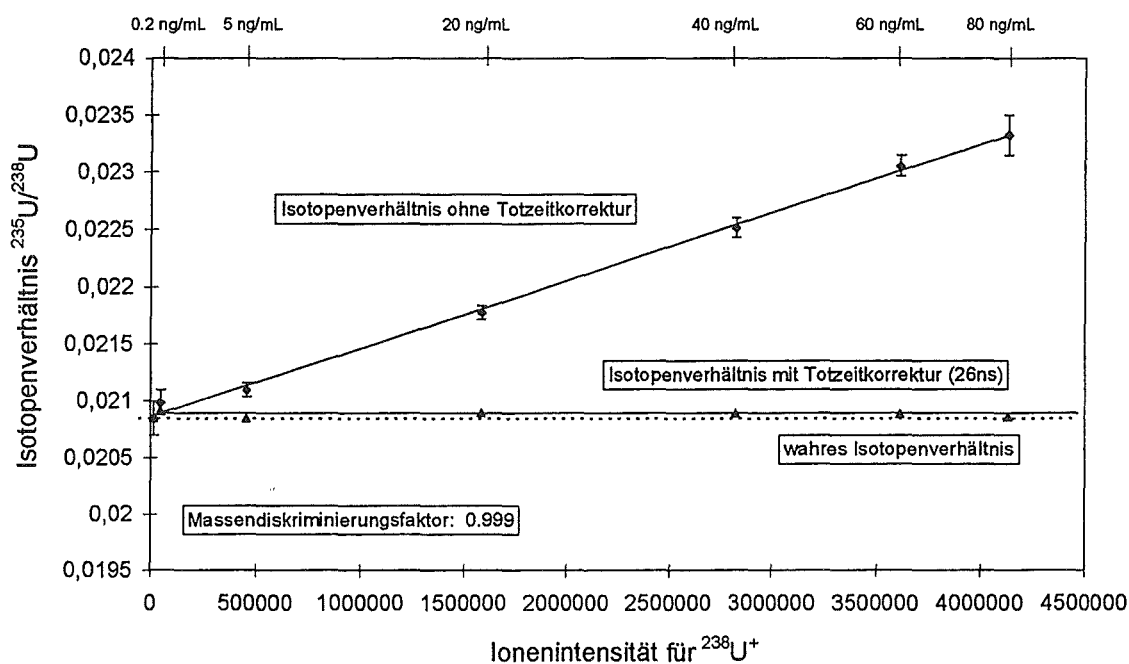


Abb. 3: Einfluß der Totzeit am Detektor auf das Isotopenverhältnis $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ bei der Analyse von U-020

Die Totzeit ist anhand von Isotopenverhältnisbestimmungen in Lösungen unterschiedlicher Konzentration zu 26 ns bestimmt worden.

Bei der Bestimmung von Uranisotopenverhältnissen richtet sich die Präzision zwangsläufig nach demjenigen Nuklid, welches in geringster Konzentration, d. h. mit der geringsten Ionenintensität, auftritt. Daher hängt bei Bestimmungen von Isotopenverhältnissen die Richtigkeit und Präzision nicht ausschließlich von der Gesamtkonzentration an Uran, sondern maßgeblich auch vom Isotopenverhältnis ab. Der geringst mögliche RSD-Wert wird durch die Poisson-Zählstatistik vorgegeben, d. h. das Isotop mit der geringeren Ionenintensität wird die Präzision maßgeblich bestimmen. Dieser theoretische RSD-Wert ist in der Praxis jedoch noch nicht erreicht worden.

Bei Bestimmungen des Isotopenverhältnisses $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ im Isotopenstandard CCLU-500 im ng/mL-Bereich ist ein reproduzierbarer RSD-Wert von unter 0.25 % (Präzision des Mittelwerts der Mittelwerte) erreicht worden. Die Richtigkeit ist nach Korrektur der Massendiskriminierung und Totzeit innerhalb der Standardabweichung gewährleistet. Der Massendiskriminierungsfaktor muß dazu vor jeder Messung bestimmt werden. Darüberhinaus hängen Richtigkeit und Präzision stets vom verfügbaren Probenvolumen ab. Experimentelle Messungen haben gezeigt, daß zum Erreichen einer Präzision von unter 0.5 % RSD bei einem Massenauf Lösungsvermögen $R = 300$ das Massenfenster nicht größer als 20 % der Peakbreite (Halbwertsbreite) sein sollte. Der Grund liegt in der für die Sektorfeld-ICP-Massenspektrometrie charakteristischen Peaksymmetrie (sog. „Flat-top Peaks“). Eine weitere Verkleinerung des Massenfensters bis auf 1 % der Peakhalbwertsbreite bewirkt keine signifikant bessere Präzision. Die Zeit für einen Scan über den Massenbereich eines Nuklids (Scanduration) hat bis zu einem Wert von 4 s keinen signifikanten Einfluß auf die Präzision der Messung, was auf die Stabilität der Plasmaparameter hinweist.

Im unteren pg/mL-Konzentrationsbereich und darunter wird der Fehler der Isotopenverhältnisbestimmung erwartungsgemäß größer. Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit der Richtigkeit und Präzision des Isotopenverhältnisses $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ im CCLU-500 von der Konzentration. Das wahre Isotopenverhältnis ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0.99991$) ist mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet.

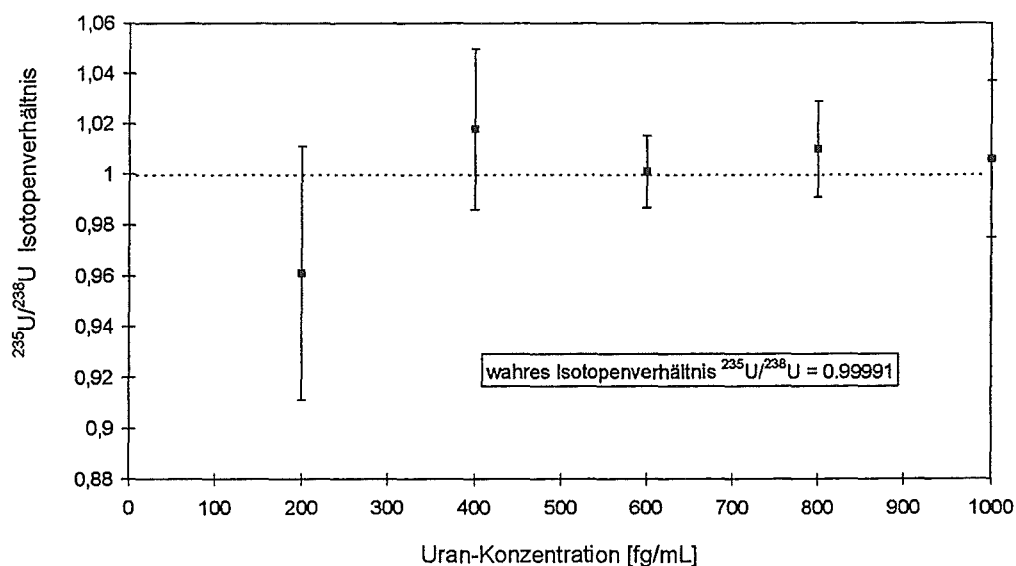


Abb. 4: Abhängigkeit des Isotopenverhältnisses $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ von der Konzentration im Isotopenstandard CCLU-500

Noch unterhalb einer Konzentration von 1 pg/mL ist die Richtigkeit bis auf etwa 4 % gewährleistet (RSD-Wert: 5-10%). Bei Isotopenverhältnisbestimmungen unterhalb 100 fg/mL ist eine Präzision von 15 % erreicht worden.

Anders verhält es sich bei Bestimmungen des $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Isotopenverhältnisses in Uran natürlichem Ursprungs ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,073$). Die Präzision richtet sich hier maßgeblich nach dem Fehler der Bestimmung der $^{235}\text{U}^+$ -Ionenintensität. Das Isotopenverhältnis $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ in Abhängigkeit von der Konzentration ist Abb. 5 zu entnehmen.

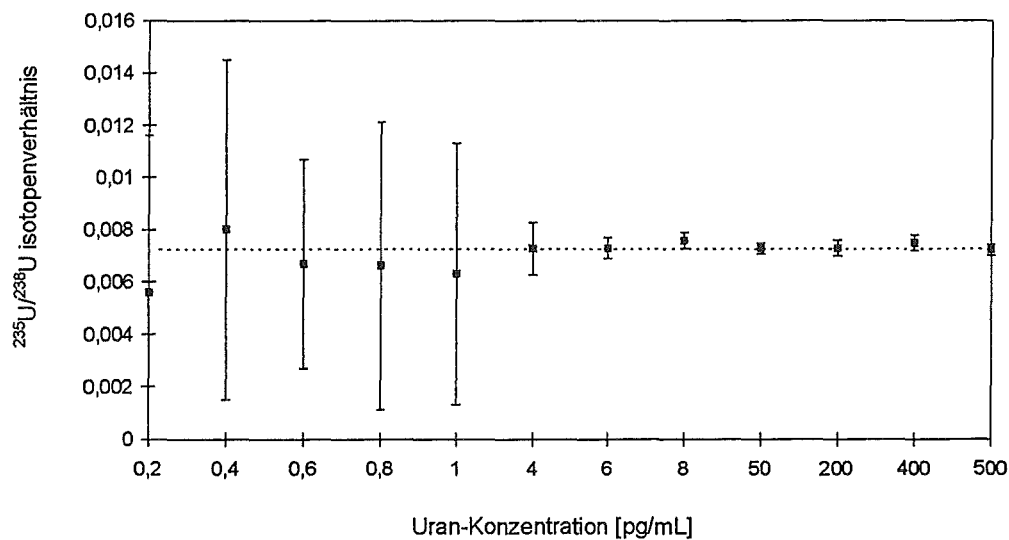


Abb. 5: Abhängigkeit des Isotopenverhältnisses $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ von der Konzentration in Uran natürlichem Ursprungs (Tabellenwert $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,073$)

Ab etwa 10 pg/mL ist die Richtigkeit bis auf etwa 3 % gewährleistet und verbessert sich bei einem weiteren Anstieg der Konzentration. Der RSD-Wert beträgt unter 10 %. Unterhalb von 10 pg/mL beträgt die Abweichung des gemessenen vom richtigen Isotopenverhältnis bis zu 12 % und der RSD-Wert steigt stark an.

3.3 Abundance Sensitivity

Besteht die analytische Problemstellung darin, solche Nuklide in einer Matrix zu bestimmen, deren Massen nahe am eigentlichen Matrixisotop liegen (z. B. Bestimmung von ^{237}Np in einer

^{238}U -Matrix), wird sowohl die Nachweisgrenze dieser Nuklide als auch die Richtigkeit und Präzision bei Isotopenverhältnisbestimmungen maßgeblich durch die Ionenintensität des Matrix-Nuklidions beeinflusst (Abundance Sensitivity, häufig als Verhältnis der Ionenintensitäten auf Masse 237 und 238 u definiert) /37/. Genauso kann die Präzision einer Uran-Isotopenanalyse durch dieses Phänomen beeinträchtigt werden. Dies ist allerdings nur dann der Fall, wenn die Ionenintensitäten auf benachbarten Massen extreme Unterschiede (mehr als 5 Größenordnungen) aufweisen. Abb. 6 vermittelt den Einfluß der $^{238}\text{U}^+$ -Ionenintensität auf die benachbarten Massen in einer uranhaltigen Lösung (Die Konzentration beträgt hinsichtlich ^{238}U 23 mg/L).

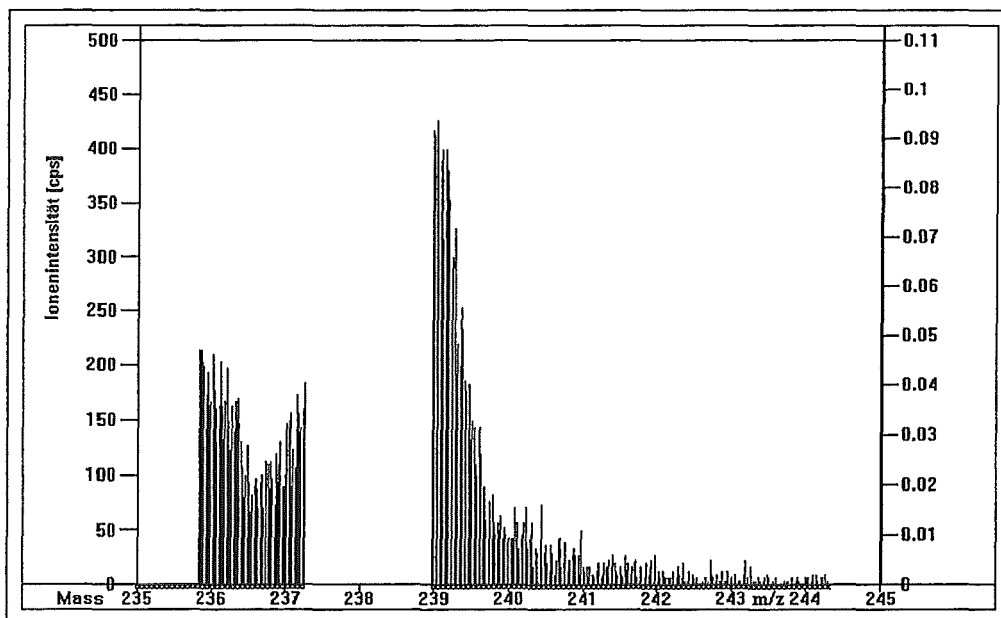


Abb. 6: Massenspektrum einer Uranprobe (23 mg/L). Die Massenbereiche 237.2 - 238.8 u und 234.3 - 235.8 u sind ausgeblendet

Um den Detektor nicht zu überlasten, wurden die Massenbereiche von 234.3 u - 235.8 u und 237.3 u - 238.9 u übersprungen (Skip-Bereiche). Der Einfluß der hohen $^{238}\text{U}^+$ -Ionenintensität, die sich über mehrere Massen ober- und unterhalb des eigentlichen Ionenintensitätsmaximums auf Masse 238 u erstreckt, auf die benachbarten Massen ist deutlich zu erkennen. Die Präzision des $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Isotopenverhältnisses wird maßgeblich durch die Abundance Sensitivity beschränkt. Eine höhere Auflösung (z. B. $R = 3000$) würde zwar den Einfluß der hohen $^{238}\text{U}^+$ -Ionenintensität zurückdrängen, gleichzeitig aber einen Intensitätsabfall um mehr als eine

Größenordnung bewirken, so daß dann die Präzision des $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Isotopenverhältnisses durch die Nachweisgrenze für ^{236}U bestimmt würde.

3.4 Ergebnisse der Isotopenanalyse von Uran

Mit dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren wurde eine Uran-Isotopenanalyse in zwei unterschiedlichen Proben durchgeführt. Zum einen handelte es um metallisches Uran, welches im Vergleich zu natürlichem Uran an ^{235}U angereichert war, und zum anderen um einen Salpetersäureauszug einer Graphitprobe aus dem Reaktorbereich. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3: Ergebnisse der Uranisotopenanalyse

	Tabellenwert	ICP-MS		α -Spektrometrie
	nat. Uran	radioaktive Abfallprobe	angereichertes Uran	
$^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$	—	$0,0605 \pm 0,005$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	—
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$0,0143 \pm 0,003$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$(7,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$7,258 \cdot 10^{-3}$	$0,0872 \pm 0,003$	$(2,345 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	$(2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$
$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	—	$0,0847 \pm 0,005$	$< 3 \cdot 10^{-5}$	—

Nur für die erstgenannte Probe liegen Vergleichsmessungen mit der Alpha-Spektrometrie vor. Beide Analysetechniken gelangen im Rahmen der Standardabweichung zu übereinstimmenden Ergebnissen. Aufgrund der unter 3.3 erläuterten Abundance Sensitivity konnten für die mittels ICP-MS bestimmten Isotopenverhältnisse $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ und $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ im angereicherten Uran nur Maximalwerte angegeben werden. Die $^{238}\text{U}^+$ -Konzentration im Säureauszug des Graphits betrug 600 pg/mL.

4. **Schlußfolgerungen**

Die wesentlichen Vorteile der Sektorfeld-ICP-Massenspektrometrie liegen zum einen in der Tatsache, daß Isotopenanalysen in einem weiten Konzentrationsbereich von wenigen fg/mL bis hin zu µg/mL (und bei Verdünnung beliebig höher) durchgeführt werden können und zum anderen in der Schnelligkeit dieser Analysentechnik. Die mittels ICP-MS (mit Einfachauffänger) maximal erreichbare Präzision bei Isotopenverhältnisbestimmungen ist mit 0.1 - 0.5 % zwar für die Bearbeitung der meisten analytischen Problemfelder bei weitem ausreichend, reicht jedoch nicht an die Präzision der Thermionisations-Massenspektrometrie (TIMS) heran. Allerdings sind Uran-Isotopenanalysen mittels TIMS in niedrigen Konzentrationsbereichen (< ng/mL) ohne Anreicherung nicht durchführbar. Dies ist erst mit einem ICP-Massenspektrometer mit Mehrfachauffänger möglich, welches etwa die gleiche Präzision wie die TIMS erreicht. Die Stärke der Sektorfeld-ICP-Massenspektrometrie liegt vorrangig in der Isotopen- und Ultrapurenanalyse in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen (fg/mL - ng/mL) bei geringem Probenvolumen (< 1 mL), das bei Verwendung von mikrokonzentrischen Zerstäubern bzw. Direktinjektions-Zerstäubern auf wenige µL beschränkt werden kann. Bei der Leistungsfähigkeit der kommerziellen Sektorfeld-ICP-Massenspektrometer wird die Nachweisgrenze nicht mehr aufgrund mangelnder Nachweisempfindlichkeit limitiert, sondern vielmehr durch Kontaminationen in den verwendeten Chemikalien, Memory-Effekte und die begrenzte Stabilität von Probenlösungen sehr niedriger Konzentration (< 1pg/mL). Angesichts der Tatsache, daß für Bestimmungen mittels ICP-MS in der Regel Probenlösungen verwendet werden, sollte auf die Eigenschaften der für die Herstellung von Probengefäßen verwendeten Materialien besonderes Augenmerk gerichtet werden.

5. **Danksagung**

Die Autoren danken Herrn Dr. Küppers für die alpha-spektrometrischen Messungen und Herrn Dr. Steinmetz für die fachliche Beratung hinsichtlich der für die Endlagerung radioaktiver Abfälle geltenden Bestimmungen.

Literatur

- /1/ Kugel, K., Noack, W., Bard, Ch., Giller, H., Martens, B.-R., Brennecke, P.: Anforderungen an endzulagernde radioaktive Abfälle und Maßnahmen zur Produktkontrolle radioaktiver Abfälle-Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM), Teil 1: Einlagerungsbedingungen sowie Änderungen/Ergänzungen, Stand Februar 1995 (maßgeblich sind die mit dem BfS-Schreiben ET2.1/No/Sza vom 31.9.1995 bekanntgegebenen Änderungen/Ergänzungen zum ET-Bericht BfS-ET-14/92-REV-2 des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS)).
- /2/ Wild, E., Steffan, I., *Radiochim. Acta*, 1991, **54**, 85.
- /3/ Milonjic, Z., I., S., Comor, J., *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 1992, **158**, 23.
- /4/ Rosenberg, R. J., *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 1993, **171**, 465.
- /5/ Halverson, J. E., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1984, **223**, 349.
- /6/ Heumann, K. G., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1972, **9**, 315.
- /7/ McCormick, A., *Appl. Radiat. Isot.*, 1992, **43**, 271.
- /8/ Trautmann, N., Herrmann, G., Mang, M., Mühleck, C., Rimke, H., Sattelberger, P., Ames, F., Kluge, H.-J., Otten, E.-W., Rehklau, D., Ruster, W., *Radiochim. Acta*, 1988, **44/45**, 107.
- /9/ McDaniel, F. D., Matteson, S., Anthony, J. M., Weathers, D. L., Duggan, J. L., Marble, D. K., Hassan, I., Zhao, Z. Y., Arrale, A. M., Kim, Y. D., *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 1993, **167**, 423.
- /10/ Kilius, L. R., Litherland, A. E., Rucklidge, J. C., Baba, N., *Appl. Radiat. Isot.*, 1992, **43**, 279.
- /11/ Synal, H.-A., *Appl. Radiat. Isot.*, 1995, **46**, 457.
- /12/ Russ, G. P., Bazan, J. M., *Spectrochim. Acta*, 1987, **42B**, 49.
- /13/ Taylor, P. D. P., De Bièvre, P., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 395.
- /14/ Smith, M. R., Farmer, O. T., Reeves, J. H., Koppenaar, D. W., *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 1995, **194**, 7.
- /15/ Kinard, W. F., Bibler, N. E., Coleman, J., Wyrick, S. B., *Radiochim. Acta*, 1994, **66/67**, 259.
- /16/ Blair, P. D., *Trends in Analytical Chemistry*, 1986, **5**, 220.
- /17/ Van De Weijer, P., Vullings, J. M. G., Baeten, W. L. M., Laats, W. J. M., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, **6**, 609.
- /18/ Igarashi, Y., Kim, C. K., Takaku, Y., Shiraishi, K., Yamamoto, M., Ikeda, N., *Anal. Sci.*, 1990, **6**, 157.
- /19/ Hollenbach, M., Grohs, J., Mamich, S., Kroft, M., Denoyer, E. R., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 927.
- /20/ Kim, C.-K., Seki, R., Morita, S., Yamasaki, S., Tsumara, A., Takaku, Y., Igarashi, Y., Yamamoto, M., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, **6**, 205.

- /21/ Lycke, W., de Bievre, P., Verbruggens, A., Hendrichx, F., Rosman, K., Fresenius J. Anal. Chem., 1988, **331**, 214.
- /22/ Walder, A. J., Koller, D., Reed, N. M., Hutton, C., Freedman, P. A., J. Anal. At. Spectrom., 1993, **8**, 1037.
- /23/ Walder, A. J., Platzner, I., Freedman, P. A., J. Anal. At. Spectrom., 1993, **8**, 19.
- /24/ Walder, A. J., Freedman, P. A., J. Anal. At. Spectrom., 1992, **7**, 571.
- /25/ Forsyth, R. S., Eklund, U.-B., in: Recent Advances in Plasma Source Mass Spectrometry, edited by Holland, C., Durham, U.K., 1995, S. 15.
- /26/ Alonso, J. I. G., Thoby-Schultendorff, D., Giovanonne, B., Glatz, J.-P., Pagliosa, G., Koch, L., J. Anal. At. Spectrom., 1994, **9**, 1209.
- /27/ Alonso, J. I. G., Sena, F., Arbore, P., Betti, M., Koch, L., J. Anal. At. Spectrom., 1995, **10**, 381.
- /28/ Alonso, J. I. G., Babelot, J.-F., Glatz, Cromboom, O., Koch, L., Radiochim. Acta, 1993, **62**, 71.
- /29/ Alonso, J. I. G., Thoby -Schultendorff, D., Giovanonne, B., Koch, L., Wiesmann, H., J. Anal. At. Spectrom., 1993, **8**, 673.
- /30/ Probst, U., Fresenius J. Anal. Chem., 1996, **354**, 782.
- /31/ Aldstadt, J. H., Kuo, J. M., Smith, L. L., Erickson, M., D., Anal. Chim. Acta, 1996, **319**, 135.
- /32/ Shiraishi, K., Takaku, Y., Yoshimizu, K., Igarashi, Y., Masuda, K., Mcinroy, J., Tanaka, G., J. Anal. At. Spectrom., 1991, **6**, 335.
- /33/ Igarashi, Y., Kawamura, H., Shiraishi, K., J. Anal. At. Spectrom., 1989, **4**, 571.
- /34/ Toole, J., Hursthouse, S., McDonald, P., Sampson, K., Baxter, M. S., Scott, R. D., McKay, K., in: Recent Advances in Plasma Source Mass Spectrometry, edited by Holland, C., Durham, U.K., 1995, S. 155.
- /35/ Tye, C., Mennie, D., International Laboratory News, 12/1994, S. 8.
- /36/ Sen Gupta, J. G., Bertrand, N. B., Talanta, 1995, **42**, 1595.
- /37/ Riglet, C., Provitina, O., Dautheribes, J.-L., Revy, D., J. Anal. At. Spectrom., 1992, **7**, 923.

Bestimmung von langlebigen Radionukliden mittels Sektorfeld-ICP-Massenspektrometrie

W. Kerl, J. S. Becker, H.-J. Dietze, W. Dannecker*

*Zentralabteilung für Chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, D-20146 Hamburg

Zusammenfassung

Es werden verschiedene analytische Verfahren zur Bestimmung langlebiger Radionuklide mittels doppelfokussierender Sektorfeld-ICP-Massenspektrometrie beschrieben. Bei der Bestimmung langlebiger Radionuklide mittels ICP-MS liegen die analytischen Problemfelder zum einen in Interferenzen isobarer Atom- bzw. Molekülionen (z. B. $^{151}\text{Eu}^+$ - $^{151}\text{Sm}^+$, $^{79}\text{Se}^+$ - $^{38}\text{Ar}^{40}\text{ArH}^+$) und zum anderen in zu hohen Nachweisgrenzen bei Verwendung kommerzieller Probeneintragsysteme (z. B. für ^{129}I). Zur Trennung von isobaren Atomionen wurde eine On-line-Kopplung von HPLC und ICP-MS aufgebaut und anhand der Trennung von Lanthaniden bezüglich ihrer Effizienz getestet. Für die Analytik des ^{129}I wurden spezielle Probeneintragsysteme für die ICP-MS entwickelt, mit denen die Nachweisempfindlichkeit im Vergleich zu kommerziellen Probeneintragsystemen wesentlich verbessert werden kann.

1. Einleitung

Die Bestimmung langlebiger Radionuklide umfaßt ein sehr umfangreiches analytisches Problemfeld. Dies betrifft zum einen die Bandbreite der Proben, die sich von radioaktivem Abfall /1-9/ bis hin zu typischen Umweltproben (biologische Materialien /10,11/, Wasser /12,13/, geologische Proben /13,14/) erstreckt, zum anderen aber auch die zahlreichen Analysentechniken, mit denen langlebige Radionuklide nachgewiesen werden können. Hinzu kommt die Tatsache, daß langlebige Radionuklide über das gesamte Periodensystem der Elemente verteilt

auftreten, d. h. eine chemische Isolierung und Anreicherung mit Hilfe eines einzigen analytischen Verfahrens in der Regel nicht möglich ist.

In dieser Arbeit werden die Möglichkeiten der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle (ICP-MS) für die Bestimmung langlebiger Radionuklide diskutiert. Die ICP-MS ist eine empfindliche und schnelle Multielementanalysetechnik, welche wie alle massenspektrometrischen Methoden auch zur Isotopenanalyse befähigt ist. Insbesondere zur Bestimmung langlebiger Radionuklide (z. B. ^{238}U mit einer Halbwertszeit von 4×10^9 a) erscheinen nachweisstarke massenspektrometrische Verfahren geeignet, da mit radioanalytischen Analysetechniken nur vergleichsweise hohe Nachweisgrenzen erzielt oder aber lange Meßzeiten benötigt werden. Neben der in den letzten Jahren häufig zur Charakterisierung von radioaktiven Abfällen eingesetzten ICP-MS mit Quadrupol-Analysator (ICP-QMS) eignet sich besonders die Sektorfeld-ICP-MS /15,16/ zur Analyse radioaktiver Proben, da aufgrund der im Vergleich zur ICP-QMS deutlich höheren Nachweisempfindlichkeit niedrigere Nachweisgrenzen erzielt und somit die Probenvolumina drastisch verringert werden können.

Allerdings können bei der Charakterisierung radioaktiver Abfallproben mit Hilfe der ICP-MS Probleme auftreten, die je nach dem zu bestimmenden Nuklid sehr unterschiedlicher Natur sind. Die potentiellen Problemfelder sind folgende:

1. Interferenzen von isobaren Atom- und Molekülionen des gleichen Masse/Ladungs-Verhältnisses (z.B. $^{107}\text{Pd}^+$ - $^{107}\text{Ag}^+$, $^{79}\text{Se}^+$ - $^{38}\text{Ar}^{40}\text{ArH}^+$).
2. Zu hohe Nachweisgrenzen insbesondere für solche Nuklide, deren Ionisationspotential über 10 eV liegt (z. B. ^{129}I).
3. Matrixeffekte, die besonders dann Störungen verursachen, wenn die zu bestimmenden Nuklide sich in ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis nur wenig von den Matrixnukliden unterscheiden (z. B. Isotopenanalyse von Pu in einer ^{238}U -Matrix).

Die doppelfokussierende Sektorfeld-ICP-Massenspektrometrie ist aufgrund des beschränkten Massenauflösungsvermögens $m/\Delta m$ der zur Zeit verfügbaren Massenspektrometer mit maximal 10000 nicht in der Lage, isobare Atomionen voneinander zu trennen. Eine solche Trennung

ermöglicht die Fouriertransformations-Massenspektrometrie (FT-MS), dessen Einsatz in der Routineanalytik jedoch aufgrund der geringen Empfindlichkeit nur sehr bedingt möglich ist.

Dies führt zu dem Schluß, daß die ICP-MS zur Charakterisierung von radioaktiven Abfallproben zwar sehr geeignet, bei Auftreten der oben aufgeführten Probleme jedoch erweitert werden muß. Die Erweiterungen beinhalten zum einen chemische Trennverfahren (zur Trennung von isobaren Nukliden), die der massenspektrometrischen Bestimmung vorgelagert sind, und zum anderen spezielle Probeneintragsysteme (zur Verbesserung der Nachweisgrenze), die eine verbesserte Effizienz des Probeneintrags in das ICP gewährleisten und auf die Eigenschaften des jeweiligen Analyten zugeschnitten sein müssen.

Bei Interferenzen von isobaren Atomionen ist eine Korrektur nur dann möglich, wenn das Element, welches mit einem seiner Nuklide mit dem eigentlichen Analyt-Nuklid isobar interferiert, eine natürliche (tabellierte) Isotopenzusammensetzung aufweist, so daß anhand von Isotopenverhältnisbestimmungen die Ionenintensität der Analyt-Atomionen berechnet werden kann (in dieser Arbeit wird dies am Beispiel der Bestimmung von ^{107}Pd , welches mit ^{107}Ag interferiert, gezeigt). Ist dies nicht der Fall, so kann nur eine maximale Konzentration des Analyt-Nuklids angegeben werden. Allerdings kann die so bestimmte Nachweisgrenze für die konkrete analytische Problemstellung durchaus ausreichend sein. Wenn präzise Konzentrationsangaben gefordert sind, ist eine chemische Trennung von isobar interferierenden Nukliden unbedingt notwendig.

Für die chemische Trennung von Elementen sind eine Reihe von Verfahren anwendbar. Zu den effizientesten gehört die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC). Um die Gefahr von Kontaminationen zu minimieren, die Nachweisgrenzen zu senken und die Analysenzeit zu verkürzen, wurde in dieser Arbeit eine On-line-Kopplung HPLC-ICP-MS aufgebaut und anhand der Trennung von Lanthaniden, welche häufig in radioaktiven Abfällen auftreten, bezüglich ihrer Effizienz getestet.

Um sehr niedrige Nachweisgrenzen (sub-pg/mL-Bereich) zu erzielen, sind neben einem leistungsfähigen Massenspektrometer effiziente Probeneintragsysteme notwendig. Herkömmliche Probeneintragsysteme, wie z. B. Meinhard- oder Crossflow-Zerstäuber, gewährleisten zwar eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit, aber dies auf Kosten der Nachweisempfindlich-

keit. Allerdings ist die bei Verwendung dieser Zerstäuber-Typen in der ICP-MS maximal erreichbare Ionenintensität für das jeweilige Atomion für die Bearbeitung der meisten analytischen Problemfelder bei weitem ausreichend. Bei der Bestimmung langlebiger Radionuklide verhält es sich jedoch anders, da in vielen radioaktiven Proben zum Teil äußerst niedrige Nachweisgrenzen bis in den untersten ppt-Bereich erforderlich sind (z. B. einzementierter radioaktiver Abfall).

Welches Probeneintragsystem sinnvoll ist, richtet sich nach dem jeweiligen Radionuklid und der Probenmatrix. Bei Nukliden des Urans ist in der Regel die Verwendung eines Ultraschall-Zerstäubers vorteilhaft (sofern ein Probenvolumen von mehr als 5 mL vorliegt), bei ^{129}I /20-54/ hingegen eine spezielle Apparatur /17/, welche den Eintrag von Iod nach Oxidation des Iodids über die Gasphase ermöglicht. ^{79}Se /18/ und ^{126}Sn können wiederum als Hydrid über die Gasphase in das ICP eingeführt werden (Verwendung eines Hydridgenerators).

Die Möglichkeiten der Ultraschall-Zerstäubung für die Analytik des Urans sind in /19/ erläutert. In dieser Arbeit werden spezielle Apparaturen für den Eintrag von ^{129}I über die Gasphase in das ICP und die damit verbundene Methodik zur Quantifizierung beschrieben.

Anhand der in dieser Arbeit aufgeführten Analysenbeispiele für die Bestimmung langlebiger Radionuklide soll die Leistungsfähigkeit der Sektorfeld-ICP-Massenspektrometrie für die Charakterisierung radioaktiver Abfallproben und die Möglichkeiten einer auf das analytische Problem zugeschnittenen Erweiterung durch zusätzlichen Analysengeräte gezeigt werden.

2. Experimenteller Teil

2.1 Instrumentelles

Alle Messungen wurden mit einem doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle (ELEMENT, Finnigan MAT, Bremen) durchgeführt. Die experimentellen Parameter für die Bestimmung langlebiger Radionuklide sind Tab. 1 zu entnehmen.

Tab. 1: Experimentelle Parameter für die Bestimmung langlebiger Radionuklide

ICP operating conditions		
	Determination of ^{76}Se , ^{107}Pd , ^{126}Sn , ^{151}Sm , ^{93}Mo , ^{99}Tc , ^{241}Pu	Determination of ^{129}I
forward power	1250 W	1480 W
reflected power	< 1 W	< 2 W
coolant gas flow rate	14 L min ⁻¹	14 L min ⁻¹
auxiliary gas flow rate	0.8 L min ⁻¹	1.1 L min ⁻¹
nebulizer gas flow rate	0.75 L min ⁻¹	0.95 L min ⁻¹
mass resolution m/Δm	300	300
mass range of scan	78 -152 u 240 - 242 u	126 -135 u
sample time	0.008 s	0.005
scan time	10 s	3 s
optimization	maximum ion intensity of 10 ng mL ⁻¹ of $^{115}\text{In}^+$	maximum ion intensity of 10 ng mL ⁻¹ of $^{127}\text{I}^+$
solution uptake rate	0.8 mL min ⁻¹	0.4 mL min ⁻¹
sampling cone	nickel with a 1.2 mm orifice	nickel with a 1.2 mm orifice
skimmer cone	nickel with a 0.9 mm orifice	nickel with a 0.9 mm orifice

Für die Bestimmung langlebiger Radionuklide (außer ^{129}I) wurde als Probeneintragsystem ein Meinhard-Zerstäuber (1mL min⁻¹) in Kombination mit einer Sprühkammer (Scott-Typ) verwendet.

Für die Bestimmung von ^{129}I wurden drei - eigens angefertigte - unterschiedliche Probeneintragsysteme (im folgenden mit A, B und C bezeichnet) getestet (Abb. 1, 2 und 3).

Abb. 1: Probeneintragsystem A

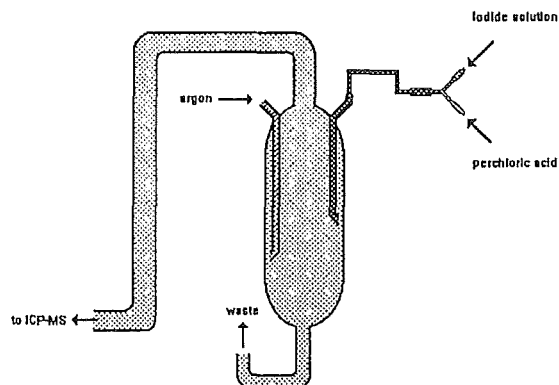


Abb. 2: Probeneintragsystem B

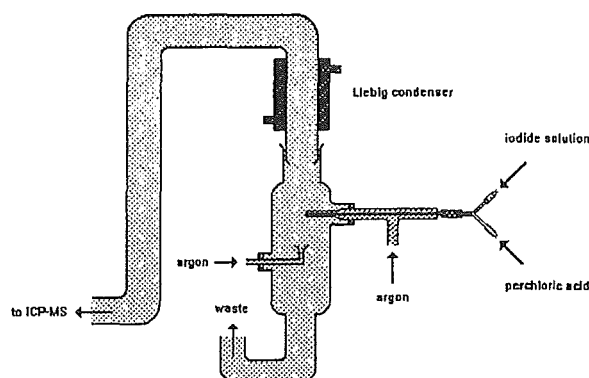
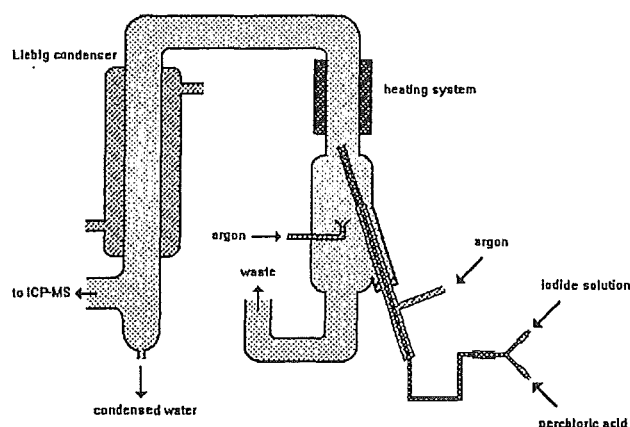


Abb. 3: Probeneintragsystem C



Die iodidhaltige Probenlösung wird mit einem Oxidationsmittel (z. B. Perchlorsäure) gemischt, wodurch Iodid sofort zu Iod und Iodat oxidiert wird. Der Anteil an Iodat hängt vom Oxidationspotential und Konzentration des jeweilig verwendeten Oxidationsmittels ab. Das iodhaltige Probenlösung/Oxidationsmittel-Gemisch wird in eine Glaskammer überführt, in der der Übertritt des flüchtigen Iods aus der wässrigen in die Gasphase erfolgt. Um die Oberfläche der wässrigen Phase zu vergrößern und somit den Übertritt des Iods aus der wässrigen in die Gasphase zu erleichtern, erfolgt der Probeneintrag bei Verwendung von Apparatur B und C mit Hilfe eines kommerziellen Meinhard-Zerstäubers, welcher ein feines Aerosol mit großer Wasseroberfläche erzeugt. Bei Probeneintragsystem C wird die Glaswand zusätzlich auf ca. 110 °C erhitzt, so daß die Wassertröpfchen schnell verdampfen und das Iod effizient verflüchtigt werden kann. Mit Hilfe eines zusätzlichen Argon-Gasstroms, der von unten in die Apparatur eingeleitet wird, wird das flüchtige Iod in das ICP befördert. Um den Eintrag von Wassertröpfchen bzw. Wasserdampf in das ICP zu verhindern (dies führt zur Abkühlung des Plasmas), sind die Apparaturen B und C zusätzlich mit einem auf 4 °C gekühlten Liebig-Kondenser ausgestattet. Das kondensierte Wasser läuft an der Gefäßwand nach unten und wird abgepumpt. Im Probeneintragsystem A läuft das Gemisch aus Probenlösung und Oxidationsmittel lediglich die Glaswand hinunter. Während dieses Vorgangs kann das flüchtige Iod aus der wässrigen in die Gasphase übertreten. Memory-Effekte wurden durch Spülen der jeweiligen Apparatur mit Argongas (2 L min⁻¹) weitgehend minimiert.

Die Quantifizierung von ^{129}I erfolgte mit Hilfe der Standard-Additions-Methode nach dem Prinzip der Fließinjektion (Abb. 4).

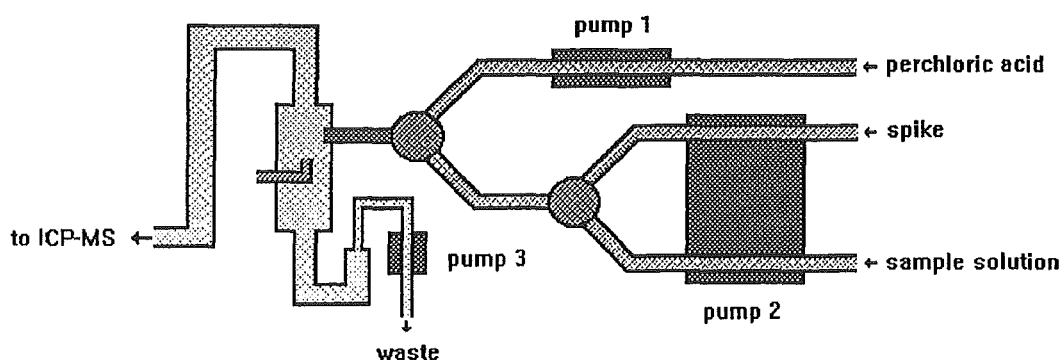


Abb. 4: Schema der Apparatur für eine Standard-Addition-Methode nach dem Prinzip der Fließinjektion

Die Probenlösung wurde in einen kontinuierlich fließenden Strom ($\text{H}_2\text{O}_{\text{nanopur}}$ bzw. ^{129}I -Standard-Lösung bekannter Konzentration) injiziert (Pumpe 2), im folgenden Schritt mit einem Oxidationsmittel gemischt (Pumpe 1) und die resultierende Lösung in die oben beschriebene Apparatur überführt. Iod besitzt ein einziges stabiles Isotop auf der Masse 127 u. Daher ist für die Quantifizierung von ^{127}I eine Isotopenverdünnungsanalyse durch Bestimmung des Isotopenverhältnisses $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ nach Zugabe eines ^{129}I -Standards bekannter Konzentration zur Probenlösung möglich. Die Bestimmung des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Isotopenverhältnisses vor Zugabe des ^{129}I -Standards ist nicht notwendig, das Isotopenverhältnis $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in der Natur äußerst klein ($<10^{-8}$) ist. Zur Quantifizierung von ^{127}I wurde in dieser Arbeit eine On-line-Isotopenverdünnungsanalyse nach dem Prinzip der Fließinjektion (Abb. 4) durchgeführt.

Für die Trennung von Lanthaniden wurde eine HPLC-Anlage von SYKAM GmbH (Gilching) mit speziell angefertigter metallfreier Pumpe verwendet. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 5 skizziert.

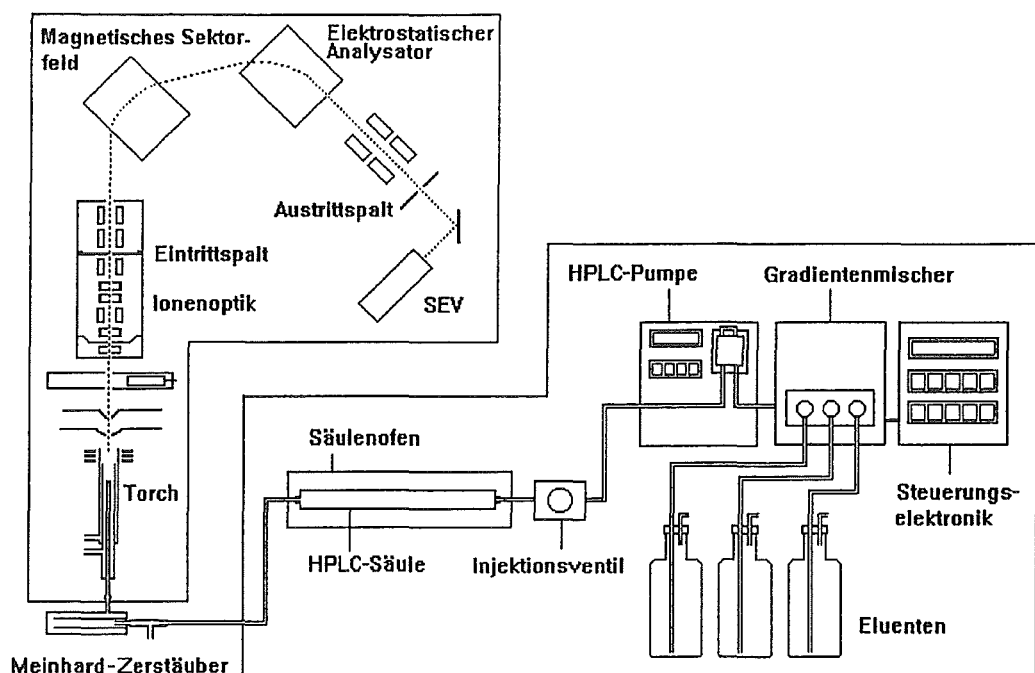


Abb. 5: Schematische Darstellung der Kopplung HPLC-ICP-MS

Die HPLC-Geräteparameter sind Tab. 2, das HPLC-Gradientenprogramm Tab. 3 zu entnehmen.

Tab. 2: HPLC-Geräteparameter

Chromatographie-System:
SYKAM GmbH, metallfrei, PEEK
Ternäres Gradientenmodul S 8110, HPLC-Pumpe S 1100
Säulenthemoregler S 4010, HPLC-Programmgeber S 2000
HPLC-Säule:
starkvernetzter (50%) und stark saurer
PS/DVB Kationenaustauscher 500 × 4 mm
Säulenofentemperatur: 70 °C
Probenvolumen: 20 µL (2 ng)

Tab. 3: HPLC-Gradientenprogramm

Eluent 1: Deionisiertes Wasser (nanopur)		
Eluent 2: α-Hydroxyisobuttersäure (α-HIBA)		
(Eingestellt auf pH 4.26 mit LiOH, Zugabe von NaN ₃)		
Zeit [min]	Eluent 1	Eluent 2
0	86%	14%
10	86%	14%
38	30%	70%
42	25%	75%

Die Kopplung von ICP-MS und HPLC erfolgte durch einen Verbindungsschlauch zwischen der PEEK-Kapillare (von der HPLC-Säule kommend) und einem Meinhard-Zerstäuber (1 mL min⁻¹). Die Sprühkammer wurde auf ca. 23 °C temperiert. Die experimentellen Parameter des ICP-MS sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 4: Experimentelle Parameter des ICP-MS für die Kopplung mit HPLC

ICP operating conditions			
Determination of Rare Earth Elements by On-line HPLC-ICP-MS			
forward power:	1250 W	sampling cone:	nickel with a 1.2 mm orifice
reflected power:	< 1 W	skimmer cone:	nickel with a 0.9 mm orifice
coolant gas flow rate:	13.5 L min ⁻¹	mass range of scan:	135 -177 u
auxiliary gas flow rate:	0.8 L min ⁻¹	sample time:	0.001 s
nebulizer gas flow rate:	0.8 L min ⁻¹	scan time:	3 s
mass resolution m/Δm:	300	optimization:	maximum ion intensity of 10 ng mL ⁻¹ of ¹⁶⁵ Ho ⁺
solution uptake rate:	0.7 mL min ⁻¹		

2.2 Proben und Chemikalien

Die Standard-Lösungen für ¹²⁷I wurden durch Verdünnung des entsprechenden Standards vom U.S. Department of Commerce National Institute of Standards and Technology (NIST) hergestellt. Die Präparation der ¹²⁹I-Standardlösungen (Amersham International, Buckinghamshire, U.K.) und der Lanthanid-Standardlösungen geschah in der gleichen Weise. Für die Elemente Tb, Dy, Er, Eu, Hf, La, Nb, Pr, Sm und Yb wurden Standardlösungen von Merck (Darmstadt) und für Ce, Gd, Ho, Lu und Nd Standardlösungen von National Bureau of Standards (NBS) verwendet. Standard-Referenz-Material 1515 (Apple Leaves), 1577 b (Bovine Liver) und 1575 (Pine Needles) stammen von NIST. Standard-Referenz-Material 1572 (Citrus Leaves) wurde vom National Bureau of Standards (NBS) bezogen.

Deionisiertes Wasser wurde einer Millipore Mill-Q Plus Reinstwasseranalge entnommen. Alle verwendeten Säuren hatten Suprapur-Reinheitsgrad. Ascorbinsäure (p.a.), Natriumthiosulfat (p.a.), Kaliumpermanganat (p.a.), Lithiumhydroxid (p.a.) und Natriumazid (suprapur) stammen von Merck (Darmstadt). α-Hydroxyisobuttersäure (für HPLC) wurde von FLUKA Chemie (Neu-Ulm) bezogen.

2.3 Aufschluß des biologischen Materials

200 mg Standard-Referenz-Material wurde mit 4 mL konzentrierter Salpetersäure und 0.5 mL 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung gemischt und in einem Mikrowellenofen (MLS-1200 Mega, MLS GmbH, Leutkirchen) aufgeschlossen. Die Probenlösungen wurden mit 1 mol/L

Natriumthiosulfat-Lösung oder Ascorbinsäure-Lösung (0.2 - 1 mol/L) auf 20 mL aufgefüllt, um Iodat zum Iodid zu reduzieren. In den verwendeten Standard-Referenz-Materialien war nur die Konzentration an ^{127}I zertifiziert. Um das in dieser Arbeit entwickelte analytische Verfahren auch für die Bestimmung von ^{129}I in realen Proben zu überprüfen, wurde ^{129}I -Standard-Lösung in bekannter Konzentration nach dem Aufschluß der Probenlösung zugesetzt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Bestimmung langlebiger Radionuklide in einem Säureauszug einer Graphitprobe

In einem Salpetersäureauszug einer Graphitprobe wurden die Radionuklide ^{79}Se , ^{107}Pd , ^{126}Sn , ^{151}Sm , ^{93}Mo , ^{99}Tc und ^{241}Pu mittels ICP-MS bestimmt. Da bei den meisten Nukliden isobare Interferenzen mit anderen Nukliden (meist stabilen Isotopen) auftreten (s. Tab. 5), sind die angegebenen Nachweisgrenzen (3σ -Kriterium) höher als bei Verwendung von Monoelement-Standardlösungen des entsprechenden Elements bzw. Nuklids.

Tab. 5: Bestimmung langlebiger Radionuklide in einem Säureauszug einer Graphitprobe

Nuklid	Halbwertszeit	$C_{\text{radioaktive Abfallprobe}}$	mögliche Interferenzen
^{79}Se	6.5 E+04 a	< 8 ng/mL	$^{79}\text{Br}^+$
^{107}Pd	6.5 E+06 a	< 1.2 ng/mL	$^{107}\text{Ag}^+$
^{126}Sn	10.5 a	< 0.1 ng/mL	$^{126}\text{Te}^+$ und $^{126}\text{Xe}^+$
^{151}Sm	93 a	< 0.3 ng/mL	$^{151}\text{Eu}^+$
^{93}Mo	3.5 E+03 a	< 2.5 ng/mL	$^{93}\text{Nb}^+$
^{99}Tc	2.1 E+05 a	< 5.0 ng/mL	$^{99}\text{Ru}^+$
^{241}Pu	14.4 a	< 0.001 ng/mL	

Z. B. tritt bei der Bestimmung von $^{107}\text{Pd}^+$ eine isobare Interferenz mit $^{107}\text{Ag}^+$ auf. Der Gehalt an Silber (natürliches Isotopenverhältnis $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag} = 1.076$) in der Probenlösung war auf eine Kontamination in der für den Auszug des Graphits benutzten Salpetersäure zurückzuführen. Die Ionenintensität herrührend von $^{107}\text{Pd}^+$ konnte wie folgt berechnet werden. Zunächst wurde das Verhältnis der Ionenintensitäten auf der Masse 107 u und 109 u mit der dazugehörigen Präzision bestimmt. Die Abweichung dieses experimentell bestimmten Ionenintensitätsverhältnisses vom Isotopenverhältnis für natürliches Silber ist die Grundlage für die Berechnung der Ionenintensität, die von $^{107}\text{Pd}^+$ herrührt. Die so bestimmte Ionenintensität für $^{107}\text{Pd}^+$ wurde mit einem Fehler (3σ -Kriterium) belegt und anhand einer Kalibriergerade für natürliches Pd in die entsprechende Konzentration umgerechnet (die Vorgehensweise ist in Abb. 6 schematisch dargestellt).

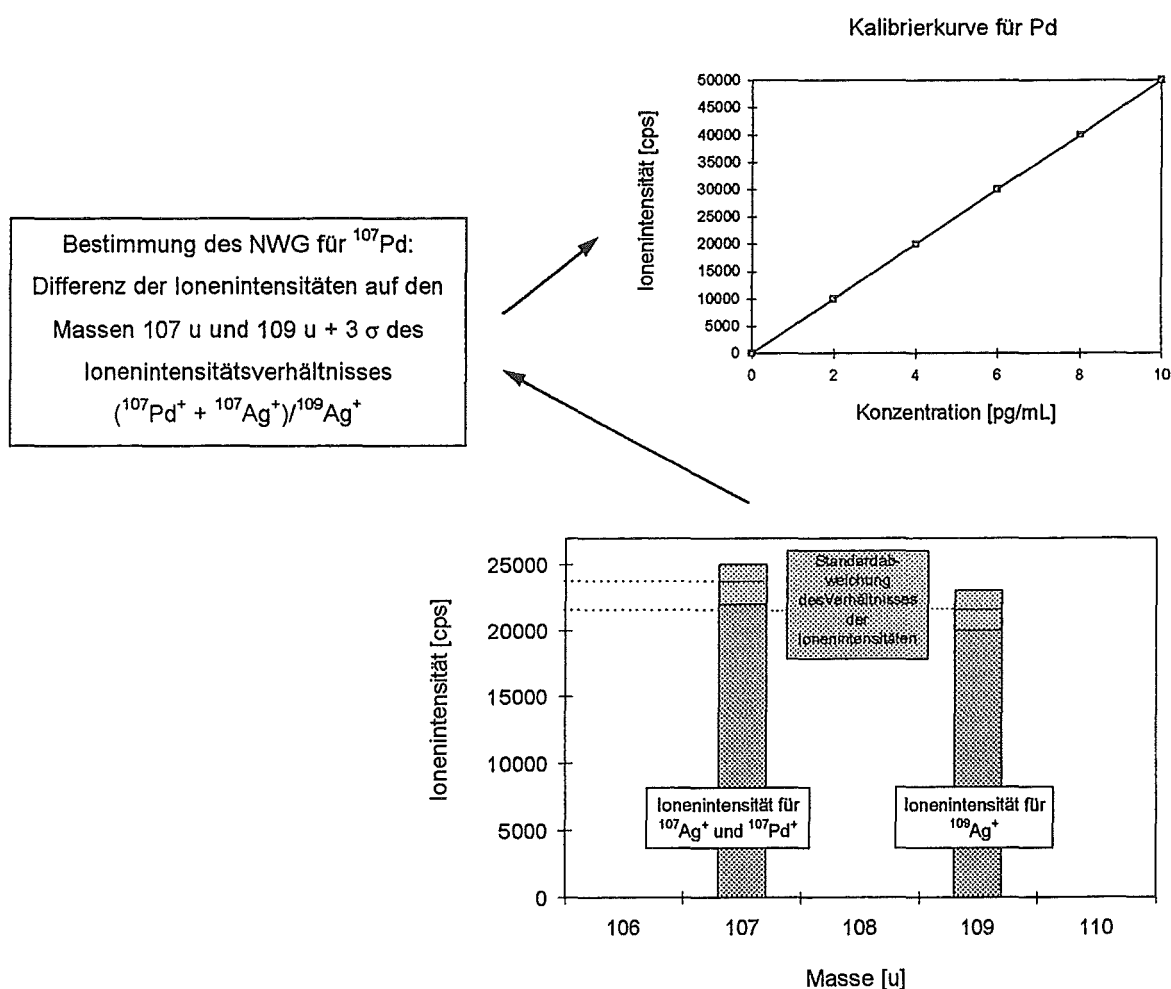


Abb. 6: Schema zur Berechnung der Nachweisgrenze von isobar interferierenden Nukliden

3.2 Bestimmung von ^{129}I mittels ICP-MS

Die Apparaturen für den Eintrag von ^{129}I über die Gasphase wurden in Hinblick auf maximal erreichbare Ionenintensität (für $^{129}\text{I}^+$) und Präzision vergleichend getestet. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 zusammengefaßt.

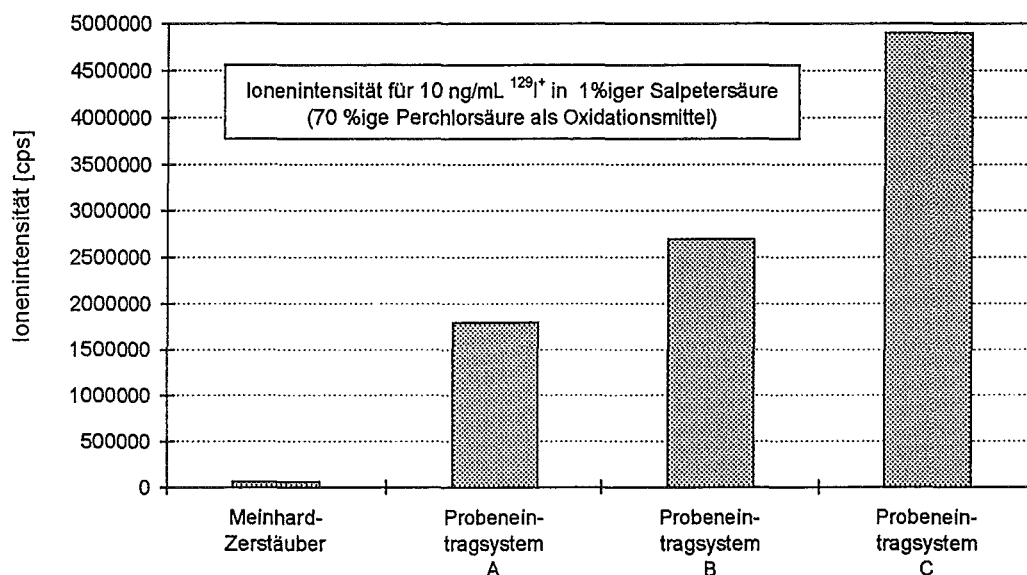


Abb. 7: Vergleich der Nachweisempfindlichkeit für $^{129}\text{I}^+$ bei Verwendung unterschiedlicher Probeneintragsysteme

Probeneintragsystem C liefert die vergleichsweise höchste Ionenintensität für $^{129}\text{I}^+$, allerdings beträgt der RSD-Wert bis zu 20%, was hauptsächlich auf den Einfluß der Heizung zurückzuführen ist. Die Probeneintragsysteme A und B zeigen eine vergleichbare Nachweisempfindlichkeit, wobei der RSD-Wert bei Probeneintragsystem B mit unter 5 % deutlich niedriger ist als bei A. Mit allen drei Probeneintragsystemen läßt sich eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit von bis zu zwei Größenordnungen im Vergleich zu einem kommerziellen Meinhard-Zerstäuber in Kombination mit einer Sprühkammer erzielen.

Die Nachweisgrenze (NWG) von ^{129}I wird zum einen von einer ^{129}Xe -Verunreinigung (Abb. 8) im Argongas (Interferenz von $^{129}\text{I}^+$ mit $^{129}\text{Xe}^+$), und zum anderen von dem vorliegenden Probenvolumen bestimmt und liegt derzeit bei 50 pg/mL in rein wäßrigen Lösungen (bei einem Probenvolumen von 0.8 mL).

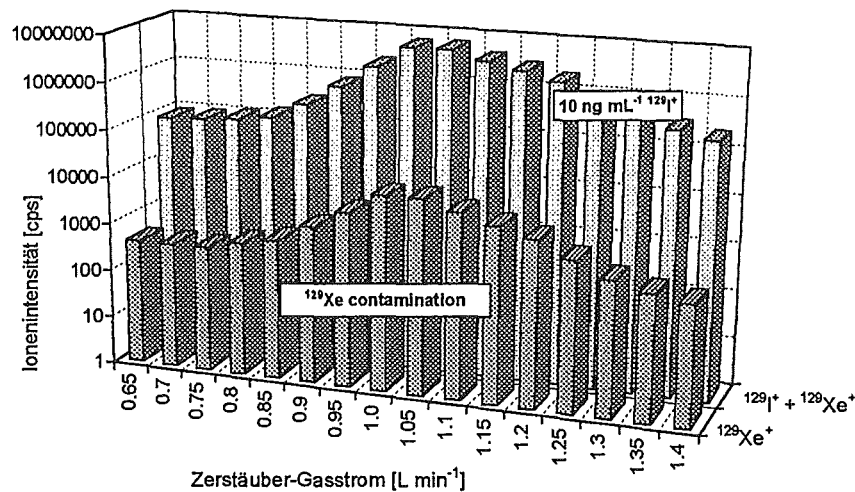


Abb. 8: Ionenintensität für $^{129}\text{Xe}^+$ und Summe der Ionenintensitäten auf Masse 129 u (Interferenz von $^{129}\text{I}^+$ mit $^{129}\text{Xe}^+$) vs Zerstäuber-Gasstrom

Darüberhinaus hängt die NWG für ^{129}I von der Probenmatrix ab. Abb. 9 vermittelt den Einfluß der Konzentration von Salpetersäure (häufig verwendetes Aufschlußreagenz) in der Probenlösung auf die Ionenintensität von $^{129}\text{I}^+$ (10 ng/mL).

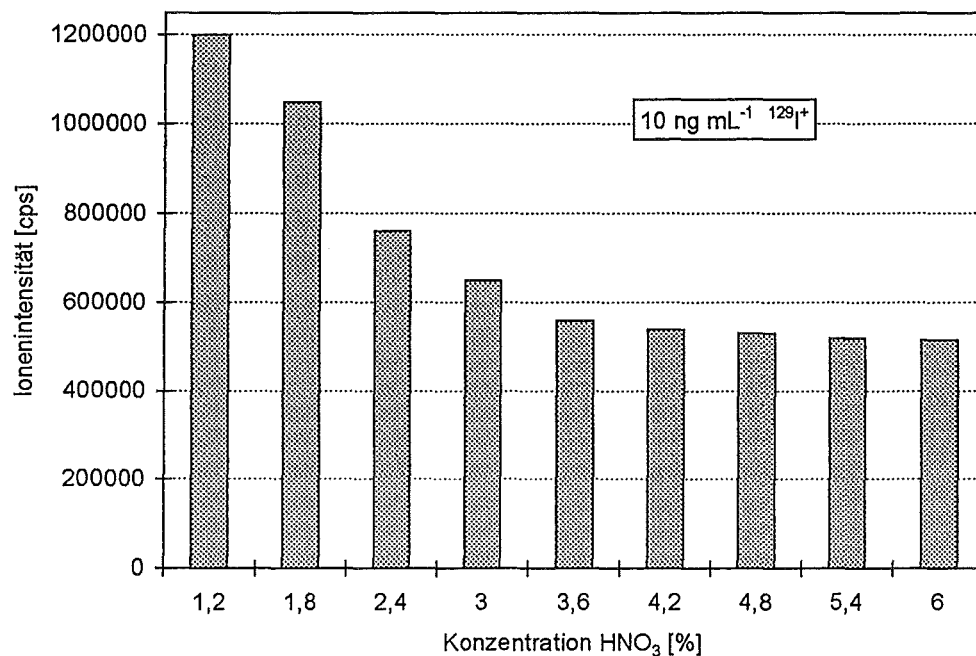


Abb. 9: Einfluß der Salpetersäurekonz. in der Probenlösung auf die Ionenintensität von $^{129}\text{I}^+$.

Ein Abfall der Ionenintensität wird ebenfalls bei Probenlösungen mit stark organischer Matrix (z. B. Ascorbinsäure) beobachtet. Daher ist für die quantitative Bestimmung von ^{129}I eine interne Standardisierung notwendig. Die Quantifizierung von ^{129}I erfolgte demzufolge ausschließlich mittels Standard-Addition nach dem Prinzip der Fließinjektion.

Die Ionenintensität für $^{129}\text{I}^+$ hängt nicht nur von der Probenmatrix, sondern auch von der Art und Konzentration des verwendeten Oxidationsmittels ab. Abb. 10 zeigt den Einfluß der Konzentration von Perchlorsäure (als Oxidationsmittel) auf die Ionenintensität von $10\text{ ng/mL } ^{129}\text{I}^+$.

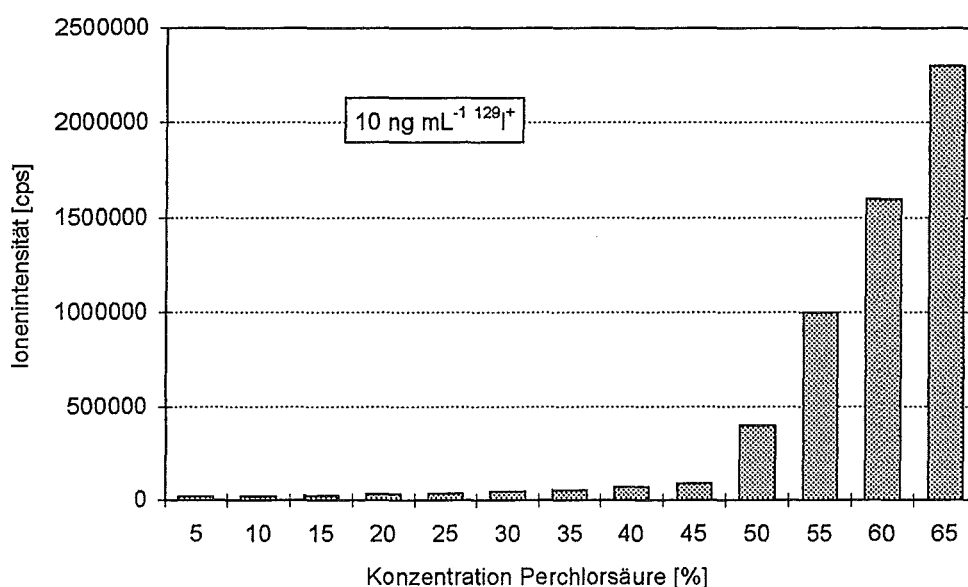


Abb. 10: Einfluß der Konzentration des Oxidationsmittels (hier Perchlorsäure) auf die Ionenintensität von $^{129}\text{I}^+$.

Ein vergleichbarer Anstieg der Ionenintensität bei Erhöhung der Konzentration des Oxidationsmittels wird auch bei Verwendung anderer Oxidationsmittel wie $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - und KMnO_4 -Lösungen beobachtet. Um die maximale Ionenintensität für $^{129}\text{I}^+$ zu erreichen, ist allerdings nicht nur ein starkes Oxidationsmittel notwendig, auch das Verhältnis Probenlösung zu Oxidationsmittel muß matrixabhängig optimiert werden.

Ein allgemeines Problem in der Analytik des Iods stellen sog. Memory-Effekte dar. Insbesondere die nach Oxidation des Iodids vorliegenden I_2 -Moleküle werden verstärkt beispielsweise an PTFE-Oberflächen adsorbiert. Memory-Effekte beeinflussen maßgeblich die Zeit, die bei der Quantifizierung mittels Standard-Addition erforderlich ist, um nach Mischung der Probenlösung mit einer ^{129}I -Standardlösung bekannter Konzentration eine stabile Ionenintensität für $^{129}\text{I}^+$ zu erhalten. Daher beträgt zur Zeit das Mindest-Probenvolumen 0.8 mL .

Das in dieser Arbeit entwickelte analytische Verfahren wurde anhand der Bestimmung von ^{127}I und ^{129}I in biologischen Standard-Referenz-Materialien überprüft. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 und 7 zusammengefaßt.

Tab. 6: Bestimmung von ^{127}I in biologischen Standard-Referenz-Materialien mittels On-line-Isotopenverdünnungsanalyse

Determination of ^{127}I		
Standard Reference Material	concentration / $\mu\text{g g}^{-1}$	measured concentration / $\mu\text{g g}^{-1}$
Citrus Leaves (NBS 1572)	1.84 (certified value)	1.72 ± 0.15
Apple Leaves (NIST 1515)	0.3	0.27 ± 0.03

Tab. 7: Bestimmung von ^{129}I in biologischen Standard-Referenz-Materialien (^{129}I -Standardlösung wurde nach dem Aufschluß in bekannter Konzentration der Probenlösung zugesetzt).

Determination of ^{129}I (given concentration of ^{129}I was added after sample digestion)		
Standard Reference Material	spiked concentration / pg mL^{-1}	measured concentration / pg mL^{-1}
Citrus Leaves (NBS 1572)	200	205 ± 12
	400	412 ± 16
Apple Leaves (NIST 1515)	200	192 ± 14
	400	389 ± 16
Bovine Liver (NIST 1577 b)	200	208 ± 14
	400	412 ± 18
Pine Needles (NIST 1575)	200	207 ± 14
	400	415 ± 22

Gemessene und zertifizierte Werte für ^{127}I stimmen gut überein. Die etwas zu niedrig gefundene Konzentration an ^{127}I ist sehr wahrscheinlich auf Verluste während des Aufschlusses zurückzuführen. Im Fall von ^{129}I wurden bekannte Konzentrationen dieses Nuklids nach dem Aufschluß der Probenlösung zugesetzt. Die gemessenen Werte stimmen gut mit den berechneten Konzentrationen überein.

3.3 Trennung und Bestimmung von Lanthaniden mittels HPLC-ICP-MS

Eine On-line-Kopplung von HPLC und ICP-MS führt im ersten Schritt zur chromatographischen Trennung der Lanthanide in die einzelnen Elemente und im zweiten Schritt zu einer massenspektrometrischen Trennung der Nuklide eines jeden zuvor isolierten Elements. Somit sind Informationen über das Isotopenmuster des jeweiligen Elements erhältlich, ohne daß die Gefahr besteht, aufgrund isobarer Interferenzen von Lanthanid-Atomionen mit isobaren Atom- oder Molekülionen zu Fehlinterpretationen zu gelangen.

Mit α -Hydroxyisobuttersäure und Wasser (Gradientenprogramm) als Elutionsmittel können bei Verwendung stark saurer Kationenaustauscher alle Lanthanide bis auf die Basislinie getrennt werden (Abb. 11)

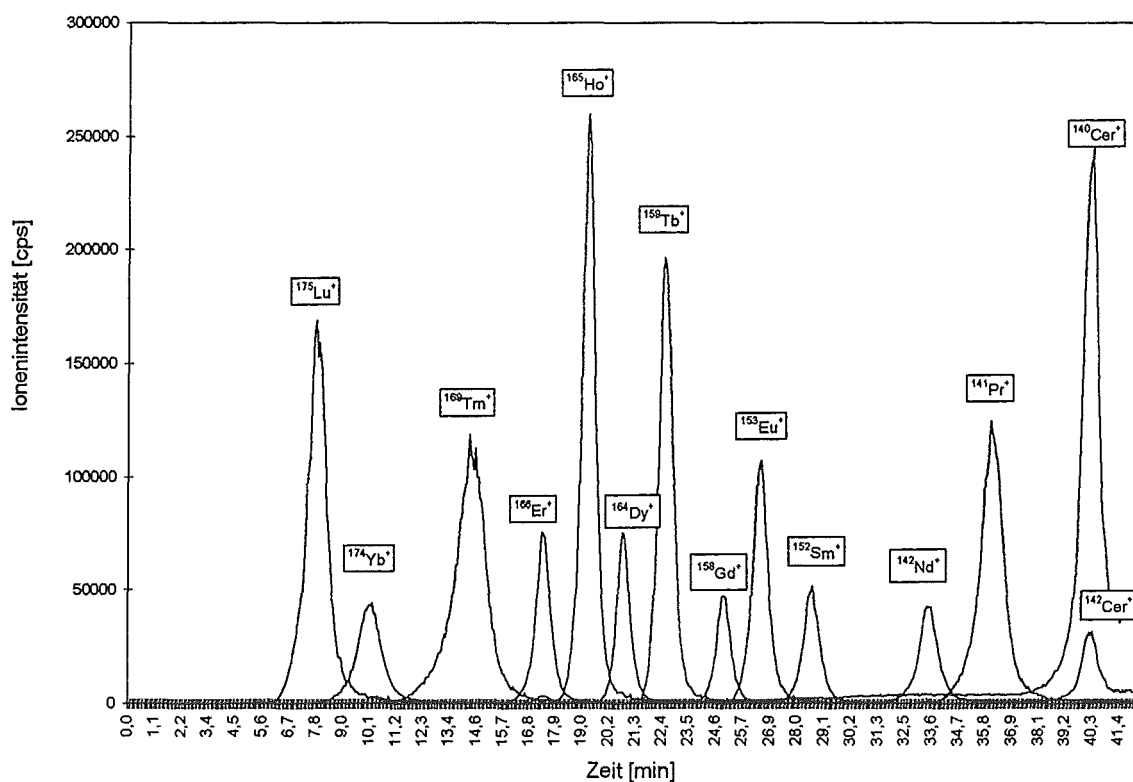


Abb. 11: Chromatogramm (Trennung von Lanthaniden)

Sofern keine „Basislinien-Trennung“ erwünscht ist, kann die Elutionszeit von etwa 42 min auf ca. 27 min. reduziert werden.

Abb. 12 gibt zusätzlich über das Isotopenmuster des jeweiligen Elements Aufschluß (am Beispiel von Lu, Yb, Tm, Er, Ho und Dy gezeigt).

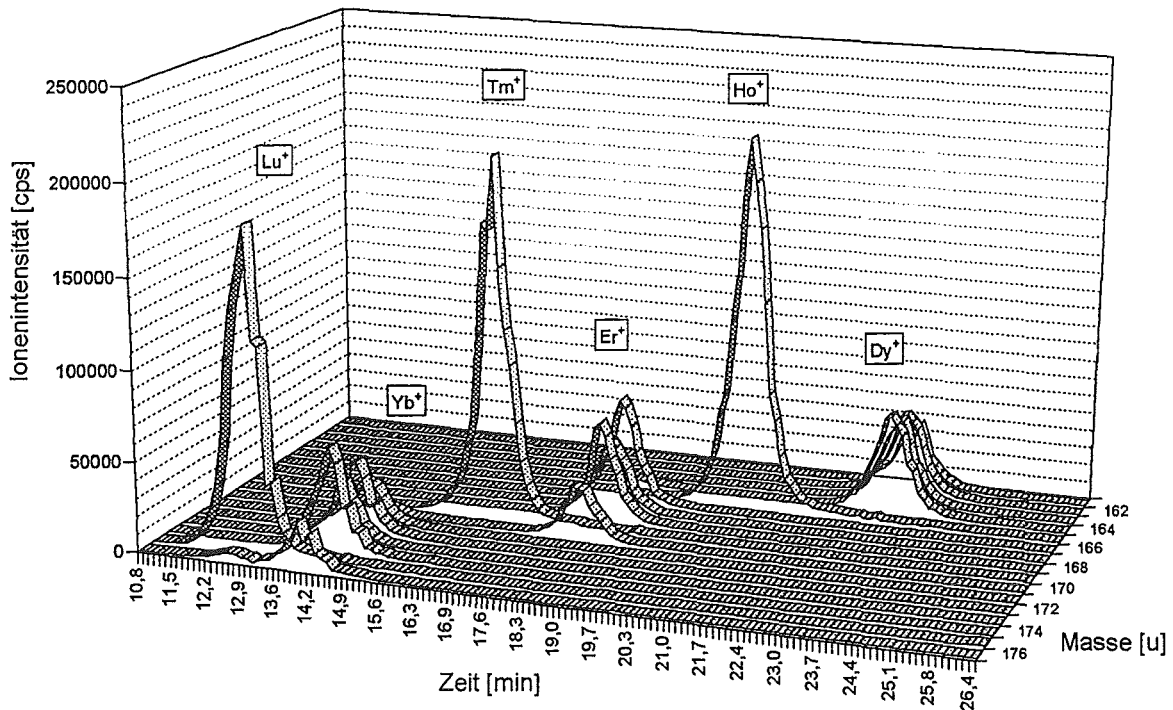


Abb. 12: Trennung von Lanthaniden in Elemente und Nuklide

Bei radioaktiven Abfallproben weicht das Isotopenmuster eines Lanthanids in der Regel von der hier gezeigten natürlichen Isotopenverteilung stark ab.

Schlußfolgerungen

Die doppelfokussierende Sektorfeld-ICP-Massenspektrometrie eignet sich insbesondere zur Bestimmung langlebiger Radionuklide (z. B. ^{129}I , ^{107}Pd), da diese Nuklide mit anderen Analysetechniken nur mit hohem Aufwand nachgewiesen werden können. Die Sektorfeld-ICP-Massenspektrometrie allein reicht allerdings zur Bearbeitung des umfangreichen analytischen Problemfeldes der Bestimmung langlebiger Radionuklide nicht aus, sondern bedarf zusätzlicher Gerätschaften.

Bei Auftreten von isobaren Atomionen hat sich eine der massenspektrometrischen Bestimmung vorgelagerte chromatographische Trennung als effizient erwiesen. Mittels Kopplung HPLC-ICP-MS sind Informationen über die Isotopenverteilung von Elementen zugänglich, ohne daß die Gefahr einer durch isobare Interferenzen bedingten Fehlinterpretation besteht. Um die

Nachweisgrenze für langlebige Nuklide zu verbessern, haben sich spezielle Probeneintragsysteme bewährt, die auf die jeweiligen Eigenschaften des Analyten zugeschnitten sind.

Literatur

- /1/ P. D. Blair, Trends in Analytical Chemistry, 1986, 5, 220.
- /2/ W. F. Kinard, N. E. Bibler, C. J. Coleman, S. B. Wyrick, Radiochim. Acta, 1994, 66/67, 259.
- /3/ R. S. Forsyth, U.-B. Eklund, in: Recent Advances in Plasma Source Mass Spectrometry, edited by Holland C., Durham, U.K., 1995, S. 15.
- /4/ J. I. G. Alonso, D. Thoby-Schultendorff, B. Giovanonne, J.-P. Glatz, G. Pagliosca, L. Koch, J. Anal. At. Spectrosc., 1994, 9, 1209.
- /5/ J. I. G. Alonso, J.-F. Babelot, J.-P. Glatz, O. Cromboom, L. Koch, Radiochim. Acta, 1993, 62, 71.
- /6/ H. J. Ache, Fresenius J. Anal. Chem., 1993, 343, 852.
- /7/ J. I. G. Alonso, F. Sena, L. Koch, J. Anal. At. Spectrosc., 1994, 9, 1217.
- /8/ J. I. G. Alonso, D. Thoby-Schultendorff, B. Giovanonne, L. Koch, H. Wiesmann, J. Anal. At. Spectrosc., 1993, 8, 673.
- /9/ J. I. G. Alonso, F. Sena, P. Arbore, M. Betti, L. Koch, J. Anal. At. Spectrosc., 1995, 10, 381.
- /10/ Y. Igarashi, H. Kawamura, K. Shiraishi, J. Anal. At. Spectrosc., 1989, 4, 571.
- /11/ K. Shiraishi, Y. Takaku, K. Yoshimizu, Y. Igarashi, K. Masuda, J. F. McInroy, G. Tanaka, J. Anal. At. Spectrosc., 1991, 6, 335.
- /12/ Y. Zhang, A. G. Cox, C. W. McLeod, , in: Recent Advances in Plasma Source Mass Spectrometry, edited by Holland C., Durham, U.K., 1995, S. 178.
- /13/ von Gunten, H. R., Benes, P., Radiochim. Acta, 1995, 69, 1.
- /14/ Lieser, K. H., Radiochim. Acta, 1995, 70/71, 355.
- /15/ Y. Igarashi, C.-K. Kim, Y. Takaku, K. Shiraishi, M. Yamamoto, N. Ikeda, Anal. Sci., 1990, 6, 127.
- /16/ C.-K. Kim, R. Seki, S. Morita, S. Yamasaki, A. Tsumura, Y. Takaku, Y. Igarashi, M. Yamamoto, J. Anal. At. Spectrosc., 1991, 6, 205.
- /17/ W. Kerl, J. S. Becker, H.-J. Dietze, W. Dannecker, J. Anal. At. Spectrosc., in Press.
- /18/ K. Hoppstock, J. S. Becker, H.-J. Dietze, in Vorbereitung.
- /19/ W. Kerl, J. S. Becker, H.-J. Dietze, W. Dannecker, Jül-Bericht 3272 (1996) 160.
- /20/ Boukis, N., Henrich, E., Radiochimica Acta, 1991, 54, 103.
- /21/ Robens, E., Aumann, D. C., J. Environ. Radioactivity, 1988, 7, 159.
- /22/ Robens, E., Hauschild, J., Aumann, D. C., J. Environ. Radioactivity, 1988, 7, 265
- /23/ Bachhuber, H., Bunzl, K., J. Environ. Radioactivity, 1992, 16, 77.
- /24/ Ghuman, G. S., J. Environ. Radioactivity, 1993, 21, 161.
- /25/ Jackson, D., Coughtrey, P. J., Crabtree, D. F., J. Environ. Radioactivity, 1987, 5, 143
- /26/ Aumann, D. C., Faleschini, H., Friedmann, L., Radiochim. Acta, 1981, 29, 209.

- /27/ Aumann, D. H., Friedmann, L., *Radiochim. Acta*, 1982, **30**, 19.
- /28/ Muramatsu, Y., Ohmomo, Y., Sumiya, M., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1988, **123**, 181.
- /29/ Muramatsu, Y., Uchida, S., Sumiya, Y., Ohmomo, Y., *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, 1985, **94**, 329.
- /30/ Muramatsu, Y., Uchida, S., Ohmomo, Y., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1990, **138**, 377. 12
Ebihara, M., Saito, N., Akaiwa, H., and Tomura, K., *Anal. Sci.*, 1992, **8**, 183.
- /31/ Rook, H. L., Suddueth, J. E., and Becker, D. A., *Anal. Chem.*, 1975, **47**, 1557.
- /32/ Martin, J. E., Marcinowski, F., and Cook, S. K., *Appl. Radiat. Isot.*, 1990, **41**, 727.
- /33/ Filistovich, V. J., Nedveckaite, T. N., Styra, B. J., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1986, **97**, 123.
- /34/ Singh, N. P., Searing, J. M., Wreen, M. E., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1988, **124**, 301.
- /35/ Buzzelli, G., *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 1973.
- /36/ Nedveckaite, T. N., Filistovich, V. J., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1993, **174**, 43.
- /37/ Goles, R. W., Fukuda, R. C., Cole, M. W., Brauer, F. P., *Anal. Chem.*, 1981, **53**, 776.
- /38/ Cox, J. R., Pickford, C. J., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, **7**, 635.
- /39/ Date, A. R., Stuart, M. E., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3**, 659.
- /40/ Hollenbach, M. H., Grohs, J. F., FACSS XV, the 15th Annual Meeting of the Federation of
Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies, Boston, MA, USA, 30th October- 4th
November, 1988.
- /41/ Allain, P., Mauras, Y., Douge, C., Jaunault, L., Delaporte, T., Beaugrand, C., *Analyst*, 1989,
115, 813.
- /42/ Baumann, H., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1990, **338**, 809. —
- /43/ Yoshinaga, J., Morita, M., *Biomed. Res. Trace Elem.*, 1991, **2**, 143.
- /44/ Beals, D. M., Hayes, D. W., in: *Recent Advances in Plasma Source Mass Spectrometry*, edited
by Holland C., Durham, U.K., 1995, pp. 191-212.
- /45/ Vanhoe, H., Van Allemeersch, F., Versieck, J., Dams, R., *Analyst*, 1993, **118**, 1015.
- /46/ Muramatsu, Y., Yoshida, S., poster presented at Winter Conference on Plasma Spectrochemistry,
Fort Lauderdale, USA, January 8 - 13, 1996.
- /47/ Gramlich, J. W., Murphy, T. J., *Stand. Technol.*, 1989, **94**, 215.
- /48/ Heumann, K. G., Schindlmeier, W., 1982, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1982, **312**, 595.
- /49/ Wimschneider, A., Heumann, K. G., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1995, **353**, 191.
- /50/ Boness, M., Heumann, K. G., Haack, U., *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1991, **107**, 94.
- /51/ Schindlmeier, W., Heumann, K. G., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1985, **320**, 745.
- /52/ Meirav, O., Adam, M., Boaretto, E., Dias, S. A., Johnson, R. R., Paul, M., Venczel, E., *ppl.*
Radiat. Isot., 1992, **43**, 1420.
- /53/ Boaretto, E., Berkovits, D., Hollos, G., Paul, M., *Nucl. Instrum. Method Phys. Res., Sect. B*,
1990, **B50**, 280.
- /54/ Elmore, D., Gove, H. E., Ferraro, R., Kilius, L. R., Lee, H. W., Chang, K. H., Beukens,
R.P., Litherland, A. E., Russo, C. J., Purser, K. H., Murrell, M. T., Finkel, R. C., *Nature*, 1980,
286, 138.

Lithium-Analytik mittels ICP-MS im Zusammenhang mit Untersuchungen zum Transport von Lithium im Grundwasser

K. Hoppstock, H. Vereecken[#], J.S. Becker, H.-J. Dietze

Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH)

[#]Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG 4)

Zusammenfassung

Es wurde ein Verfahren zur routinemäßigen Konzentrationsbestimmung von Lithium in Grundwasserproben (mit Gehalten im µg/L- bis zum %-Bereich) mit ICP-MS ausgearbeitet und durch Vergleichsmessungen mit anderen Bestimmungsverfahren (ICP-OES, ICP-AFS) und durch Isotopenverdünnungsanalyse überprüft. Da eine genaue Kenntnis der Isotopenzusammensetzung von Probe und Standard, und somit auch deren präzise Bestimmung, erforderlich ist, um die Richtigkeit der mit ICP-MS ermittelten Konzentrationen zu gewährleisten, wird der Einfluß der die Isotopenanalyse beeinflussenden experimentellen Parameter eingehend studiert. Die Ergebnisse der Lithiumisotopenanalyse verschiedener, kommerzieller, zur Konzentrationskalibrierung vorgesehener (Multielement-) Standards und einiger Lithiumpräparate werden vorgestellt.

1. Einleitung

Im Hinblick auf die verschiedensten Schadstoffquellen (Mülldeponien, kontaminierte Gewerbeflächen, etc.) gewinnt die Erhaltung der Trink- und Grundwasserqualität zunehmend an Bedeutung. Im Rahmen des EU-Projekts „Critical parameters governing the fate and mobility of pesticides in soil aquifer systems“ untersuchen das Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG 4) und das Institut für Radioagronomie (IRA) in Kooperation mit dem Bureau de Recherches Géologiques et minières (BRGM), Orléans (France) und der Katholieke Universiteit Leuven (Belgium) das Ausbreitungsverhalten von Pestiziden und Tracerverbindungen in grundwasserführenden Schichten. Neben der Ermittlung und Quantifizierung kritischer, den vertikalen

und lateralen Strom organischer Agrochemikalien beeinflussender Parameter sollen auch mathematische Modelle entwickelt und überprüft werden. Hierzu wurde ein großangelegter Feldversuch durchgeführt, bei dem 140 kg LiCl (gelöst in 4500 L Wasser) als Modellsubstanz in das Grundwasser eingeleitet wurden, um dessen lokale Ausbreitung über einen Zeitraum von mehreren Monaten zu studieren.

In mehr als 6000 Grundwasserproben, die auf dem Versuchsfeld an verschiedenen Positionen in 24 unterschiedlichen Tiefen entnommen worden waren, mußte die genaue Lithiumkonzentration bestimmt werden.

Da es zur richtigen Bestimmung der Lithiumkonzentration mit massenspektrometrischen Methoden (z. B. der ICP-MS) erforderlich ist, die Isotopenhäufigkeiten von ^6Li und ^7Li sowohl in den zu analysierenden Grundwasserproben als auch in den zur (Konzentrations-)Kalibrierung eingesetzten Standards genau zu kennen bzw. zu bestimmen, wurde die Möglichkeit der Isotopenanalyse mit ICP-MS eingehend untersucht. Darüber hinaus sollten auch möglicherweise durch Isotopieeffekte bedingte Änderungen des Isotopenverhältnisses von $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ in den zu untersuchenden Grundwasserproben studiert werden, wozu ebenfalls eine präzise Methode zur Lithium-Isotopenanalyse erforderlich ist.

2. Lithium

Lithium ist ein metallisches Element der Alkalimetallgruppe mit einem Atom-Gewicht von $6,941 \pm 0,003$. Es hat zwei stabile natürliche Isotope ^6Li und ^7Li , einen Schmelzpunkt von 181°C und eine Dichte von $0,53 \text{ g/cm}^3$.

Die relative Massendifferenz ^6Li und ^7Li ist mit ca. 15% sehr hoch, so daß ausgeprägte Isotopieeffekte bei chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen (z. B. bei Ionenaustausch oder auch im Massenspektrometer bzw. in der Ionenquelle) zu erwarten sind. So wird von der Möglichkeit der Anreicherung von ^6Li vs. ^7Li durch Ionenaustausch /1/ bzw. Extraktionschromatographie /2/ berichtet. Mit hoher Selektivität kann Lithium aus wäßrigen Lösungen mit Kronenethern (14-crown-4, bzw. 15-crown-4) extrahiert werden /3-5/. Das Isotop ^6Li findet im militärischen und kerntechnischen Bereich vielseitige Anwendung /6/.

3. Methoden zur Konzentrationsbestimmung

Lithiumkonzentrationen können mit einer Vielzahl verschiedener Methoden bestimmt werden, wobei die Auswahl der geeigneten Methode u.a. vom interessierenden Konzentrationsbereich und von der Probenzusammensetzung abhängt.

Spektralphotometrie

Die Möglichkeit, Lithium mit Kronenethern zu extrahieren bildet die Grundlage der spektral-photometrischen Lithiumbestimmung. Chromogenität des extrahierten Ionenpaars wird entweder durch chromophore Gruppen im Kronenether selbst /3, 4/ oder durch geeignete Gegenionen (z. B. Pikrat) erzeugt. Natrium kann allerdings zu Störungen führen, so daß konzentrationsabhängige Korrekturen erforderlich sind.

Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Flammen-AAS: Lithium läßt sich gut und praktisch störungsfrei in einer Lachgas/Acetylen-Flamme bestimmen. Je nach Wellenlänge liegt der optimale Arbeitsbereich bei Konzentrationen im $\mu\text{g/L}$ - bzw. im mg/L -Bereich (z. B. 670,8 nm bzw. 323,3 nm). In kühleren Flammen (Luft/Propan bzw. Luft/Acetylen) wird von Störungen durch Strontium /7/, Aluminium, Fluorid, Phosphat und Perchlorat /8/ berichtet.

GFAAS: Mit der ET-AAS steht eine sehr empfindliche Methode zur Lithiumspurenbestimmung zur Verfügung, die jedoch in vielfältiger Weise (Verflüchtigung von LiCl bei der thermischen Vorbehandlung, starke Signalunterdrückung durch CaCl_2 und Störung durch Phosphat /9-11/) gestört wird.

Atomemissionsspektrometrie (AES)

Flammen-Emission: Wie bei der Flammen-AAS treten bei der FAES Störungen bei Verwendung der Luft-Acetylen-Flamme auf, die durch Einsatz der heißeren Lachgas/Acetylen-Flamme minimiert werden können. Evans berichtet eine Nachweisgrenze von 0,04 ng/mL in einer C_2H_2 /Luft-Flamme bei 670,8 nm /12/.

ICP-AES: Aufgrund der deutlich höheren Temperaturen im Plasma erzielt man mit der ICP-AES eine geringere Empfindlichkeit als in der FAES. Von Störungen der Lithiumbestimmung wird, mit Ausnahme der von hohen Natriumkonzentrationen bei geringer Beobachtungshöhe, nicht berichtet /13/.

Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS)

Sanzolone und Meier geben als NWG für die Lithiumbestimmung in wäßrigen Proben mit AFS und induktiv gekoppelter Plasmaanregung (ICP-AFS) von 0,3 ng/mL an. Der lineare Arbeitsbereich geht bis 5 µg/mL und Störungen wurden nicht beobachtet /14/.

Massenspektrometrie (MS)

Insbesondere die ICP-MS, mit der eine NWG von 0,03 ng/mL /15/ erreicht wurde, steht zur Lithiumbestimmung zur Verfügung. In jedem Falle ist die Kenntnis der genauen Isotopenzusammensetzung für eine korrekte Konzentrationsbestimmung erforderlich, da auch in natürlichem Probenmaterial die Isotopenzusammensetzung nicht unerheblich variiert /16/. Auch wenn die AAS eine Isotopenanalyse des Lithiums ermöglicht, erlaubt die MS als einzige der aufgelisteten Methoden neben der Konzentrationsbestimmung gleichzeitig auch eine Isotopenanalyse von Lithium bis in den Ultraspurenbereich. Hierauf wird im weiteren noch näher eingegangen.

Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)

Die Bestimmung basiert auf Messung der durch die ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ Reaktion bedingten Tritiumaktivität und erfordert spezielle Ausrüstung /17, 18/.

4. Experimentelles

Geräte: Für die vorliegende Arbeit wurden folgende Geräte eingesetzt: ICP-OES ARL 34000 (ARL), ICP-AFS Plasma/AFS (Baird Laboratory Products Division, Bedford, USA) und ICP-MS ELAN 5000 (Perkin Elmer Sciex, Überlingen, Deutschland). ICP-OES und ICP-AFS Analysen wurden mit den vom Hersteller empfohlenen Standardeinstellungen durchgeführt.

Chemikalien: Zum Ansetzen von Standardlösungen und zum Verdünnen der Probelösungen wurde Reinstwasser aus einer Milli-Q-Plus Anlage (Millipore GmbH, Eschborn, Deutschland) mit einer Leitfähigkeit von $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ verwendet. Zum Ansäuern wurde Salpetersäure Suprapur® (E.Merck, Darmstadt, Deutschland) eingesetzt. Beryllium Standardlösung (NBS SRM 3105) (NIST, Gaithersburg, USA) diente, nach entsprechender Verdünnung, als Internstandardelement für die massenspektrometrischen Konzentrationsbestimmungen. Zertifizierte Lithium-Isotopenstandards (IRMM-015 und IRMM-016) wurden vom Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) in Geel (Belgien) und die Multielementstandardlösungen

M IV und M VI von E.Merck in Darmstadt (Deutschland) bezogen. Die Quellen weiterer Lithiumverbindungen und Lithiumstandardlösungen sind an entsprechender Stelle (Tab. 3) vermerkt.

5. Lithiumbestimmung im Grundwasser

Die Bestimmung der Lithiumkonzentration in den über 6000 Grundwasserproben, mit Konzentrationen von wenigen $\mu\text{g/L}$ (natürliche Hintergrundkonzentration) bis in den g/L -Bereich, des bereits erwähnten Feldversuchs sollte mit ICP-MS erfolgen.

Daher wurde die Möglichkeit der Lithiumbestimmung mit ICP-MS eingehend studiert. Neben der Untersuchung möglicher Interferenzen (z. B. ${}^7\text{Li}^+$ mit ${}^{14}\text{N}^{2+}$, ${}^6\text{Li}^+$ mit ${}^{12}\text{C}^{2+}$), die im Abschnitt 5 näher diskutiert werden, wurden verschiedene Kalibrierungsverfahren (externe Kalibrierung und Standard-Addition) sowie die Isotopenverdünnungsanalyse zur Quantifizierung getestet. In Abb. 1 sind die mit diesen drei Methoden ermittelten Lithiumkonzentrationen in verschiedenen Grundwasserproben gegenübergestellt.

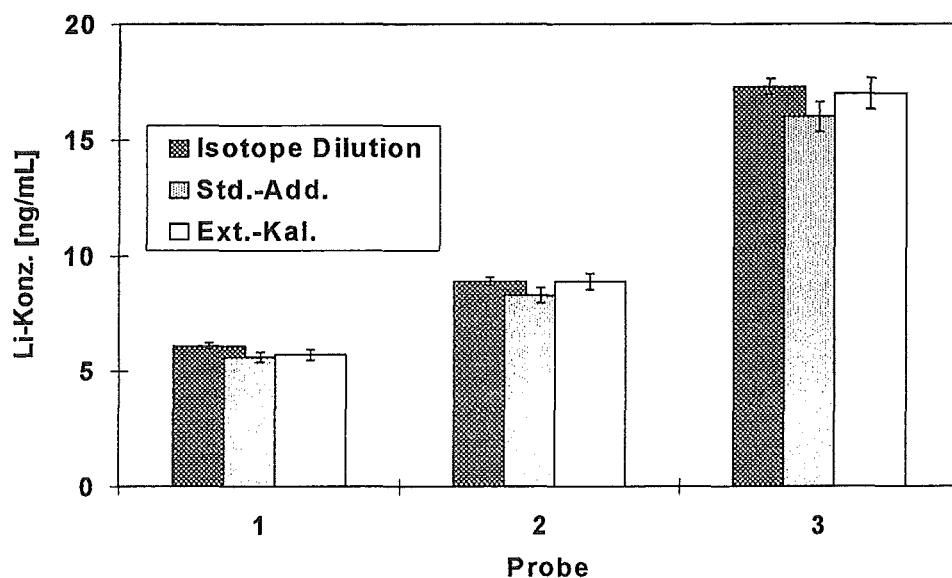


Abb. 1: Bestimmung des Lithiumgehaltes in Grundwasserproben: Gegenüberstellung Ergebnisse mittels externer Kalibrierung, Standard-Additions-Kalibrierung und Isotopenverdünnungsanalyse

Da kein entsprechendes Standardreferenzmaterial mit zertifiziertem Lithiumgehalt zur Überprüfung des ausgearbeiteten Verfahrens verfügbar war, wurde die Richtigkeit der Analysenergeb-

nisse durch einen Methodenvergleich abgesichert. Im Vorfeld des Feldversuches wurden Grundwasserproben mit unterschiedlichem Lithiumgehalt sowohl mit der ICP-MS als auch mit ICP-OES und ICP-AFS bestimmt. Abb. 2 zeigt die gute Übereinstimmung der mit den genannten Methoden ermittelten Lithiumgehalte.

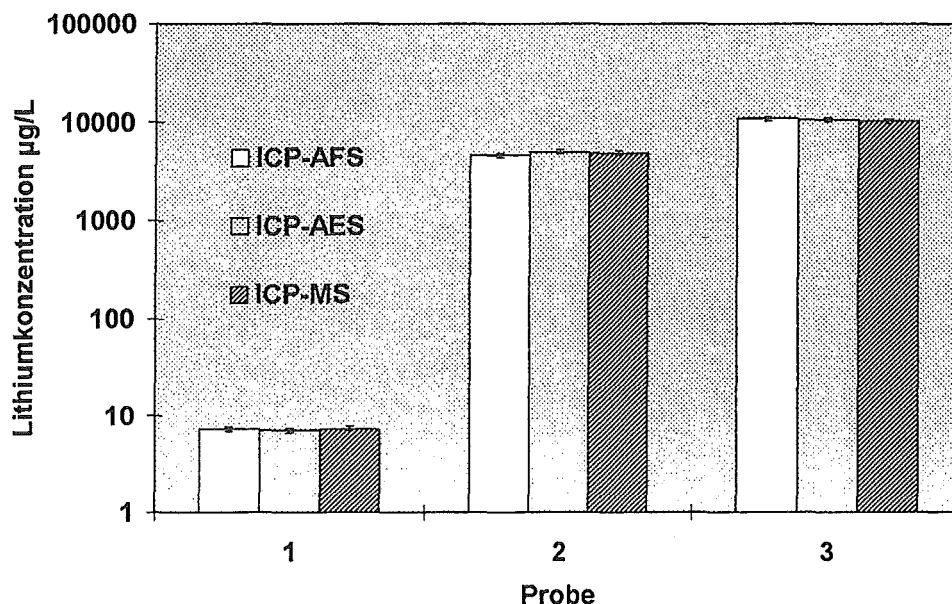


Abb. 2: Methodenvergleich: Lithiumbestimmung in Grundwasserproben

Aufgrund des zu Versuchsbeginn in hoher Konzentration zugegebenen LiCl-Tracers variiert die Lithiumkonzentration in den zu analysierenden Proben von wenigen µg/mL (natürliche Hintergrundkonzentration im Grundwasser) bis zu mehreren tausend mg/L.

Obwohl der dynamische Meßbereich der ICP-MS sich über mehrere Größenordnungen erstreckt, können die Proben mit hohen Lithiumgehalten nicht direkt analysiert werden, sondern müssen zuvor durch entsprechendes Verdünnen mit Reinstwasser auf Konzentrationen bis maximal zirka 500 µg/L gebracht werden, da sonst signifikante Memoryeffekte im Probenzuführungssystem (Pumpenschläuche, Zerstäuberchamber, etc.) zu Problemen führen, die nur durch unverhältnismäßig lange Spülzeiten zwischen den Proben vermieden, bzw. minimiert werden können.

Darüber hinaus müssen die Proben vor der Messung mit konzentrierter Salpetersäure angesäuert und eine definierte Menge Berylliumlösung (Be wurde als Internstandardelement gewählt) zugegeben werden. Das gesamte Bestimmungsverfahren ist schematisch in Abb. 3 wiedergegeben.

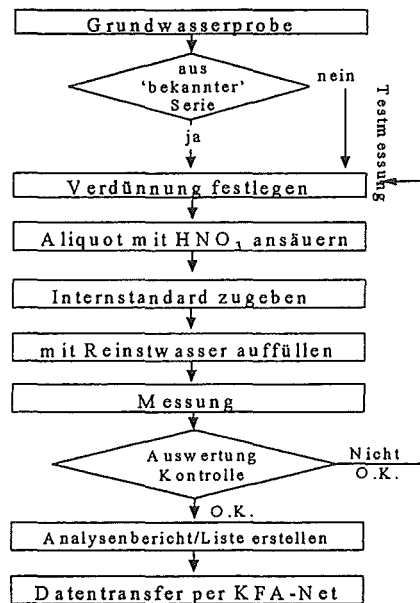


Abb. 3: Flußdiagramm Lithiumbestimmung in Grundwasserproben aus dem Feldversuch 'Krauthausen' mittels ICP-MS

6. Ergebnisse der Lithiumkonzentrationsmessungen

Die zu analysierenden Grundwasserproben entstammen Bohrungen, die auf einem Versuchsfeld bei Krauthausen in der näheren Umgebung des Forschungszentrums Jülich speziell für dieses Projekt abgetäuft worden waren. Abb. 4 zeigt eine Skizze des beprobten Feldes.

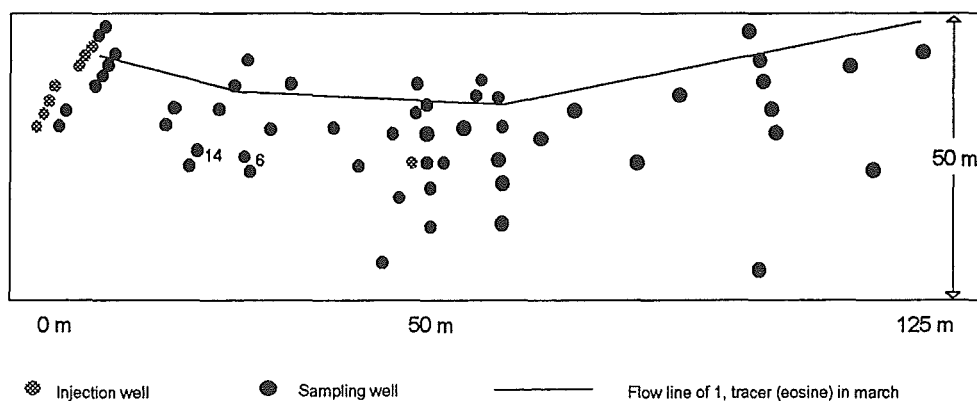


Abb. 4: Skizze des beprobten Feldes bei Krauthausen

Das durch die Messungen erzeugte, sehr umfangreichen Datenmaterial läßt sich natürlich nicht in einer einzigen Abb. visualisieren. In Abb. 5 sind z. B. sogenannte Durchbruchkurven (d. h. der Li-Konzentrations/Zeit-Verlauf) für einige Bohrungen dargestellt. Solche Kurven wurden faktisch für jede der in 24 verschiedenen Tiefen beprobten Bohrungen (siehe Abb. 4) erstellt. Aus ihnen lassen sich, zusammen mit Kenntnissen über Struktur und Beschaffenheit der grundwasserführenden Schichten, interessante Informationen über die Transporteigenschaften von Schadstoffen im Boden ableiten.

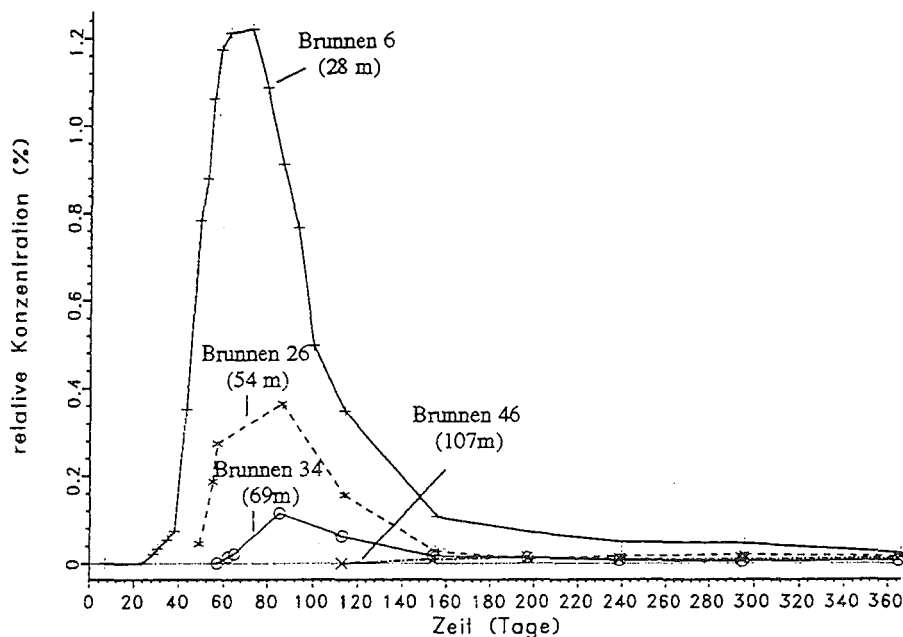


Abb. 5: Schichtweise Durchbruchkurven von Lithium aus dem Versuchsfeld Krauthausen für Brunnen 6, 26, 34 und 46 /19/

Auffällig ist hier, daß für Brunnen 6, 26 und 34 der Durchgang der maximalen Konzentration nur geringfügig verzögert erfolgt /19/.

Die farbige 3-D-Darstellung der Abb. 6 ist ein anderer Ansatz die Datenfülle anschaulich darzustellen. Hier sind die gemessenen Lithiumkonzentrationen (in % der Einleitkonzentration von 31 g/L) für jede Tiefe einer jeden Bohrung des gesamten Testfeldes 154 Tage nach dem Einleiten dargestellt.

54-55

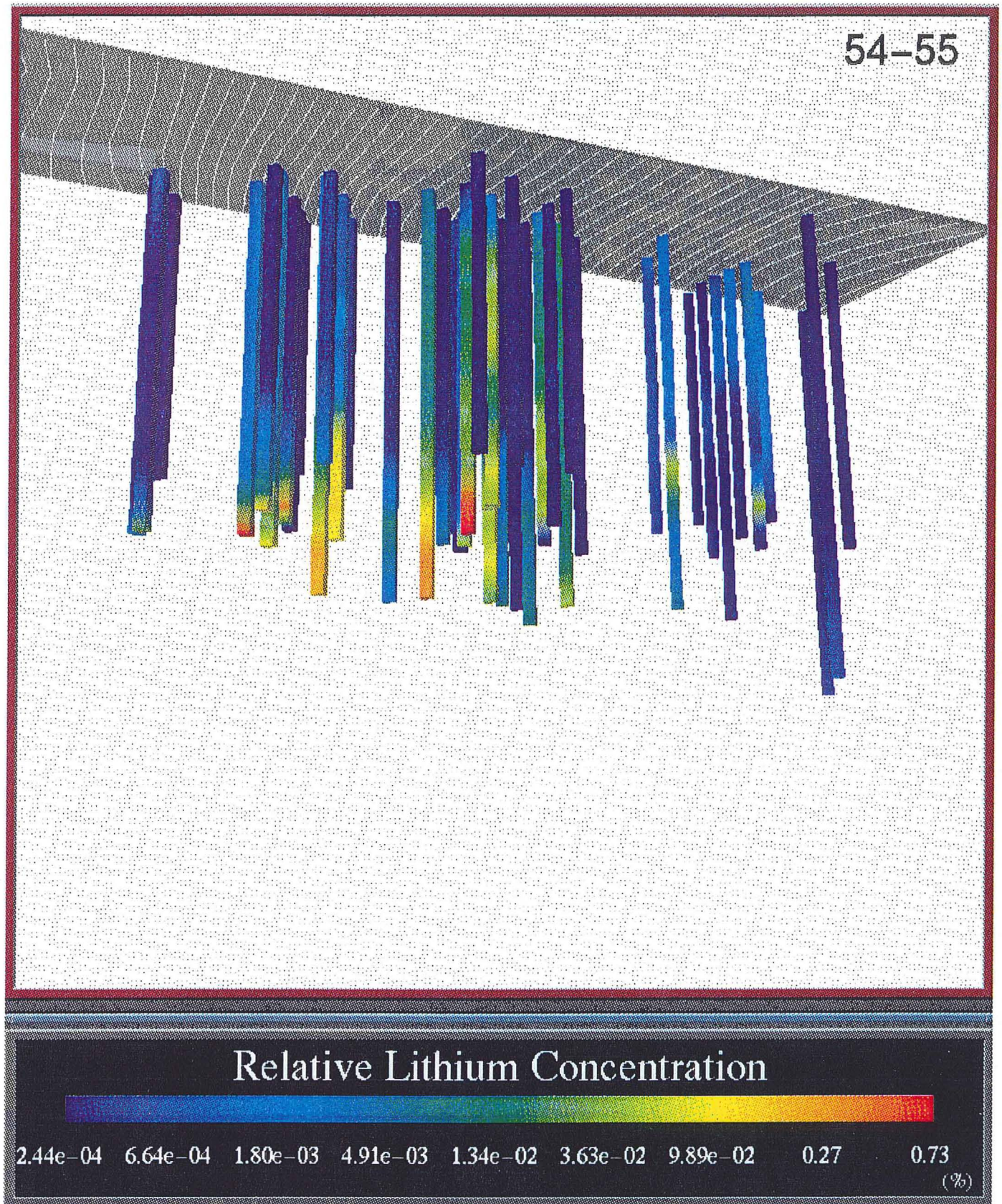


Abb. 6: 3D-Darstellung der Lithiumkonzentration auf dem Versuchsfeld Krauthausen 154 Tage nach dem Einleiten.

7. Lithiumisotopenanalyse

Um die Richtigkeit der Li-Konzentrationsbestimmung mit massenspektrometrischen Methoden zu gewährleisten, ist, wie bereits erwähnt, die genaue Kenntnis der Isotopenzusammensetzung der Proben und der zur (Konzentrations-)Kalibrierung verwendeten Standardlösungen insbesondere dann von großer Bedeutung, wenn, wie z. B. beim Lithium, Probe und Standard eine unterschiedliche Isotopenzusammensetzung aufweisen (können). Aus diesem Grund wird im folgenden die Möglichkeit der Lithium-Isotopenanalyse mittels ICP-MS näher diskutiert. Ein weiterer Grund ist der, zu prüfen ob es mit einer mit ICP-MS durchgeführten Isotopenanalyse möglich ist, Isotopieeffekte studieren zu können, die möglicherweise beim Durchgang des im Grundwasser gelösten LiCl durch die verschiedenen Bodenformationen auftretenden. Hierzu ist eine Präzisions-Isotopenanalyse des Lithiums mit einer RSD von besser als 0.01% erforderlich /20/.

Zur Bestimmung der Isotopenzusammensetzung kommen prinzipiell massenspektrometrische Methoden in Frage. Im folgenden sind die im Forschungszentrum Jülich verfügbaren massenspektrometrischen Methoden zur Isotopenanalyse zusammengestellt:

- **TIMS**
(Thermionisation mass spectrometry)
- **SSMS**
(Spark source mass spectrometry)
- **SIMS**
(Secondary ion mass spectrometry)
- **SNMS**
(Secondary neutrals mass spectrometry)
- **ICP-MS**
(Inductively coupled plasma mass spectrometry)

Die höchste Präzision (z.T. besser 0.01‰) wird mit der Thermionisations-MS (TIMS) erreicht. Die TIMS erfordert allerdings eine sehr zeit- und arbeitsaufwendige Probenvorbereitung, die in vielen Fällen eine Spuren/Matrix-Trennung und/oder Modifizierung der chemischen Form des Analyten (Li^+ z. B. Li_2BO_2^+) einschließt /21, 22/.

Die Sparksource MS (SSMS) als leistungsfähige Methode zur Spurenanalyse von Feststoffen /23/ ist zur routinemäßigen Isotopenanalyse von Lithium in wässrigen Lösungen nicht geeignet. Gleiches gilt für die oberflächenanalytischen Methoden SIMS und SNMS. Bei allen Methoden

werden beträchtliche Isotopenfraktionierungseffekte beobachtet, die sich über die Messung von Li-Isotopenstandards korrigieren lassen.

Die ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation) ist eine ideale, sehr schnelle Methode für (wäßrige) Probelösungen. Mit konventioneller sequentieller Detektion der massegetrennten Ionenströme ist die erreichte Präzision (um 0.5%) allerdings deutlich geringer als die der TIMS. Von neuesten Geräten mit Doppel- bzw. Multiauffängern werden hingegen Präzisionen berichtet, die mit denen der TIMS vergleichbar sind /24/.

Als Alternative zu den massenspektrometrischen Methoden sei für die Isotopenverhältnisbestimmung von ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ die Atomabsorptionsspektrometrie genannt, die ohne Störungen durch Isotopenfraktionierungseffekte, mit preiswertem Gerät schnelle Bestimmungen ermöglicht. Von absoluten Fehlern von $\pm 0,7\%$ ${}^6\text{Li}$ wird berichtet /25/.

Fehlerquellen bei Isotopenverhältnisbestimmung

Im wesentlichen lassen sich die Ursachen, die zu falschen Ergebnissen bei der Isotopenverhältnisbestimmung führen, auf folgende Fehlerquellen zurückführen:

- Isotopenfraktionierung bei der Verdampfung bzw. Atomisierung
- Interferenzen (z. B. durch Molekülionen und mehrfach positiv geladener Atomionen)
- Massendiskriminierungseffekte bei der Messung

Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten Lithium-Isotopenverhältnisse mittels ICP-MS sind Interferenzen durch Hydridbildung (${}^6\text{LiH}^+$ mit ${}^7\text{Li}^+$) und durch doppelt geladene Kohlenstoff- bzw. Stickstoffionen (${}^6\text{C}^{2+}$ mit ${}^6\text{Li}^+$ bzw. ${}^{14}\text{N}^{2+}$ mit ${}^7\text{Li}$) denkbar.

Da in Grundwasserproben sowohl Stickstoff (z. B. als Nitrat oder Nitrit) als auch Kohlenstoff (z. B. als gelöster organischer Kohlenstoff, DOC) in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegt, wurde der Einfluß ansteigender Kohlenstoff- bzw. Stickstoffmengen in der Probelösung auf die Ionenintensität der Masse $m/z = 6$ u bzw. 7 u studiert. Kohlenstoff wurde den Lösungen in Form gut wasserlöslicher Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), Stickstoff in Form von Salpetersäure (Suprapur[®]) zugesetzt. Wie aus Abb. 7, bei der die gemessenen Ionenintensitäten für ${}^6\text{Li}^+$ und ${}^7\text{Li}^+$ gegen den zugesetzten Kohlenstoffgehalt aufgetragen ist, ersichtlich ist, wurde keine Interferenz von ${}^6\text{Li}^+$ mit doppelt geladenen Kohlenstoffionen nachgewiesen!

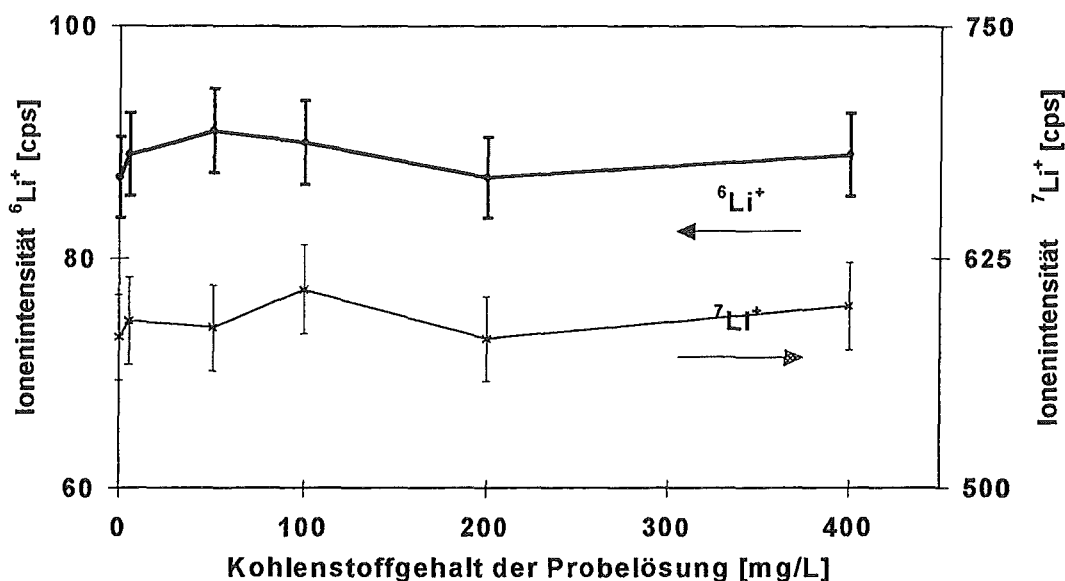


Abb. 7: Interferenz von ${}^{12}\text{C}^{2+}$ mit ${}^6\text{Li}^+$: Einfluß ansteigender Kohlenstoffgehalte der Probelösung auf die Ionenintensität von ${}^6\text{Li}^+$

Ein analoger Kurvenverlauf wurde auch für die Interferenz von ${}^{14}\text{N}^{2+}$ mit ${}^7\text{Li}^+$ gefunden. Selbst sehr hohe Stickstoffgehalte in der Probelösung führen, innerhalb der Messgenauigkeit, nicht zu einer signifikanten Erhöhung der Ionenintensität auf der Masse $m/z = 7$ u, wie aus Abb. 8 ersichtlich ist.

Man kann daher davon ausgehen, daß die u.U. in den zu analysierenden Grundwasserproben vorliegenden Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgehalte unter den gegebenen Bedingungen ${}^{12}\text{C}^{2+}$ bzw. ${}^{14}\text{N}^{2+}$ -Ionen nur mit geringer Intensität gebildet werden, so daß Interferenzen mit den Lithiumatomen (${}^6\text{Li}^+$ bzw. ${}^7\text{Li}^+$) auf den Massen $m/z = 6$ u bzw. 7 u nicht nachgewiesen werden können.

Bei der Optimierung des Analysenverfahrens wurde, neben den bereits diskutierten Interferenzen, der Einfluß experimenteller Parameter (Linsenspannungen, rf-Leistung, Gasflüsse, Dwell-time, Timing-factor) mit möglichem Einfluß auf die gemessenen Isotopenverhältnisse von ${}^6\text{Li}^+ / {}^7\text{Li}^+$ untersucht.

Im folgenden wird der Einfluß dieser Parameter auf das gemessene Isotopenverhältnis ${}^6\text{Li}^+ / {}^7\text{Li}^+$ näher studiert. Im wesentlichen soll das Lithium-Isotopenverhältnis in Proben bestimmt werden, deren Isotopenzusammensetzung, mit geringen Abweichungen, dem natürlichen Isotopenverhältnis entspricht. Daher werden (wenn nicht anders angegeben) für die folgenden Untersuchungen schwach salpetersaure (2% HNO_3) Lithiumlösungen (IRMM-016) ($C_{\text{Li}} = 40 \mu\text{g/L}$) mit 'natürlicher', zertifizierter Isotopenzusammensetzung verwendet.

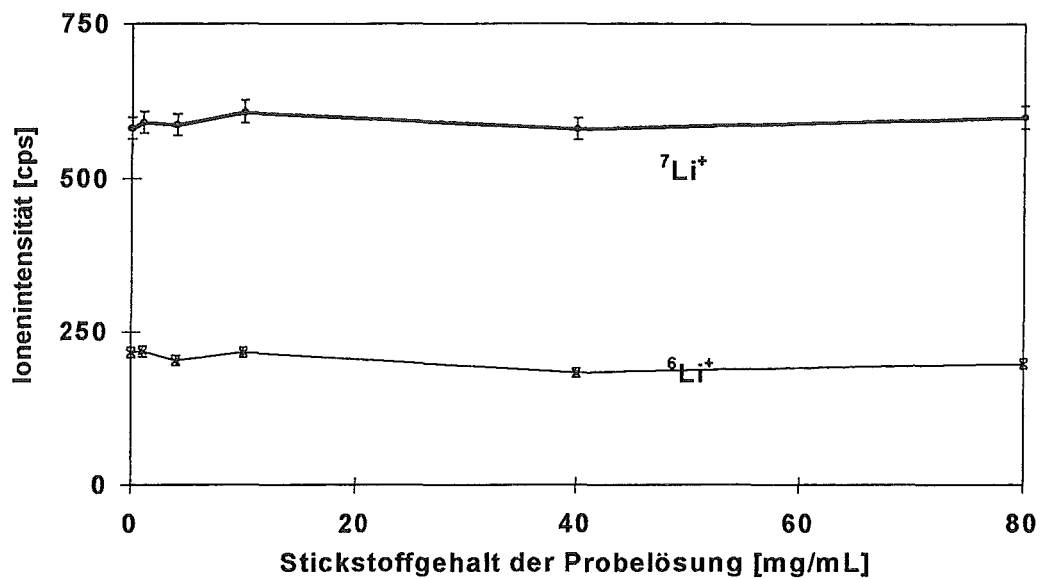


Abb. 8: Interferenz von ${}^{14}\text{N}^{2+}$ mit ${}^7\text{Li}^+$: Einfluß ansteigender Stickstoffgehalte in der Probelösung auf die Ionenintensität von ${}^7\text{Li}^+$

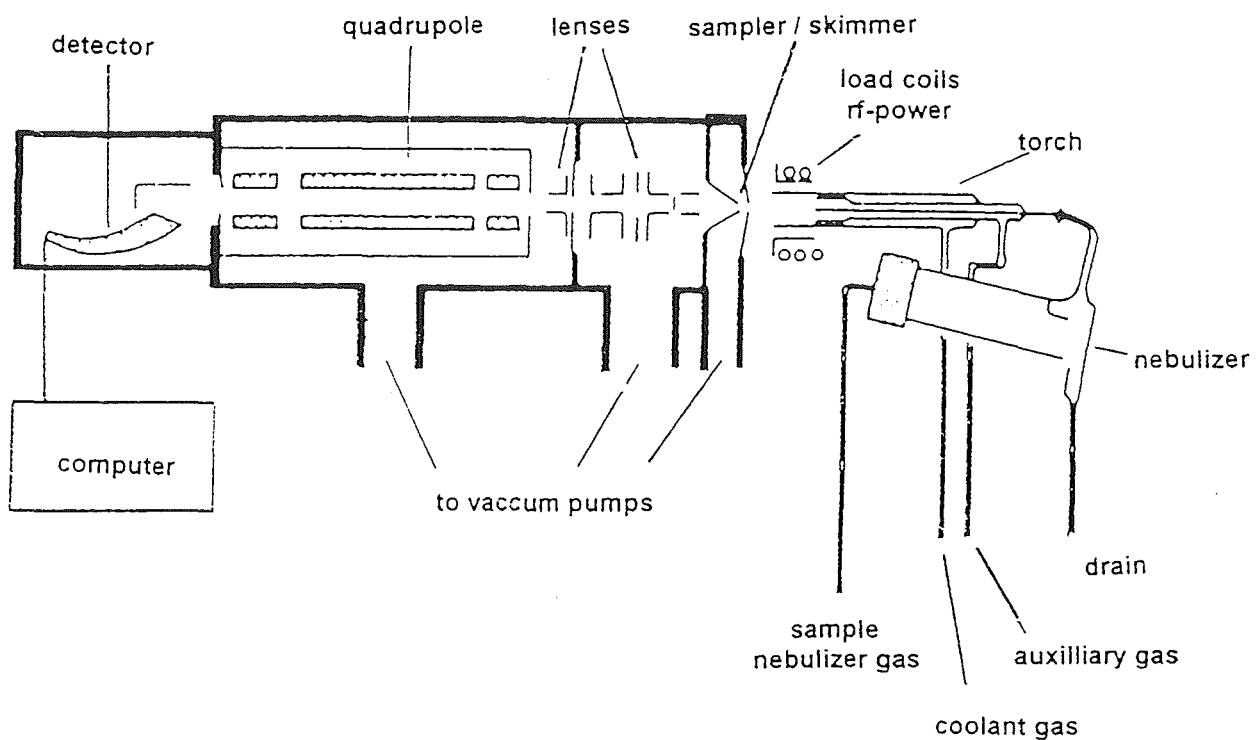


Abb. 9: Schematischer Aufbau eines Quadrupol-ICP-MS

Abb. 9 zeigt den schematischen Aufbau eines ICP-MS mit Quadrupol Massenanalysators. Die an den verschiedenen Beschleunigungs- und Fokussierungslinsen des Massenspektrometers anliegenden Spannungen beeinflussen nicht nur Form und Richtung des Ionenstroms, sondern auch

das gemessene Isotopenverhältnis. Dies sei am Beispiel des Einflusses der an Linse B, einer Besselbox-Linse, anliegenden Spannung auf das gemessene Lithium-Isotopenverhältnis in Abb. 10 demonstriert.

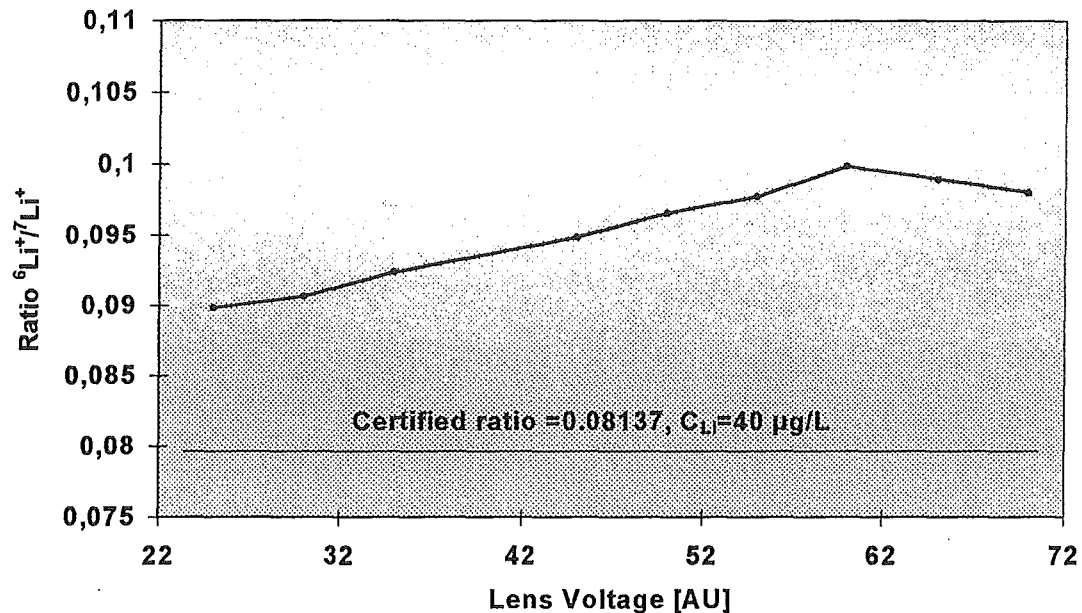


Abb. 10: Einfluß der Linsenspannung 'Linse B' auf das gemessene Isotopenverhältnis ${}^6\text{Li}^+ / {}^7\text{Li}^+$. Übrigen Meßparameter siehe Tab. 1

Durch Änderungen experimenteller Parameter (eingestrahlte rf-Leistung, Zerstäubergasfluß), die lediglich das Plasma selbst beeinflussen, wurde ein Einfluß auf das gemessene Isotopenverhältnis, wie in den Abb. 11 und 12 klar zu erkennen ist, festgestellt.

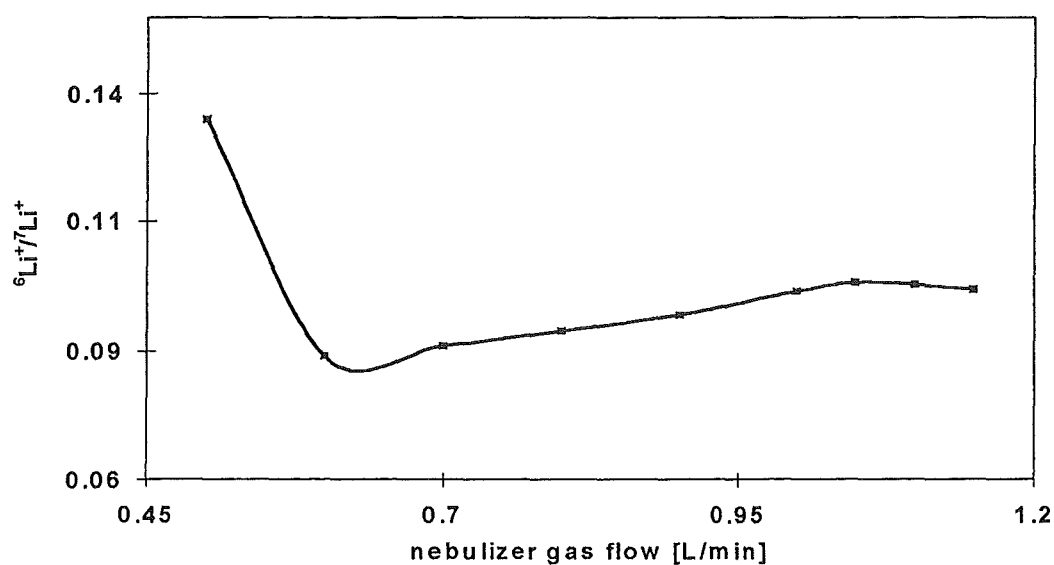


Abb. 11: Einfluß des Zerstäubergasflusses auf das gemessene Isotopenverhältnis ${}^6\text{Li}^+ / {}^7\text{Li}^+$. Übrigen Meßparameter siehe Tab. 1

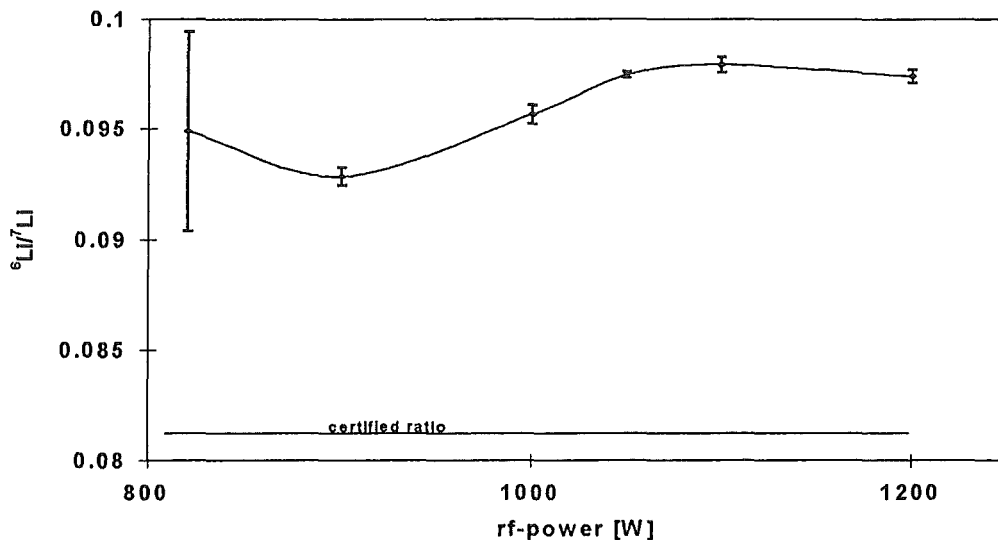


Abb. 12: Einfluß der rf-Leistung auf das gemessene Isotopenverhältnis (${}^6\text{Li}^+ / {}^7\text{Li}^+$) Übrigen Meßparameter siehe Tab. 1

Änderungen der Meßparameter (wie z. B. der Zeit, die zur Messung einer jeden Masse zur Verfügung steht (Dwell-Time)) zeigen einen Einfluß auf die Präzision der Messung. Betrachtet man die relative Standardabweichung (RSD) der Isotopenverhältnisbestimmung von ${}^6\text{Li}^+ / {}^7\text{Li}^+$ in Abhängigkeit von der Dwell-Time, so stellt man fest, daß die RSD von über 2% bei 1 ms Dwell-Time auf deutlich unter 1 % bei 50 ms Dwell-Time sinkt. Längere Zeiten führen zu keiner signifikanter Änderung, verlängern jedoch die Analysenzeit erheblich.

Softwaregesteuert läßt sich z. B. die für alle Isotope festgelegte Meßzeit (Dwell-Time) für ausgewählte Isotope durch Eingabe eines sogenannten Timing-Faktors verlängern. Verlängert man die Messzeit für ${}^6\text{Li}^+$ durch einen entsprechenden Timing-Faktor, so beobachtet man, daß relative Standardabweichungen von unter 0,5 % erreicht werden können. Die RSDs nehmen bis zum Timing-Faktor 10 (entsprechend der zehnfachen Meßzeit) ab und steigen bei größeren Werten wieder an (Abb. 13).

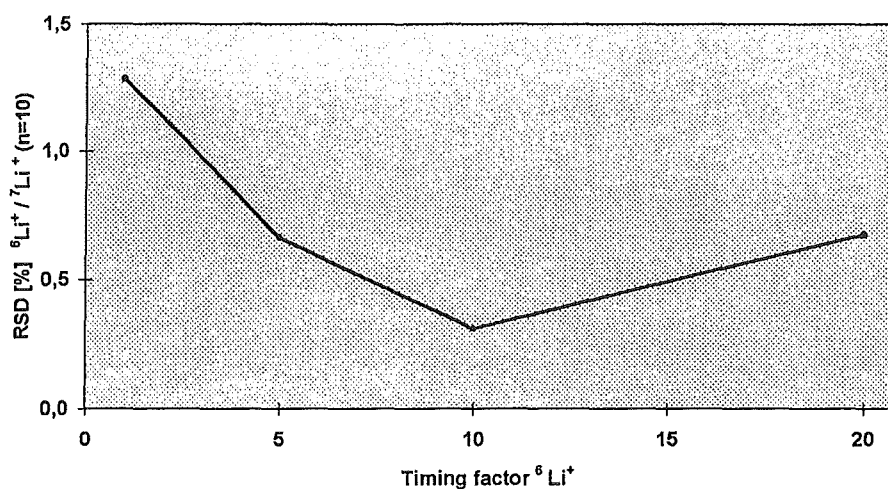


Abb. 13: Einfluß des Timing factors für ${}^6\text{Li}^+$ auf die relative Standardabweichung der Isotopenverhältnisbestimmung. ($C_{\text{Li}} = 100$ ppb, dwell-time 100 ms, 1 sweep/reading, 1 reading/replicate, 100 readings, $n=10$)

Es ist ersichtlich, daß die Optimierung und Konstanz der optimierten experimentellen Parameter für korrekte Isotopenanalysen von großer Bedeutung ist. In Tab. 1 sind die optimierten Meßbedingungen zur Isotopenanalyse mit dem, für diese Untersuchungen eingesetzten, ICP-MS ELAN 5000[®] von Perkin-Elmer Sciex zusammengefaßt.

Tab. 1: Optimierte experimentelle Parameter für die Isotopenanalyse des Lithiums mit ICP-MS ELAN 5000[®] von Perkin-Elmer Sciex

Dwell-time :	50 ms
Scan-Modus:	Peak-hoping mode
Timing-factor ${}^6\text{Li}$:	10
Replicates:	100
Rf-Leistung :	1100 W
Nebulizer gas flow:	0,6 L/min
Plasma gas flow :	13 L/min
Auxiliary gas flow :	0,8 L/min
Sample up-take rate:	1 mL/min
Spannung Linse B:	45 [SKT]

Um z. B. durch Massendiskriminierungseffekte verfälschte Isotopenverhältnisse zu korrigieren, ist es erforderlich, unter den exakt gleichen Meßbedingungen, zusammen mit den zu analysierenden Proben einen Isotopenstandard mit genau bekannter (im Idealfall zertifizierter) Isotopenzusammensetzung als Referenz zu analysieren. Aus den Meßergebnissen für den Isotopenstandard läßt sich der sogenannte Massendiskriminierungsfaktor C ermitteln, mit dem gemäß Gleichung (1) die gemessenen Isotopenverhältnisse korrigiert werden.

$$R_{\text{true}} = R_{\text{meas}} (1 + C)^{\delta m} \quad (1)$$

R_{true} zertifiziertes (wahres) Isotopenverhältnis, R_{meas} gemessenes Isotopenverhältnis,
 δm Differenz nominaler Massen (bei Lithium = 1 u)
 Massendiskriminierungsfaktor $C = (R_{\text{cert}} - R_{\text{meas}}) / R_{\text{meas}}$

Eine weitere Möglichkeit, das gemessene Isotopenverhältnis zu korrigieren, ist die Anwendung des Korrekturfaktors K gemäß:

$$R_{\text{true}} = R_{\text{meas}} * K \quad (2)$$

wobei gilt $K = R_{\text{cert}} / R_{\text{meas}}$.

8. Ergebnisse der Isotopenanalyse

Mit dem zuvor diskutierten Verfahren läßt sich das Lithium-Isotopenverhältnis (${}^6\text{Li}^+ / {}^7\text{Li}^+$) wäßriger Proben innerhalb weniger Minuten mit einer Präzision von 0,5 % (oft besser) bestimmen. Das Lithium-Isotopenverhältnis (${}^6\text{Li}^+ / {}^7\text{Li}^+$) verschiedener kommerziell erhältlicher (lithiumenthaltender) Multielementstandards, Lithiumstandards und Lithiumverbindungen wurde auf diesem Wege ermittelt und gemäß (2) gegen den zertifizierten Lithiumisotopenstandard IRMM-016 vom IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) in Geel korrigiert.

Die Ergebnisse sind in den Tab. 2 und 3 zusammengefaßt.

Es wird deutlich, daß die Isotopenhäufigkeit des ${}^6\text{Li}$ -Anteils der meisten Präparate (mehr oder weniger ausgeprägt) nicht der natürlichen Häufigkeit von 7,5 % /16/ entspricht, sondern z.T. erheblich geringer ist. Dies mag auf unbeabsichtigte Fraktionierungseffekte bei der Herstellung

Tab. 2: Ergebnisse der Lithium-Isotopenanalyse verschiedener lithiumenthaltender Präparate

Sample	IRMM-016	IRMM-015	Baker	Merck LiCl	Alfa	JM	NBS	NBS	Merck	Merck M IV
Batch-#				supra pur	73085	250206063	91106	190111	902483	45573639
Ratio $^7\text{Li}^+/^6\text{Li}^+$	10.6584	0.0398	10.6073	15.2207	14.6681	16.4136	17.6757	17.6835	16.7434	10.7991
RSD [%]	0.42	0.23	0.52	0.33	0.28	0.16	0.51	0.34	0.29	0.09
Corrected Ratio $^7\text{Li}^+/^6\text{Li}^+$ (vs. IRMM-016)	Reference	0.0459	12.2306	17.5500	16.9129	18.9255	20.3807	20.3897	19.3057	12.2995
Delta [‰]	Reference	-996.26	-4.79	428.06	376.22	539.98	658.39	659.13	570.93	0.81
Certified Ratio	12.2895	0.0459								
Error (%)	+/-0.42	+/- 0.55								
Chemical form	solid Li_2CO_3	solid Li_2CO_3		solid LiCl	Li_2CO_3				Li_2CO_3	
Remarks	Isotopic Reference Material IRMM-016	Isotopic Reference Material IRMM-015	ICP-Std.	Supra Pur®	AAS-Std. in HNO_3	ICP-Std.	SRM 3129 Spectrom.-Solution	SRM 3129 Spectrom.-Solution	ICP-Std. in HNO_3	ICP-Std. in HNO_3

Alfa Alfa Chemicals, JM Johnson Matthey (Johnson Matthey GmbH, Karlsruhe, Deutschland) Baker J.T. Baker Inc., NBS NBS SRM 3129 now NIST (National Institute for Standards and Technology, Gaithersburg, USA), IRMM Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgien

der auf gezielte Abtrennung des militärisch und kerntechnisch interessanten Isotopes ${}^6\text{Li}$ zurückzuführen sein. In jedem Falle ist dieser Umstand bei der Auswahl und Verwendung der untersuchten Präparate zur (Konzentrations) Kalibrierung massenspektrometrischer Methoden zu berücksichtigen.

Tab. 3 : Ergebnisse der Lithium-Isotopenanalyse einiger Multielementstandards

Sample	IRMM-016	Merck Multielementstandard				
		M VI	M VI	M IV	M IV	M IV
Batch-#		45168139	45168130	972479494	45573639	22438159
Ratio ${}^7\text{Li}^+ / {}^6\text{Li}^+$	10.7643	10.7152	10.7095	10.6525	10.7991	10.7730
RSD [%]	0.32	0.31	0.18	0.43	0.09	0.52
Corrected Ratio ${}^7\text{Li}^+ / {}^6\text{Li}^+$ (vs. IRMM-016)	Reference	12.2336	12.2270	12.1619	12.3294	12.2995
Delta [‰]	Reference	-4.55	-5.08	-10.38	3.24	0.81
Certified Ratio	12.2895					
Error [%]	+/- 0.42					
Chemical form	solid Li_2CO_3					
Remarks	Isotopic Reference Material IRMM-016	ICP-MS-Std. in HNO_3	ICP-MS-Std. in HNO_3	ICP-Std. in HNO_3	ICP-Std. in HNO_3	ICP-Std. in HNO_3

9. Literatur

- /1/ D.W. Kim, G.S. Lee, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **149** (1991) 73
- /2/ D.W. Kim et.al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **150** (1991) 417
- /3/ K.Sasaki, G. Pacey, *Anal. Chim. Acta* **174** (1985) 141
- /4/ K. Kimura, S. Iketani, H. Sakamoto, T. Shono, *Anal. Sci.* **4** (1988) 221
- /5/ Y. Kikuchi, N. Takahashi, T. Suzuki, K. Sawada, *Anal. Chim. Acta* **256** (1992) 311
- /6/ Römpp, *Chemielexikon* Bd. 2 (1990) Thieme Verlag
- /7/ W. Slavin, *Atomic Absorption Spectroscopy*. Interscience Publishers, New York/London/Sydney (1968)
- /8/ W. Luecke, *Chem. Erde* **38** (1979) 1
- /9/ N.L. Miller, J.A. Durr, A.C. Alfrey, *Anal. Biochem.*, **182** (1989) 245
- /10/ I. Moynier, E. Bourret, M. Fusselier, L. Bardet, *Analisis* **15** (1987) 306
- /11/ A. Katz, N. Taitel, *Talanta* **24** (1977) 132
- /12/ W.H. Evans, J.I. Read, *Analyst* **117** (1985) 619
- /13/ M.A.B. Pougnet, M.J. Orren, L. Haraldsen, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **21** (1985) 213
- /14/ R.F. Sanzalone, A.L. Meier, *Analyst* **111** (1986) 645
- /15/ C. Vandecasteele, J. Versieck, R. Dams, *Anal. Chim. Acta* **244** (1991) 259
- /16/ P. DeBièvre, P.D.P. Taylor, *Int. J. Mass Spectr. Ion. Proc.* **123** (1993) 149-166
- /17/ M. Itoh, Y. Yamada, N. Kiriyaama, K. Komura, K. Ueno, M. Sakanowa, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **172** (1993) 289
- /18/ G. Erdtmann, B. Kröner, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **113**(2) (1987) 313-326
- /19/ A. Braun, Diplomarbeit (1996), Institut für Geographie und Geoökologie der Technischen Universität Braunschweig und ICG-4 KFA.
- /20/ D. Mißbach und G. Weise, Umweltforschungszentrum (UFZ) Leipzig, Vorträge beim Kollogium des ICG-4 und der ZCH am 9.6.95 im Forschungszentrum Jülich
- /21/ L. Chan, *Anal. Chem.* **59** (1987) 2662
- /22/ B.P. Datta, P.S. Khodade, A.R. Parab, A.H. Goyal, S.A. Chitambar, H.C. Jain, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **116** (1992) 87-114
- /23/ R.A. Lukaszew, J.G. Marrero, r.F. Cretella, C.J. Noutary, *Analyst* **115** (1990) 915
- /24/ D.C. Lee, A.N. Holliday, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, in Press
- /25/ K. Kushita, *Anal. Chim Acta* **183** (1986) 225

Analytik an Abwasserproben aus dem Chemie-Kanal des Forschungszentrum Jülich

U.D. Seeling, K. Dellmann*, J.S. Becker, H.-J. Dietze

Zentralabteilung für Chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich

*Zentralabteilung Forschungsreaktoren und Kerntechnische Betriebe, Dekontamination,
Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich

Zusammenfassung

Das Forschungszentrum Jülich besitzt die wasserrechtliche Erlaubnis zur Einleitung vorgereinigter Abwässer über einen Hauptentwässerungskanal in die Rur. Zur Kontrolle der Schwermetallgehalte der Abwässer vor der Einleitung wird neben anderen spurenanalytischen Verfahren die ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation) eingesetzt. Wöchentlich werden 25 Abwasserproben auf Spurenverunreinigungen analysiert. Die Elementkonzentrationen liegen im unteren bis mittleren $\mu\text{g/L}$ -Bereich. Die Richtigkeit der Analysenergebnisse wird über die Analyse von Standardreferenzmaterialien, durch Methodenvergleich und unter Verwendung der Isotopenverdünnungsmethode abgesichert.

1. Einleitung

Bei Errichtung des Abwassersystems des Forschungszentrums Jülich wurden drei voneinander getrennte Kanalsysteme angelegt, welche im einzelnen folgende Abwässer entsorgen:

1. Grund-, Regen- und Kühlwasser,
2. Sanitärabwasser (häusliches Schmutzwasser) und
3. Chemieabwasser aus Laboratorien und technischen Einrichtungen

Dem Forschungszentrum wurde unter Einhaltung von strengen Auflagen die wasserrechtliche Erlaubnis zum Einleiten von mechanisch-chemisch gereinigtem Betriebswasser (in den Chemiekanal), mechanisch-biologisch gereinigtem häuslichen Schmutzwasser (in den Sanitärkanal), Kühl-, Grund- und Niederschlagswasser (in den Regenwasserkanal) über den Hauptentwässerungskanal (HEK) in die Rur erteilt.

Gemäß § 7a WHG (Wasserhaushaltsgesetz; Anforderungen an das Einleiten von Abwasser) darf eine Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur erteilt werden, wenn die Schadstoff-

fracht des Abwassers so gering wie möglich gehalten wird, wie dies bei Einhaltung der jeweils in Betracht kommenden Anforderungen, mindestens jedoch nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik möglich ist.

Die Beschaffenheit des über den HEK in die Rur eingeleiteten Abwassers ist abhängig von den verschiedenen Behandlungsmaßnahmen der einzelnen Teilströme (aus biologischer und chemischer Kläranlage). Die Anforderung nach § 7a WHG sind somit nicht an die Gesamteinleitung, sondern an die Abläufe der Behandlungsanlage (Kläranlagen) zu stellen, damit deren ordnungsgemäßer Betrieb auch im Hinblick auf § 18b WHG (Bau und Betrieb von Abwasseranlagen) überprüft werden kann. An den Ablauf der chemischen Behandlungsanlage sind dabei schon wegen der darin enthaltenen Schwermetalle andere Anforderungen als an Sanitär- oder Kühlwasser zu stellen.

Das Forschungszentrum verfügt über eine biologische und eine chemische Kläranlage, wobei chemische Kläranlage nicht im eigentlichen Sinne zu verstehen ist, da das Abwasser nicht kontinuierlich behandelt wird. In der chemischen Kläranlage wird das gesamte Chemieabwasser in sog. Speicherbecken, Inhalt 2000 m³, gesammelt. Nach Befüllung der Speicherbecken werden die Inhalte repräsentativ beprobt und in den Laboratorien der ZFK-DE einer Freigabeanalyse unterzogen, die sowohl radioaktive Nuklide als auch inaktive chemische Elemente umfaßt. Sind alle Überwachungsgrenzwerte eingehalten, wird das Wasser in den Vorfluter abgepumpt. Werden Grenzwerte überschritten, so können in den Speicherbecken Neutralisationen, aber auch elementspezifische Fällungen durchgeführt werden.

Da es in der weiter zurückliegenden Vergangenheit immer wieder zu erhöhten Schadstoffeinleitungen, insbesondere von Quecksilber-, Cadmium- und Nickelverbindungen, über den Chemie-Kanal in die Speicherbecken kam, wurde von ZFK-DE ein enges Kataster von Probennahmestellen über den gesamten Chemie-Kanal des Forschungszentrum-Geländes eingerichtet. Zweck dieser sehr aufwendigen Aktion war, durch Voruntersuchung der Teilströme Erkenntnisse über gefährliche Stoffe und Stoffgruppen, mögliche Belastungsursachen und Verursacher zu erhalten.

Zur Zeit wird der Chemie-Kanal des Forschungszentrums an ca. 25 markanten Punkten täglich beprobt. Probennahmestellen, die über einen langen Zeitraum unauffällig waren, werden an anderen Stellen neu eingerichtet. Mißt man erhöhte Schadstoffkonzentrationen, so wird vor Ort nach möglichen Ursachen bzw. nach Maßnahmen zur Beseitigung des Mißstandes gesucht.

Ein Teil der Schadstoffanalytik, nämlich die Konzentrationsbestimmung von metallischen Spurenelementen (außer Hg: für dieses Element verfügt ZFK-DE über eine nachweisstarke Routineanalysemethode), wird im Rahmen des Analysendienstes der ZCH bearbeitet.

Tab. 1: Überwachungsrichtwerte ausgewählter Elemente in Abwasserproben
(Konzentration in µg/L)

Element	Konzentration	Element	Konzentration
As	5	Ni	50
Ag	100	Pb	200
Cd	5	Se	5
Cr	100	Zn	100
Cu	200		

Die Richtwerte für die Elementkonzentrationen in Abwässern liegen teilweise im unteren µg/L-Bereich (s. Tab. 1). Unter den in der ZCH vorhandenen Analysenmethoden ist die ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation) /1-7/ - mit ihrer Fähigkeit zur direkten Analyse flüssiger Proben und zur Multielementanalyse im ppb- und sub-ppb-Bereich - die Analysenmethode der Wahl. In der Wasseranalytik findet sie bekanntermaßen breite Anwendung /8-11/. Dieser Tatsache wurde durch die Anerkennung der ICP-MS als offizielle Analysenmethode für Wasseranalysen Rechnung getragen. Die US-EPA-Methode 200.8 /12/ umfaßt die Konzentrationsbestimmung von 20 Spurenelementen in Wasser und Abwasser. An einer deutschen DIN-Norm wird derzeit gearbeitet.

Im Rahmen des Analysendienstes der Abwässer des Forschungszentrums werden momentan wöchentlich in ca. 25 Abwasserproben aus dem Chemiekanal 21 Elementkonzentrationen mit ICP-MS bestimmt. Neben den Elementen, die in Tab. 1 aufgeführt sind, werden die Proben bezüglich Li, Ti, Mn, Fe, Co, Ga, As, Sr, In, Be, Tl und U routinemäßig analysiert. Die Konzentrationen liegen i. a. im Bereich von < 1 µg/L bis etwa 500 µg/L, in Einzelfällen werden höhere Konzentrationen gemessen (insbesondere für Fe und Zn).

2. Experimentelles

Die täglich aus dem Abwassernetz des Forschungszentrum Jülich entnommenen, zu einer Wochenmischprobe vereinigten Proben einer jeden Probennahmestelle werden mit HNO₃ (pH 1)

angesäuert. Die massenspektrometrische Analyse der Abwasserproben erfolgt nach fünffacher Verdünnung mit Reinstwasser (Millipore). Matrixangepaßte Kalibrierstandards werden aus der Multielementstandardlösung M IV (Merck) und den entsprechenden Monoelementstandardlösungen (NIST und Merck) hergestellt. Die matrixangepaßten Kalibrierlösungen enthalten 10 mg/L Ca, je 5 mg/L Mg und Na und 2 mg/L K. Alle zu analysierenden Lösungen sind mit 2 Vol.-% HNO₃ angesäuert; die Internstandardelemente für die massenspektrometrischen Messungen sind Sc, Rh und Tb (je 50 ppb). Als Referenzmaterial wird der Flußwasserstandard SRM 1643c (NIST) verwendet.

Für die Analysen zur Abwasserkontrolle wird ein niedrigauflösendes ICP-MS (Elan 5000, Perkin Elmer) eingesetzt. Analysen mit dem doppelfokussierenden Sektorfeld-ICP-MS „Element“ (Finnigan MAT) bei höherem Massenauflösungsvermögen von 3000 oder 7500 werden nur durchgeführt, wenn die in der ICP-QMS üblichen Korrekturen von Interferenzen von störenden Molekülonen mit den zu bestimmenden Analytionen (über Elementgleichungen) versagen.

Tab. 2: Experimentelle Parameter der ICP-MS

Massenspektrometer Elan 5000 (Perkin Elmer)		
<i>Geräteparameter:</i>		
Plasmagas	Argon (99,996 %)	
Kühlgasfluß	13,0 L/min	
Hilfsgasfluß	0,9 L/min	
Nebulizergasfluß	0,75 L/min	
Nebulizer	Cross Flow Nebulizer	
RF Leistung	1060 W	
Massenauflösungsvermögen $m/\Delta m$	250	
<i>Meßbedingungen:</i>		
Kalibrationsmodus	externe Kalibration	ID-ICP-MS
Aufnahmemodus	Peak Hopping	Peak Hopping
Meßzeit pro Masse	500 ms	80 ms
Zahl der Replikate	5	100
Detektor-Totzeit	35 ns	90 ns

3. Analysenverfahren

Da die Institute des Forschungszentrums mit ihren unterschiedlichsten Arbeiten verschiedenartige Chemikalien, Substanzen und Lösungsmittel verwenden, sind schwankende Zusammensetzungen der Abwasserproben zu erwarten. Die verwendeten Analysenparameter stellen daher für die Routineüberwachung der Abwasserproben ausreichende Kompromißbedingungen dar.

Übersichtsmessungen an Stichproben ergaben eine relativ einheitliche Zusammensetzung der Proben bezüglich der in höheren Konzentrationen ($>1\text{mg/L}$) vorliegenden Elemente Ca, Mg, Na und K. Daher wird für die Spurenanalysen der Abwasserproben matrixangepaßte Kalibrierlösungen mit diesen Elementen verwendet. Andere Spurenelementkonzentrationen variieren je nach Element und Probennahmestelle. Messungen ergaben für die Elemente Ga, As, Se, Tl, Bi, In, Co, Cd, Ag und U in der Regel Konzentrationen $< 5 \mu\text{g/L}$; für die Elemente Li, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Ba und Pb wurden Konzentrationen zwischen 2 und $50 \mu\text{g/L}$ gemessen; für Sr, Fe, und Zn liegen die Gehalte zwischen 50 und $500 \mu\text{g/L}$. Da die Proben als verdünnte Lösungen analysiert werden, wurde der Kalibrierbereich von 1 bis 20 bzw. $100 \mu\text{g/L}$ gewählt.

Die Nachweisgrenzen des Analysenverfahrens ohne und mit Matrixanpassung sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3: Nachweisgrenzen der Elemente in wäßriger Lösung ohne und mit Matrixanpassung (bezüglich Ca, Mg, Na und K); [Blindwert + $3\sigma_{\text{bl}}$; Konzentration in $\mu\text{g/L}$]

Element	2 Vol.-% HNO_3	2 Vol.-% HNO_3 mit Matrix- anpassung	Element	2 Vol.-% HNO_3	2 Vol.-% HNO_3 mit Matrix- anpassung
Li	0,53	0,53	Se	0,54	0,59
Ti	0,86	1,33	Sr	0,33	2,66
Cr	0,43	0,60	Ag	0,05	0,50
Mn	0,26	2,07	Cd	0,06	0,11
Fe	24	18	In	0,05	0,06
Co	0,12	0,20	Ba	0,33	1,34
Ni	0,35	1,04	Tl	0,11	0,12
Cu	0,44	1,00	Pb	0,02	0,12
Zn	1,27	0,98	Bi	0,12	0,23
Ga	0,06	0,10	U	0,08	0,11
As	0,44	1,67			

In der Praxis schwanken die Nachweisgrenzen, besonders für Eisen (30-70 µg/L für ^{56}Fe ; dies ist erklärbar durch variierende Argonoxidionenbildungsraten). Die Fe-Konzentrationsbestimmung erfolgt deshalb über ^{54}Fe (NWG: 20 - 30 µg/L). Eine signifikante Verbesserung der NWG für Fe und alle anderen Elemente läßt sich mit dem doppelfokussierenden Sektorfeld-ICP-MS erreichen.

Die Präzision der ICP-QMS-Routinemethode variiert von Element zu Element und in Abhängigkeit vom Konzentrationsbereich. So liegt die Präzision der massenspektrometrischen Messung (5 Replikate) bei Abwasserproben zwischen 2 und 10 % rel., die Tag- zu Tag-Reproduzierbarkeit zwischen 4 und 20 % (Fe: $\pm 30\%$).

Die Bestimmung von Ti-Konzentrationen im unteren µg/L-Bereich ist durch auftretende Interferenzen mit isobaren Atomionen und Molekülonen (s. Tab. 4) gestört. Die Bestimmung der Ti-Konzentration erfolgt über $^{49}\text{Ti}^+$ ($^{47}\text{Ti}^+$ dient der Kontrolle der Ergebnisse). Der Schwefelgehalt der Abwasserproben ist i. a. nicht sehr hoch, so daß die Bestimmung der Ti-Konzentration über einer entsprechenden Elementgleichung unter Korrektur der SOH^+ -Molekülonenintensität erfolgen kann. Als praktische Bestimmungsgrenze für Ti hat sich für die ICP-QMS ein Wert von 5 µg/L ergeben.

Tab. 4: Mögliche Interferenzen auf einigen ausgewählten Massen und erforderliche Massenauflösung zur Trennung der Atomionen und Molekülonen

m/z	Analytion	Interferenz	m/ Δ m	m/z	Analytion	Interferenz	m/ Δ m
46	$^{46}\text{Ti}^+$	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^+$	1142	52	$^{52}\text{Cr}^+$	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	3276
47	$^{47}\text{Ti}^+$	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$	960			$^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$	1672
48	$^{48}\text{Ti}^+$	$^{48}\text{Ca}^+$	10460	53	$^{53}\text{Cr}^+$	$^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$	2111
		$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$	2519			$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	2626
49	$^{49}\text{Ti}^+$	$^{32}\text{S}^{16}\text{OH}^+$	1818	75	$^{75}\text{As}^+$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	7773
50	$^{50}\text{Ti}^+$	$^{50}\text{V}^+$	21028			$^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	10644
		$^{50}\text{Cr}^+$	39632	82	$^{82}\text{Se}^+$	$^{81}\text{BrH}^+$	11055

Die Interferenzen von Analytionen, wie z. B. $^{53}\text{Cr}^+$, $^{75}\text{As}^+$ und $^{82}\text{Se}^+$ mit Molekülonen der Halogene (z. B. $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ und H^{81}Br^+) lassen sich korrigieren, wenn die Halogenidkonzentrationen der Proben < 20mg/L ist. Die Korrekturfaktoren (Molekülonenintensitäten) variieren mit Schwankungen der Plasmaparameter geringfügig und müssen während jeder

Analyse neu bestimmt werden. In Proben mit einem Chloridgehalt > 20 mg/L sollten die störenden Cl⁻- Ionen vor der massenspektrometrischen Analyse abgetrennt werden, da eine Analyse von stark verdünnten halogenhaltigen Lösungen (zur Reduzierung von Matrixeffekten), wie sie meist in Routinelabors erfolgt, zur Erhöhung der Nachweisgrenzen der Spurenelemente führt.

Die modernsten, leistungsfähigsten Analysenmethoden sind chromatographische Verfahren, die on-line mit dem ICP-MS gekoppelt werden (z. B. HPLC-ICP-MS). In der ZCH wurde für die Ultraspurenanalytik langlebiger Radionuklide eine HPLC-ICP-MS (mit dem Sektorfeld-Massenspektrometer) aufgebaut. Erste Ergebnisse zur Analytik der Seltenen Erdelemente mittels HPLC in Kopplung mit dem ICP-MS für die Trennungen von Isobaren werden in /13/ diskutiert.

Für die Routineanalytik von Abwasserproben mit ICP-QMS wurden folgende Elementkorrekturgleichungen angewandt:

$$\text{Cr-52} = \text{Cr-52} - 0,00016 \cdot \text{Cl-35} - 0,0589 \cdot \text{C-13}$$

$$\text{Cr-53} = \text{Cr-53} - 0,0034 \cdot \text{Cl-35}$$

$$\text{As-75} = \text{As-75} - 0,0002 \cdot \text{Cl-35}$$

$$\text{Se-82} = \text{Se-82} - 0,0074 \cdot \text{Br-81} - 1,0009 \cdot \text{Kr-83}$$

Die ermittelten Konzentrationen ohne Korrektur (a) und unter Verwendung der Elementkorrekturgleichung (b) werden am Beispiel des Chroms in Tab. 5 verglichen. Der Anteil der Molekülonenintensität ³⁷ClO⁺ an der Ionenintensität auf der Masse m/z 53 wurde richtig erfaßt und korrigiert, so daß die über beide Cr-Isotope ermittelten Konzentrationen gut übereinstimmen. Da die Intensität des interferierenden Molekülions ³⁵ClOH⁺ relativ gering ist, ergaben sich nach der Korrektur nur geringfügige Änderungen der ⁵²Cr-Konzentrationen gegenüber dem unkorrigierten Werten.

In vielen Fällen können trotz Interferenzen von Analyt- und Molekülonen durch Korrekturgleichungen richtige Analysenergebnisse erhalten werden, bei zu hoher Molekülonenintensität muß jedoch mit höher auflösender ICP-MS analysiert werden und/oder eine chemische Trennung der störenden Elemente (z. B. mit HPLC-ICP-MS) erfolgen.

Tab. 5: Ergebnisse der Cr-Konzentrationsbestimmung ohne Korrektur und Verwendung der Korrekturgleichung [Konzentrationen in µg/L]

Isotop	Probe A	Probe B	Probe C	Probe D
⁵² Cr (a)	14,23	37,55	450,2	0,96
⁵³ Cr (a)	21,55	55,24	473,7	3,97
⁵² Cr (b)	14,18	37,45	450,1	0,95
⁵³ Cr (b)	13,16	36,63	449,7	1,16

a) ohne Korrektur; b) unter Verwendung der Korrekturgleichung

4. Richtigkeit der Ergebnisse

Die Validierung einer Analysenmethode kann prinzipiell durch die Analyse von Standardreferenzmaterialien oder durch Parallelbestimmungen mit unabhängigen Analysenmethoden erfolgen. Ferner können über Ringversuche die angewandten Analysenmethoden bezüglich der Richtigkeit der Ergebnisse eingeschätzt werden.

Für die Wasseranalytik ist eine größere Anzahl von Standardreferenzmaterialien im Handel erhältlich. Die meisten dieser Standardreferenzwässer (z. B. Seewasserproben) sind ausgehend von ihrer Matrixzusammensetzung wenig repräsentativ für die regelmäßig in der ZCH zu analysierenden Abwasserproben aus dem Chemiekanal. In diesen verfügbaren Referenzmaterialien sind meistens nur Konzentrationen weniger Schwermetalle, die aber für Abwasserproben relevant sind, zertifiziert. Für die Abwasseranalytik wurde auf einen Flußwasserstandard SRM 1643c zurückgegriffen, in dem die Konzentrationen der Mehrzahl der Elemente, die auch in den Kanalabwässern zu bestimmen sind, zertifiziert sind. Eine verdünnte Lösung dieses Wasserstandards wird jeweils zu Beginn und Schluß jeder Probenserie gemessen.

In Tab. 6 werden gemessene und zertifizierte Konzentrationen in SRM 1643c verglichen. Die Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmten und zertifizierten Werten liegt innerhalb einer relativen Standardabweichung von ± 10 %.

Tab. 6: Experimentell bestimmte und zertifizierte Elementkonzentrationen im Wasserstandard SRM 1643c; [Konzentrationen in µg/L]

Element	c (exp. bestimmt)	c (zertifiziert)
Li	15,8 ± 0,9	16,5 ± 1,0
Cr	17,9 ± 0,7	19,0 ± 0,6
Mn	35,6 ± 1,2	35,1 ± 2,2
Fe	117 ± 12	106,9 ± 3,0
Co	25,2 ± 1,1	23,5 ± 0,8
Ni	59,7 ± 1,9	60,6 ± 7,3
Cu	24,8 ± 1,0	22,3 ± 2,8
Zn	77,2 ± 3,1	73,9 ± 0,9
Tl	9,1 ± 0,8	(7,9)*
As	84,8 ± 2,0	82,1 ± 1,2
Se	12,6 ± 2,3	12,7 ± 0,7
Sr	250,8 ± 6,1	263,6 ± 2,6
Ag	2,53 ± 0,22	2,21 ± 0,30
Cd	13,8 ± 0,5	12,2 ± 1,0
Ba	49,3 ± 1,3	49,6 ± 3,1
Pb	37,8 ± 1,3	35,3 ± 0,9
Bi	14,6 ± 0,5	(12)*

* nicht zertifizierte „Richtwerte“

Zusätzlich werden zur Überprüfung der Analysenergebnisse Messungen synthetischer „Laborstandardwasserproben“, die auch durch Parallelbestimmungen mit ICP-OES, TRFA und ID-ICP-MS charakterisiert worden sind, durchgeführt.

So wurden bei erhöhten Urankonzentrationen in den einzelnen Abwasserproben die Richtigkeit der Ergebnisse durch verschiedene Kalibrierungen abgesichert. Außer der in der Routineabwasseranalytik verwendeten externen Kalibrierung wurden die Standardaddition und eine Isotopenverdünnungsanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse für die Uranbestimmung in 3 Abwasserproben sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Tab. 7: Vergleich der Ergebnisse der Urankonzentrationsbestimmung in Abwasserproben in Abhängigkeit von der Kalibriermethode

Kalibration	Probe A	Probe B	Probe C
Externe Kalibrierung	4,25 ± 0,18	0,90 ± 0,06	3,00 ± 0,10
Standardaddition	4,32 ± 0,15	0,76 ± 0,05	2,86 ± 0,15
Isotopenverdünnungsanalyse	4,02 ± 0,22	0,70 ± 0,03	2,71 ± 0,14

Kürzlich beteiligte sich die ZCH an einem Ringversuch für Wasseranalysen der der Erarbeitung einer DIN-Norm für die Wasseranalytik mit ICP-MS dient. 17 Elementkonzentrationen waren in einem Oberflächenwasser, in einem synthetischen Standardwasser und in einem Königswasserauszug zu bestimmen. Ein Vergleich der in unserem Labor bestimmten Konzentrationen mit den Mittelwerten aller Labors zeigt eine gute Übereinstimmung der Resultate (s. Abb. 1 und 2).

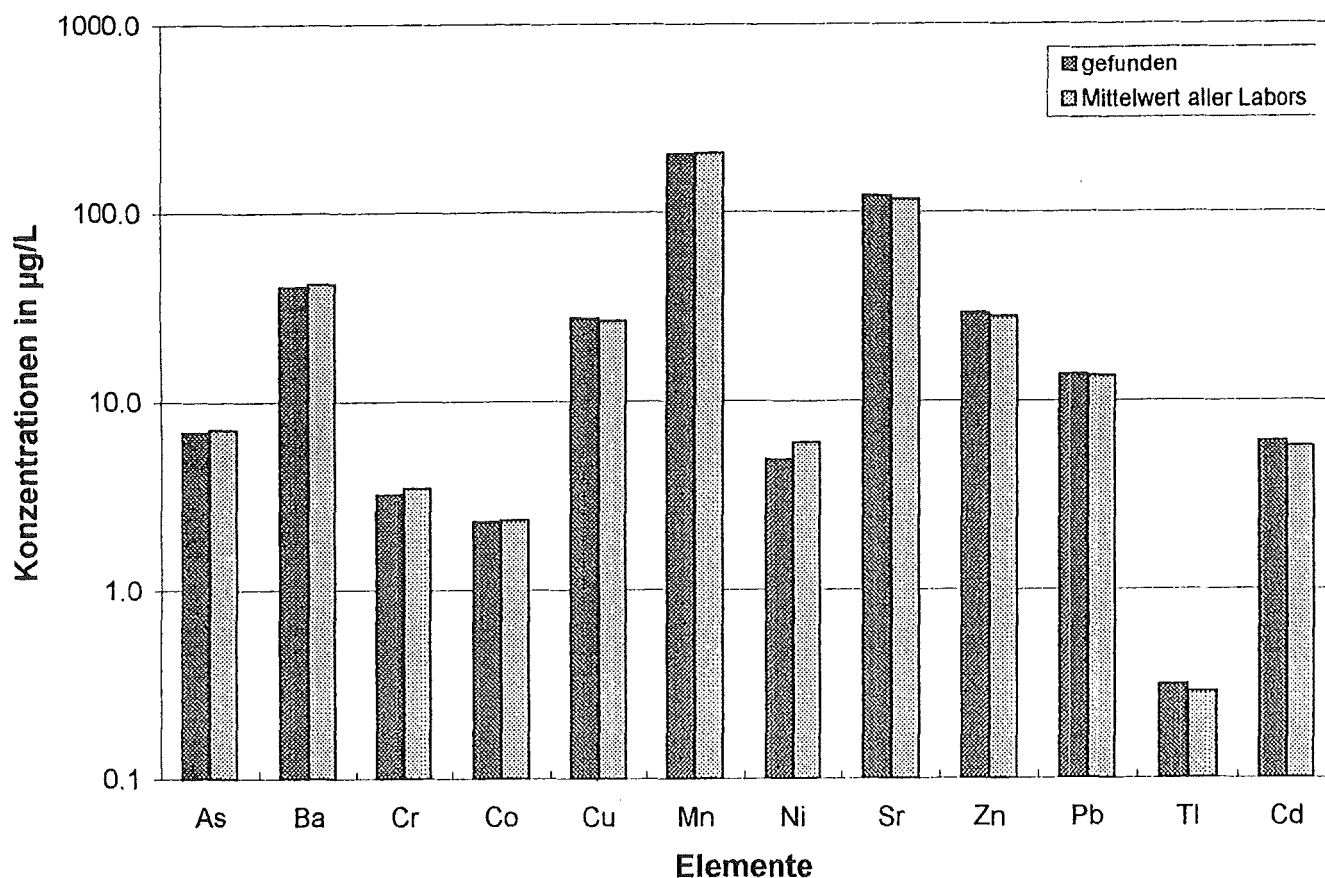


Abb. 1: Vergleich der Analysenergebnisse des DIN-Ringversuches (Oberflächenwasser)

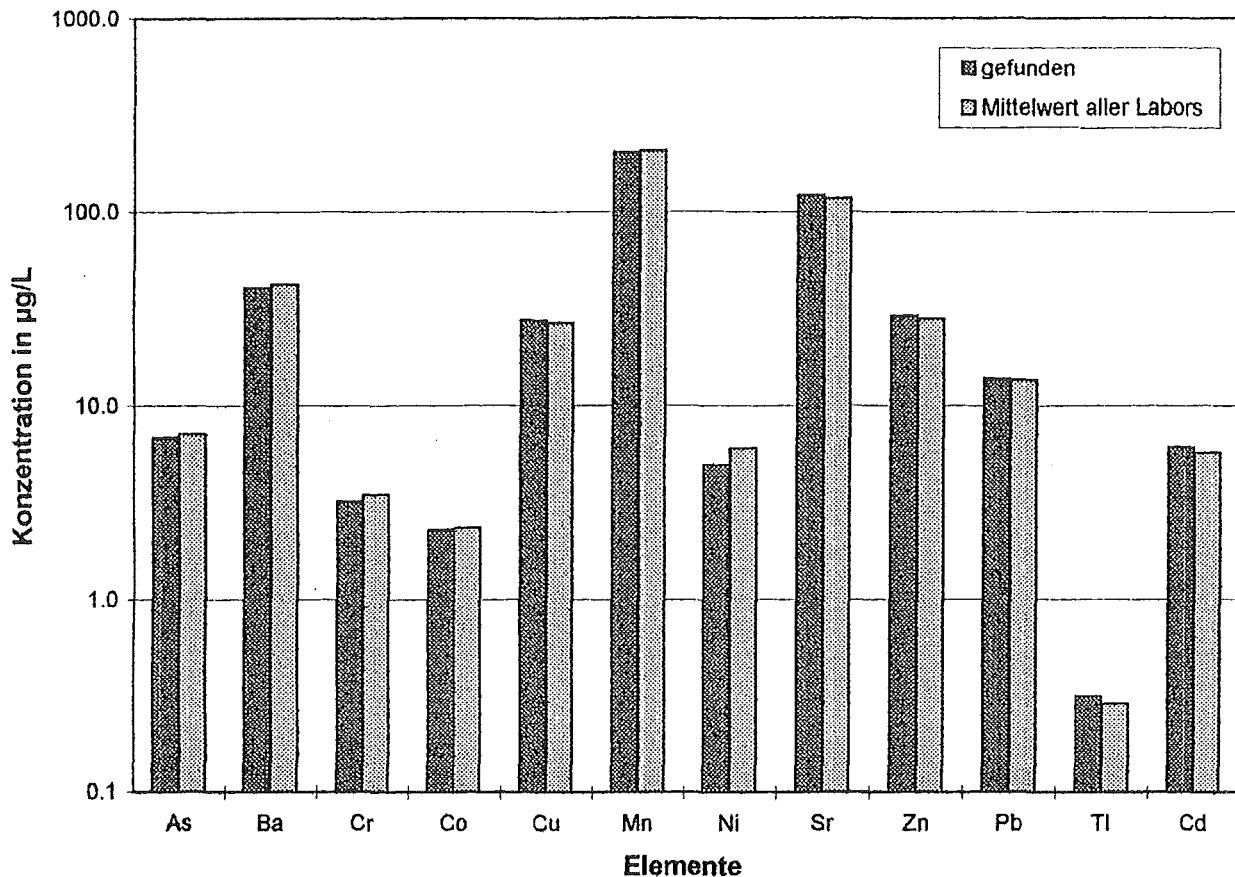


Abb. 2: Vergleich der Analysenergebnisse des DIN-Ringversuchs (synthetische Wasserproben)

Schlußfolgerungen

Für die Analyse von Abwasserproben mittels ICP-QMS wird seit ca. 5 Jahren ein Routineanalysenverfahren in der ZCH eingesetzt. Die Richtigkeit der Analysenmethode wurde durch Analysen von einem Standardreferenzmaterial und durch die Teilnahme an einem Ringversuch bestätigt. Auch die ID-ICP-MS ließ sich erfolgreich zur Abwasseranalytik anwenden. Bei auftretenden Interferenzen von Analyt- und Molekülionen, die bei einem sehr hohen Halogidgehalt der Proben beobachtet werden, muß in Einzelfällen die Konzentrationsbestimmung mit einem doppelfokussierenden Sektorfeld-ICP-MS bei höherem Massenauflösungsvermögen erfolgen. Die Routineanalysen von 21 Spurenelementen in Abwasserproben aus dem Chemiekanal des Forschungszentrums Jülich ermöglichen die Rückverfolgung von Schadstoffströmen im Abwassersystem. So konnte mehrmals mit Hilfe der Analytik Belastungsursachen für Kontaminationen von Abwässern und deren Verursacher festgestellt werden.

Literatur

- /1/ R.S. Houk, V.A. Fassel, G.D. Flesch, H.J.Svec, A.L. Gray, C.E. Taylor, *Anal. Chem.* 52, 2283, (1980)
- /2/ A.L. Gray, *Spectrochimica Acta* 40B, 1525 (1985)
- /3/ A.R. Date, *Spectrochimica Acta. Rev.* 14, 3 (1991)
- /4/ E.R. Denoyer, *At. Spectrosc.* 12, 215 (1991)
- /5/ C.G. Fisher, *At. Spectrosc.* 12, 239 (1991)
- /6/ D.W. Koppenaal, *Anal. Chem.* 64 320R (1992)
- /7/ A.L.Gray, *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie and Son Ltd., London, 1989
- /8/ H.E. Taylor, J.R. Garbarino, *Spectrochim. Acta Rev.* 14, 33-43 (1991)
- /9/ H.E. Taylor, *Water Resources*, in: /7/
- /10/ D. Laschka, in: *Münchener Beiträge zur Abwasserbiologie, Fischereibiologie und Flußbiologie 45: Aktuelle chemische und biologische Wasser- und Schlammanalytik*, 228-253 (1991)
- /11/ C. Rosin, M. Morlot, N.Ganne, P. Hartemann, J.C. Boeglin, *Journal Français d'Hydrologie* 23, 7-19, 1992
- /12/ S.E. Long, Th,E, Martin, *Determination of Trace Elements in Waters und Wastes by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Method - 200.8.Version 4.0. Report* (1989) Order No, PB-215450 (NTIS).
- /13/ W. Kerl, J.S. Becker, H.-J. Dietze, W. Dannecker, *Jül.-Bericht* 3237 (1996) 176.

Jül-3272
August 1996
ISSN 0944-2952