

Silja Strauß

Einsatz der Laser-ICP-Massenspektrometrie zur
Elementbestimmung in mineralhaltigen Proben

-2000-

Einsatz der Laser-ICP-Massenspektrometrie zur Elementbestimmung in mineralhaltigen Proben

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Silja Strauß

aus Hamburg

Hamburg 2000

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker
2. Gutachter: Prof. Dr. G. Klar

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 03.07.2000

Diese Arbeit wurde in der Zeit von November 1993 bis Mai 2000 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Dannecker danke ich herzlich für die Überlassung des Themas und die freie Gestaltungsmöglichkeit der Arbeit sowie für seine stets wohlwollende und freundliche Unterstützung und Förderung.

Herrn Dr. Holger Amort danke ich herzlich für die vielen Anregungen und Diskussionen, insbesondere in der Phase der Fertigstellung dieser Arbeit sowie für die Unterstützung bei den Untersuchungen an der X-Ray-Camera.

Frau Dr. Meike Hamester gilt mein besonderer Dank für die zahlreichen Anregungen und Diskussionen, die immer wieder ein Ansporn für weitere Untersuchungen waren.

Frau Angela Schlenker danke ich für die gute Zusammenarbeit bei einer Vielzahl von massenspektrometrischen Bestimmungen.

Herrn Dr. T. Wroblewski möchte ich für das Zustandekommen der Untersuchungen an der X-Ray-Camera danken.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises gilt mein besonderer Dank für das angenehme Arbeitsklima und die vielen Diskussionen, die für das Gelingen dieser Arbeit einen wertvollen Beitrag geleistet haben. Insbesondere danke ich Herrn Dr. Olaf Haupt für die Durchführung von Messungen an der RFA und Herrn Rüdiger Harmel für die Unterstützung beim Drucken dieser Arbeit.

Meiner Familie danke ich ganz herzlich für die Hilfe und Zuwendung während der gesamten Studienzeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Grundlagen der ICP-MS, LASER-ICP-MS und X-Ray-Camera	3
2.1	ICP-MS	3
2.2	LASER-ICP-MS	6
2.2.1	Optimierungsparameter für LASER-Messungen.....	13
2.3	X-Ray-Camera	14
2.3.1	Aufbau der X-Ray-Camera	16
3	Probenmaterial und Kriterien für seine Auswahl	18
3.1	Sandsteine	19
3.2	Schwarze Schichten	20
3.3	Keramiken mit Bleiglasuren	21
3.4	Kunstmarmor	22
4	Optimierung der Parameter bei Laser-ICP-MS-Messungen	25
5	Probenvorbereitung und Herstellung von Standards	29
5.1	Probenvorbereitung	29
5.1.1	Sandsteine	29
5.1.2	Pellets	32
5.1.3	Ungemahlene Sandsteinplatten	32
5.1.4	Schwarze Schichten	32
5.1.5	Keramiken mit Bleiglasuren	33
5.1.6	Kunstmarmor	33
5.2	Herstellung von künstlichen Standards	34
6	Durchführung und Ergebnisse der Messungen	36
6.1	Messgeräte	37
6.2	Nasschemische Untersuchungen	37
6.2.1	Richtigkeit und Präzision.....	37
6.2.2	Untersuchung von Sandsteinen	41

6.2.3	Untersuchung der Komponenten zur Herstellung künstlicher schwarzer Schichten	43
6.2.4	Untersuchung der Bleiglasuren	46
6.2.5	Untersuchung von Kunstmarmor	48
6.3	LASER-ICP-MS-Untersuchungen	50
6.3.1	Voruntersuchungen zwecks Vermeidung von Partikelablagerungen im Messsystem	50
6.3.2	Optimierung der Lasermessungen	61
6.3.3	Untersuchung von Sandsteinen	65
6.3.4	Untersuchung von schwarzen Schichten	73
6.3.5	Untersuchung von Keramiken mit Bleiglasuren	79
6.3.6	Untersuchung von Kunstmarmor	81
6.4	X-Ray-Camera	88
7	Zusammenfassung	93
8	Literaturverzeichnis	97

1 Einleitung und Problemstellung

In einem vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) geförderten Forschungsprojekt im Bereich der Denkmalpflege wurde in zahlreichen Arbeiten am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie im Arbeitskreis von Prof. DANNECKER der Einfluss der Luftverschmutzung auf die Werksteinverwitterung untersucht.

Die Depositionsprozesse atmosphärischer Schadstoffe auf Gesteinsoberflächen und deren Einfluss auf die Verwitterung der Gesteine sind bei DANNECKER und STEIGER (1991) beschrieben. STOFFREGEN (1991) untersuchte die Immissionssituation an Kulturbauten, der Gesteinszerfall wurde von MANGELS (1992) in einer Simulationskammer nachgestellt und von WITTENBURG (1994) wurden Depositionsuntersuchungen an Prüfkörpern in unmittelbarer Bauwerksnähe durchgeführt.

Es zeigte sich, dass neben den sogenannten natürlichen Verwitterungsfaktoren anthropogene Einflüsse eine wesentliche Rolle spielen. Zu den natürlichen Faktoren zählen Regen, Wind, Frost, Wärme und Sonnenstrahlung, die zu einer Verwitterung der Naturwerksteine führen. Aufgrund der Luftverschmutzung entstehen nach NEUMANN (1994) durch verschiedene Depositionsprozesse Verschmutzungen und Ablagerungen in Form von dünnen schwarzen Schichten an den Oberflächen und in oberflächennahen Zonen. Die etwa 0,02 – 0,2 mm dicken, vorwiegend auf quarzitisches gebundenen Sandsteinen und Granit gefundenen Oberflächenschichten bestehen in erster Linie aus Eisenverbindungen, Ruß und Kohlenwasserstoffen. In geringen Mengen sind auch anorganische Staubpartikel bestehend aus Quarz, Feldspat, anderen Alumosilikaten und Calcit enthalten.

Die Veränderungen treten direkt an den Oberflächen oder an oberflächennahen Schichten mit geringen Dicken auf. Infolge der geringen Schichtdicken sind der Präparation und damit den üblichen Elementanalysemethoden enge Grenzen gesetzt. Vielfach ist bei der Probenahme und -präparation keine Trennung der angelagerten Bestandteile vom Substrat möglich.

Die Untersuchung von Tiefenprofilen in der Gesteinsanalytik wurde bisher mit zeitaufwendigen Probenvorbereitungen aus einer Vielzahl von gesägten, gemahlene und anschließend aufgeschlossenen Einzelproben durchgeführt (BEHLEN 1995). Für eine direkte Elementbestimmung an der Oberfläche solcher Gesteinsproben bietet sich die Laser-ICP-MS als Analysenmethode an. Mit ihrer Hilfe können gezielt einzelne Bereiche der Probe durch die Ablation sehr dünner Schichten analysiert werden. Ein wesentlicher Vorteil dieses Analysenverfahrens ist die ein-

fache Probenvorbereitung, da sie eine schnelle Untersuchung der Elementverteilung auf der Oberfläche ermöglicht.

Um eine Bewertungsgrundlage für mögliche Restaurierungskonzepte zu erhalten, ist es notwendig, einen flächendeckenden Überblick des Schadensausmaßes zu erhalten. Der erste Schritt in der Bilanzierung ist eine Schnellanalyse, um die Grundlage für eine nachfolgende Bewertung zu bilden.

Um die Eignung der Laser-ICP-MS für die Bestimmung von Haupt-, Neben- und Spurenverunreinigungen in mineralhaltigen Proben zu untersuchen, sollen in der vorliegenden Arbeit die Möglichkeiten und die Grenzen dieser Methode bei verschiedenen, mineralhaltigen Materialien geprüft werden. Weiterhin soll eine Primäranalysemethode auf der Basis von Laser-ICP-MS-Messungen entwickelt werden. Dies beinhaltet die Entwicklung geeigneter Standards, die Optimierung des Messverfahrens sowie die Analyse anhand ausgewählter Beispiele.

Ziel ist es, in einer "Schnellanalyse" qualitative bzw. halbquantitative Aussagen über die Elementzusammensetzung der Proben mittels der Laser-ICP-MS zu treffen.

Zusätzlich soll eine Methode zur Voruntersuchung basierend auf ein neues, von WROBLEWSKI (1994) entwickeltes, abbildendes Analyseverfahren, welches als X-Ray-Camera bezeichnet wird, zur Bestimmung von Elementverteilungen entwickelt werden.

2 Grundlagen der ICP-MS, LASER-ICP-MS und X-Ray-Camera

In der anorganischen Analytik hat sich die ICP-MS (Inductive **C**oupled **P**lasma **M**ass **S**pectrometry) als Hochleistungsmethode für die Flüssiganalyse etabliert. Als Multielementverfahren können heute durch Verwendung moderner Massenspektrometer elementabhängige Nachweisgrenzen bis in den ppt-Bereich erreicht werden (HAMESTER und WIDERIN 1997). Ortsaussagen der Elementverteilungen auf festem Probenmaterial können nur indirekt über spezielle Präparationsverfahren mit nachfolgendem nasschemischen Aufschluss erreicht werden. Die LASER-ICP-MS als Weiterentwicklung bietet die Möglichkeit, durch gezielte Ablation ortsaufgelöste, quantitative Informationen bis in den μm -Bereich zu erhalten.

Höhere Auflösungen lassen sich beispielsweise mit den Röntgenfluoreszenzmethoden erreichen, wie HAUPT (1999) mit Analyse von Aerosolen auf Membranfiltern zeigte. Dabei wurden in der Vergangenheit fokussierende Systeme eingesetzt, die über Mehrfachmessungen ein Raster von Informationen liefern. Obwohl Auflösungen im unteren μm -Bereich erreicht werden können, sind diese Rastermessungen sehr zeitaufwendig.

Am HASYLAB (**H**amburger **S**ynchrotron **L**abor, DESY) wurde von WROBLEWSKI (1994, 1996 a) ein neues Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von 1 Million Messpunkten auf einer Probe entwickelt. In diesem XRF-Aufbau (**X**-**R**ay **F**luorescence) wird die Probe monoenergetisch angeregt, d.h. in einem Messzyklus kann nur die Verteilung eines Elementes zur Zeit gemessen werden. Daher ist für einen effizienten Einsatz dieses Analysenverfahren eine Voruntersuchung der Probenmatrix notwendig. Hier bietet sich die LASER-ICP-MS aufgrund ihres geringen Präparationsaufwandes an.

2.1 ICP-MS

Die Atommassenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma wurde Anfang der 80iger Jahre parallel von DATE (1981) und GRAY und DATE (1983), HOUK et al. (1980) und DOUGLAS und FRENCH (1981) und DOUGLAS et al. (1983) entwickelt. Die ICP-MS stellt eine Weiterentwicklung der optischen Emissionsspektrometrie mit gekoppeltem Plasma (ICP-OES) dar. Die ICP-OES wurde Mitte der 70iger Jahre als Multielementmethode zur Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile in der Spurenanalytik entwickelt (WINGE et al. 1979). Durch die Kopplung eines induktiv gekoppelten Plasmas (ICP) mit einem Massenspektrome-

ter (MS) wurden geringere Nachweisgrenzen und eine präzisere Detektion der Elemente erreicht.

Gestützt auf den Arbeiten von DATE (1981) und der kanadischen Firma SCIEX (heute PERKIN ELMER, "ELAN") und basierend auf den Grundlagen von GRAY und DATE (1983) wurden die ersten kommerziellen Geräte 1983 von der britischen Firma VG ELEMENTAL Ltd. ("VG PLASMA QUAD"), entwickelt.

Als Ionenquelle für das Massenspektrometer dient ein induktiv gekoppeltes Plasma, welches durch elektrodenlose, induktive Erhitzung an der Spule eines Hochfrequenzgenerators erzeugt wird.

Durch Anlegen eines hochfrequenten Wechselfeldes wird über eine Spule, die in der Plasmafackel steht, Energie übertragen. In einem kontinuierlich einströmenden Gas, meist Argon, werden zum Zünden mit einem sogenannten Teslafunken Ladungsträger freigesetzt. Diese können durch Induktion über die Sendespule Energie einkoppeln. Infolge Dissipation der aufgenommenen Energie wird das Gas auf Temperaturen von bis zu 10.000 K erhitzt. Durch die Geometrie der Fackel und des stabilisierenden Gasstromes wird das Plasma aufrechterhalten.

Nach Zerstäuben der Probenlösung wird das eingebrachte Proben-aerosol im Plasma verdampft, dissoziiert, angeregt und ionisiert. Über ein Interface gelangen die Ionen in ein nachgeschaltetes Massenspektrometer.

Abb. 1 zeigt den typischen Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers am Beispiel des Typs ELAN 5000 der Firma SCIEX, PERKIN ELMER.

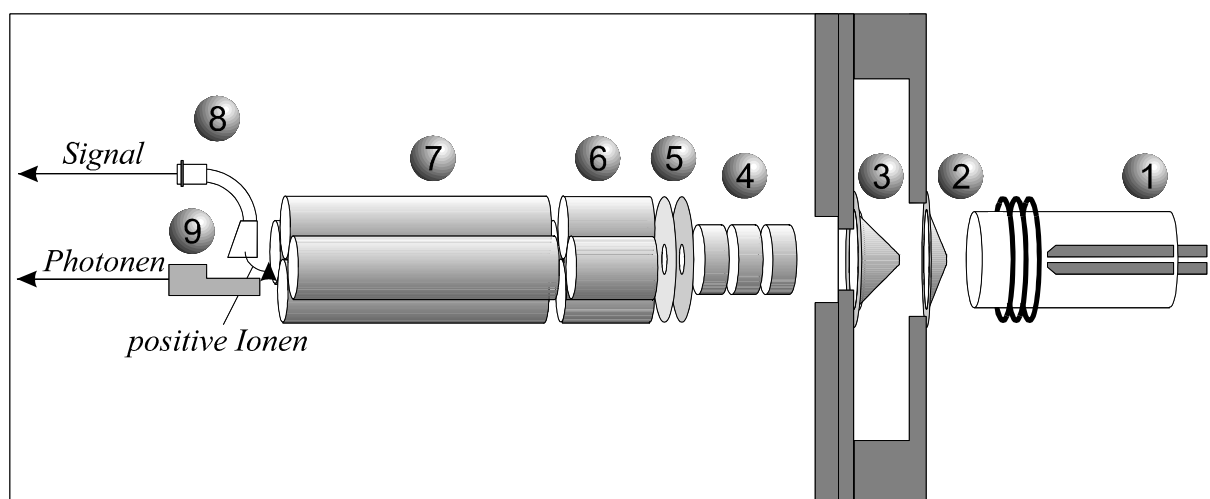


Abb. 1 Schematischer Aufbau eines Quadrupol ICP-MS vom Typ ELAN 5000 der Firma SCIEX, PERKIN ELMER

Grundsätzlich besteht der Aufbau aus den folgenden Komponenten (REFERENCE MANUAL, Elan 5000, 1992):

- u** Probenzuführsystem, bestehend aus Fackel, Spule und Zerstäuber
- v** Sampler (Teil I des Interfaces)
- w** Skimmer (Teil II des Interfaces)
- x** Ionenoptik (Einzellinsen)
- y** Ionenoptik (Besselbox)
- z** Eingangs-Gleichstromstäbe
- {** Quadrupolstäbe
- |** CEM-Detektor
- }** Deflektor

Das Interface bildet die Schnittstelle zwischen dem ICP und dem Massenspektrometer. Es besteht aus einer Kupferplatte, auf der sich ein konischer Sampler befindet. Beim Betrieb des Gerätes wird das Interface hydraulisch vor die Öffnung zum Massenspektrometer gefahren. Hinter dem Sampler befindet sich eine Metallplatte, an der ein weiterer Konus angebracht ist, der sogenannte Skimmer. Im Zentrum des Samplers und des Skimmers befindet sich eine ca. 1 mm bzw. 0.8 mm große Öffnung, durch die das Aerosol in das Massenspektrometer eintreten kann.

Durch eine Drehschieber-Ölpumpe wird im Interfacebereich ein Betriebsvakuum von ca. 10^{-3} Torr erzeugt. Das unter Atmosphärendruck stehende Proben-aerosol wird daher beim Übergang zum Massenspektrometer ausgedehnt und erlangt durch die adiabatische Expansion Überschallgeschwindigkeit. Entsprechende Untersuchungen wurden von DOUGLAS und FRENCH (1988) beschrieben. Aufgrund des geringen Durchmessers der Skimmeröffnung gelangt nur ein geringer Teil des Proben-aerosols in die Ionenoptik des Massenspektrometers.

Um eine Kollision der Ionen zu verhindern, wird die freie Weglänge der Teilchen durch Vergrößerung des Vakuums hinter dem Interfacebereich verlängert. Das Vakuum wird einstufig durch eine Helium-Kryogenpumpe erzeugt und besitzt ein Betriebsvakuum von ca. 10^{-5} bis 10^{-6} Torr.

Die Fokussierung des Ionenstrahls und anschließende Förderung in das Quadrupol erfolgt durch ein elektrostatisches Linsensystem mit unterschiedlichen negativen Potentialen.

Das Quadrupolmassenspektrometer besteht aus vier parallel angeordneten Molybdänstäben, die in einem Quadrat angeordnet sind. Jeweils zwei gegenüberliegende Stäbe sind leitend miteinander verbunden. An jedem Paar liegt eine hochfrequente Wechselspannung und eine Gleichspannung an, so dass gegenüberliegende Stäbe gleich und benachbarte Stäbe entgegengesetzt gepolt sind.

Abhängig von der Kombination der Gleich- und Wechselspannungsamplitude können nur Ionen mit einem bestimmten Masse/Ladungsverhältnis das Quadrupol zum Detektor passieren.

Das Verhältnis der Gleich- und Wechselspannung bestimmt die Auflösung des Massenspektrometers. Die Auflösung wird als $1/\Delta M$ definiert, wobei ΔM der Peakbreite bei 10% des Peakmaximums entspricht. Ein Anstieg des Verhältnisses von Gleich- und Wechselspannung führt zu einer schärferen Auflösung, aber zu einer Verringerung der Empfindlichkeit. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät ELAN 500 beträgt die Auflösung 1 Masseneinheit. Weiterführende Literatur zur Quadrupolmassenspektrometrie kann bei DOUGLAS und HOUK (1985), JARVIS (1988), KAWAGUCHI et al. (1988) und bei FESER und KÖGLER (1979) gefunden werden.

Nach Selektion der Masse werden die Ionen detektiert. Als Detektor dient ein **Channel Electron Multiplier (CEM)**, der nach dem Massenspektrometer im rechten Winkel angeordnet ist.

Durch Anlegen einer Spannung am Deflektor werden die Ionen aufgrund ihrer Ladung zum CEM gelenkt. Gleichzeitig auftreffende Photonen werden dabei absorbiert.

Im CEM erfolgt eine Umwandlung von Primärstrahlung (Ionen) in Sekundärelektronen, welche durch eine Kaskade von Stoßprozessen vervielfältigt werden. Damit wird ein empfindlicher Nachweis der Ionen ermöglicht. Detaillierte Beschreibungen des CEM finden sich bei KURZ (1979).

2.2 LASER-ICP-MS

Die Kopplung mit einer Laserablation wurde in den achtziger Jahren als flexibles System zur Verdampfung von Feststoffen und nachfolgender Multielementanalyse mittels ICP-MS oder ICP-OES entwickelt. Über die Kopplung eines Rubin-Lasers berichteten bereits GRAY (1985), sowie MOCHIZUKI et al. (1988).

ARROWSMITH (1987) untersuchte die Einsatzmöglichkeit des Nd:YAG-Lasers bei der Analyse von Stahlproben. Verglichen mit anderen Feststoffanalysemethoden ist eine aufwendige Probenvorbereitung meist nicht notwendig. Die Verdampfung der Probe von der Oberfläche eines Feststoffes erfolgt mit Hilfe eines Feststoff-Lasers, am häufigsten werden Nd:YAG-LASER (Yttrium-Aluminium-Granat) verwendet. Der Kristall ist mit Nd-Atomen dotiert, in denen die eigentliche Strahlung entsteht. Der LASER strahlt im nahen Infrarotbereich mit einer Wellenlänge von 1064 nm. Durch das Verfahren der Frequenzvervielfachung in Kristallen kann die Strahlung des Neodym-Lasers in den sichtbaren bis hin zum ultravioletten Be-

reich verschoben werden. Technische Bedeutung haben hier die grüne Linie mit einer Wellenlänge von $\frac{1}{2} \cdot 1064 \text{ nm} = 532 \text{ nm}$ und die ultravioletten Emissionen mit $\frac{1}{3} \cdot 1064 \text{ nm} = 355 \text{ nm}$ und $\frac{1}{4} \cdot 1064 \text{ nm} = 266 \text{ nm}$.

Aufgrund des geringeren thermischen Eintrages und hieraus resultierender höherer Präzision und Richtigkeit bei der Messung werden heute Nd:YAG-LASER vorwiegend im UV-Bereich eingesetzt. Daneben erlangen auch Eximer-LASER (**Ex**ited **S**tate **D**imer), die ihre Strahlung aus definierten Molekül-Übergängen erzielen (Kr-F 248 nm, Ar-F 193 nm), zunehmend an Bedeutung.

Der gepulste LASER wird durch eine Blitzlichtlampe angeregt, wobei es heute gelingt, die Pulsdauer bis in den Nanosekundenbereich zu reduzieren. Innerhalb dieser Zeit kann das System Leistungen von mehreren Gigawatt aussenden.

Die Probe befindet sich in einer abgeschlossenen Probenkammer auf einem speziellen Probentisch, der in allen drei Raumrichtungen durch Schrittmotoren gesteuert werden kann. So kann der Laserstrahl gezielt auf einen bestimmten Teil der Oberfläche der Probe ausgerichtet werden.

Durch die präzise Fokussierung des Laserstrahls mit einem optischen Linsensystem kann auf einer Fläche im μm -Bereich eine Energiedichte von 10^{12} W/cm^2 erzielt werden. Dabei wird ein Teil des festen Probenmaterials abgetragen, verdampft und teilweise ionisiert. Mit Hilfe eines Transportgasstroms wird das abgetragene Material über einen Schlauch in das induktiv gekoppelte Plasma geleitet.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Lasersystem LASER-SAMPLER 320 der Firma SCIEX, PERKIN ELMER mit Kopplung an das ICP-MS-Gerät Elan 500 verwendet. Der Aufbau des Systems wird in Abb. 2 dargestellt.

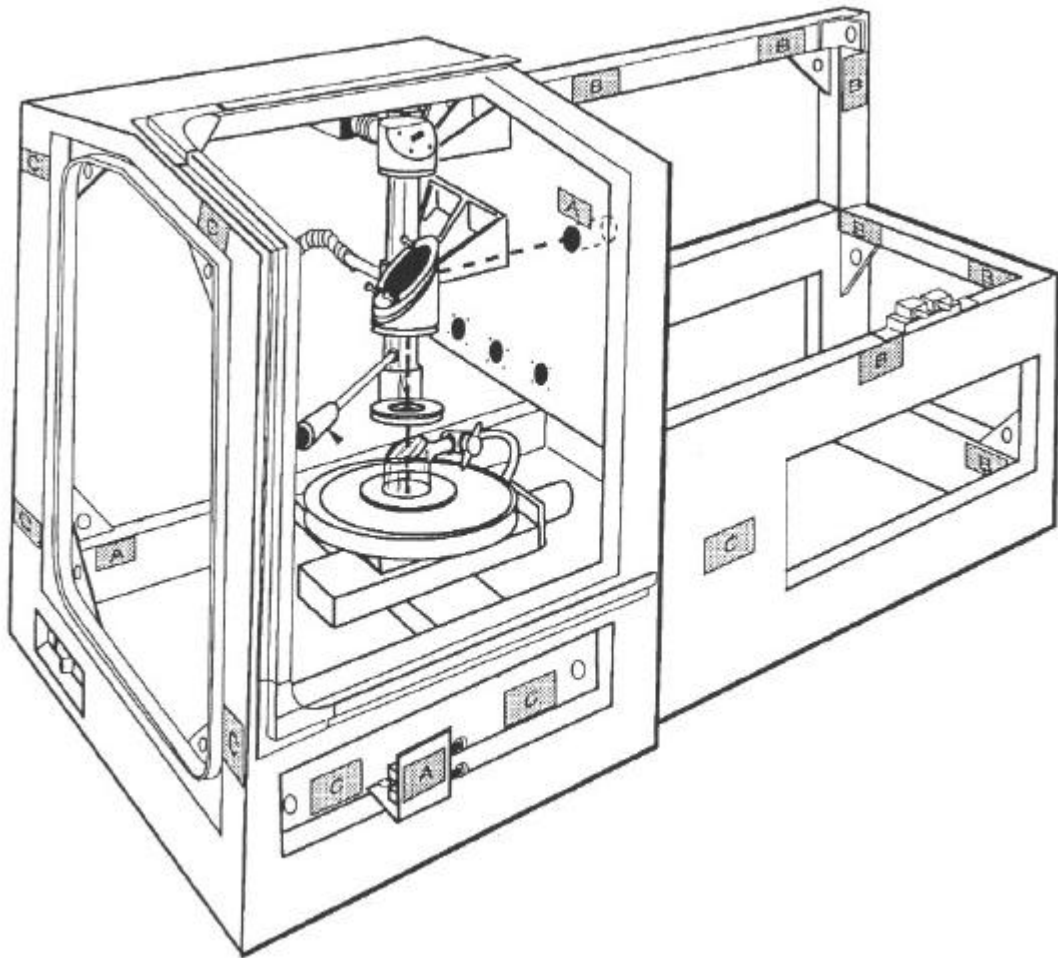


Abb. 2 Detaillierte Anordnung des LASER-Samplers 320 der Firma SCIEX, PERKIN ELMER

Abb. 3 zeigt die Geometrie des Messaufbaus mit der Probenkammer. Der Nd:YAG-LASER steht im 90°-Winkel zur Probenzelle aus Borsilikatglas und wird mit einem Umlenkspiegel und einer Fokussierlinse gezielt auf die Probe gerichtet. Um die direkte Reflexion der Strahlen zurück in den LASER zu verhindern, trifft der LASER-Strahl nicht vertikal, sondern in einem Winkel von 10° auf die Probe. Über eine Videokamera kann der Punkt bzw. die Linie oder Fläche auf der Probe genau ausgewählt und der Ablationsprozess bei LASER-Betrieb genau beobachtet werden. Die Steuerung des Lasers erfolgt durch ein Computersystem.

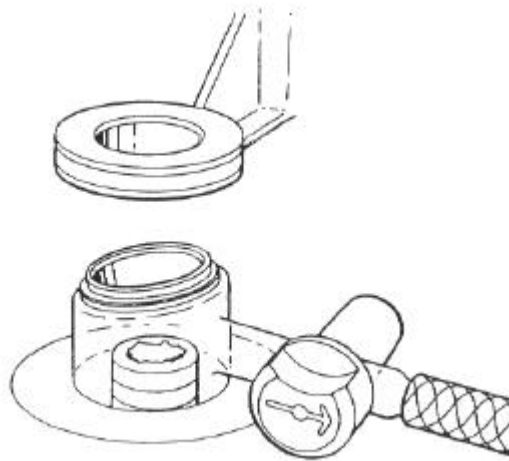


Abb. 3 Die Probenkammer des LASER-Samplers 320 der Firma SCIEX, PERKIN ELMER

Während des LASER-Beschusses wird Material aus der Oberfläche der zu untersuchenden Probe verdampft und mit Hilfe eines Argon-Transportgasstromes in das ICP überführt. Die Kopplung der Lasereinheit mit dem ICP-MS erfolgt, wie in Abb. 4 schematisch dargestellt, über einen ca. 4 m langen Schlauch aus Teflon oder PVC, der über einen Adapter aus Quarzglas mit der Plasmafackel verbunden wird. Zur Belüftung oder Zufuhr des Proben-aerosols in den Schlauch dient ein Dreiwegehahn, der an der Probenzelle angebracht ist.

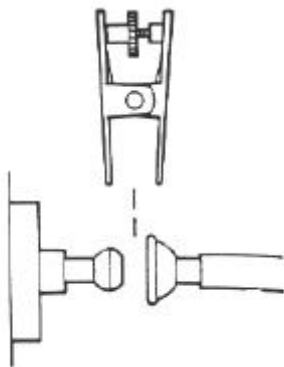


Abb. 4 Kopplung der Lasereinheit mit dem ICP-MS

Die Verdampfungseigenschaften des Probenmaterials werden durch folgende Faktoren beeinflusst:

- Art des Probenmaterials, insbesondere Körnung, Festigkeit, Farbe und Zusammensetzung
- LASER-Strahlenergie
- LASER-Strahlfokus
- Puls-Modus

Diese Parameter müssen für jede Probenart einzeln optimiert werden. Es können jedoch, unabhängig vom Probenmaterial, einige physikalische Gesetzmäßigkeiten übergreifend formuliert werden.

Im allgemeinen gilt, dass mit zunehmender Energie der Blitzlichtlampe der Kraterdurchmesser zunimmt. Entsprechend entstehen bei geringen Lampenenergien Krater mit geringen Durchmessern. Der minimal erreichbare Kraterdurchmesser wird in hohem Maße von der thermischen Eigenschaft der Probe bestimmt. Dabei ist nach EICHLER und EICHLER (1995) der entscheidende Faktor die Wärmeleitfähigkeit der Probe. Bei Materialien mit einer sehr guten Wärmeleitfähigkeit werden im allgemeinen tiefere Krater beobachtet als bei Materialien, die die Wärme schlecht leiten.

Abb. 5 zeigt den Einfluss der thermischer Eigenschaften der Probe auf die Kratergeometrie bei abnehmender Wärmeleitfähigkeit anhand von vier Beispielen. Abb. 5-a zeigt eine Metallprobe, mit sehr guter Wärmeleitfähigkeit. Hier entsteht ein tiefer Krater, da die Wärme ins Innere der Probe geleitet wird und somit mehr Ionen verdampft werden. Abb. 5-b stellt ein Gesteinsmaterial mit etwas schlechterer Wärmeleitfähigkeit dar. Hier reicht die Wärmeleitfähigkeit nicht aus, um Ionen aus tieferen Regionen zu verdampfen, es ergeben sich flachere, breitere Krater. Abb. 5-c zeigt den Einfluss des Wärmeübergangs anhand einer beschichteten Metallprobe, deren obere Schicht die Wärme wesentlich schlechter leitet als das Metall. Hier platzt beim Laserbeschuss die Schicht an den Rändern ab, da sich das Metall im inneren aufgewärmt und somit ausdehnt. Abb. 5-d stellt eine Glasprobe dar, die die Wärme nur schlecht überträgt. Es entsteht ein sehr kleiner Krater und es werden nur wenige Ionen verdampft. Zur besseren Verdampfung der Ionen müsste eine höhere Laserenergie gewählt werden.

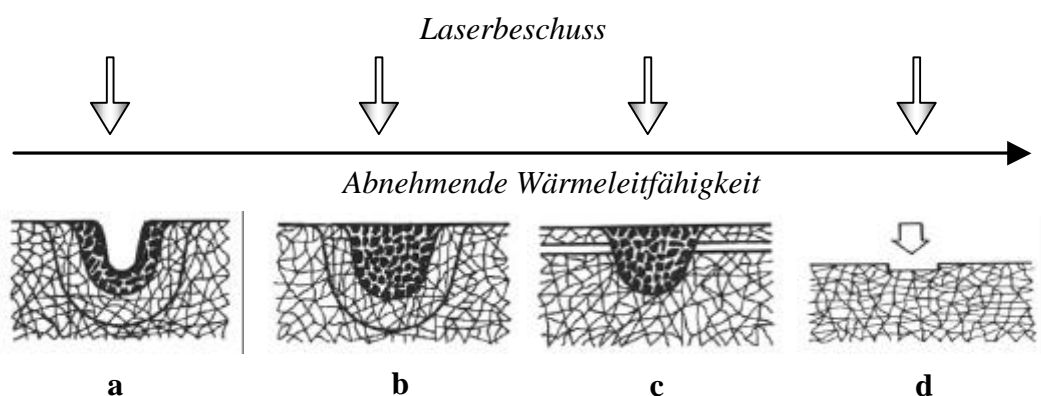


Abb. 5 Einfluss thermischer Eigenschaften der Probe auf die Kratergeometrie

Zusätzlich können die Verdampfungseigenschaften der Probe durch den gewählten Laserpulstyp beeinflusst werden. Es wird zwischen zwei Pulsarten unterschieden:

- u Q-Switched Modus
- v Free Running Modus.

Im Q-Switched Modus entwickelt der LASER extrem hohe Leistung bei sehr kurzer Pulsdauer. Infolge der hohen Energiedichte dieser Laserpulse wird das Argongas über der Probe ionisiert und somit ein Plasma direkt auf der Probenoberfläche erzeugt. Dieses Plasma schirmt die Probenoberfläche nun vor direktem Laserbeschuss ab, wobei verhältnismäßig wenig Probenmaterial abgetragen wird. Die Krater sind flach und ausgedehnt.

Im Free Running Modus produziert der LASER relativ lange, weniger energiereiche Pulse. Hier wird kein Plasma auf der Probenoberfläche gebildet und somit wird die Probe während der gesamten Beschussdauer dem direkten Laserstrahl ausgesetzt. Die Krater sind tief und von geringem Durchmesser.

Die Laserenergie leitet sich aus der eingestellten Blitzlampenenergie ab. Für den in dieser Arbeit verwendeten LASER-Sampler 320 ist eine Mindestenergie von ca. 20 – 25 mJ/Puls erforderlich. Die Abhängigkeit der Laserenergie von der Blitzlampenenergie im Q-Switch und Free Running Modus, wird in den Abb. 6 und 7 gezeigt. Die Messung der Energiewerte wurde von KRAUSE (1993) durchgeführt und erfolgte unter Einsatz einer neuen Blitzlampe.

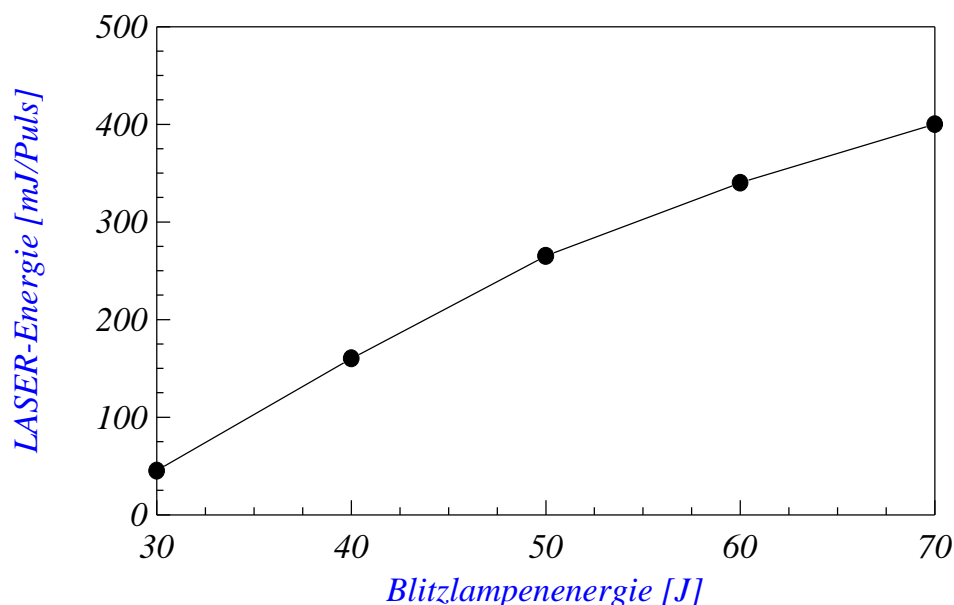


Abb. 6 Zusammenhang von Blitzlampen- und Laserenergie im Q-Switch Modus

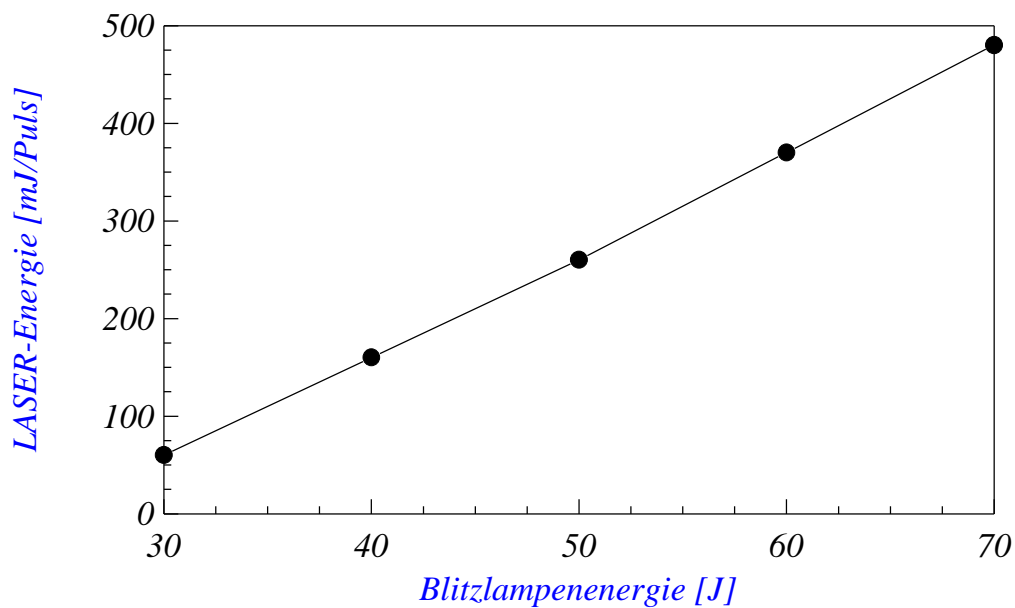


Abb. 7 Zusammenhang von Blitzlampen- und Laserenergie im Free Running Modus

Es zeichnet sich hier ein Unterschied im Verlauf der beiden Kurven ab. Der Free Running Modus zeigt einen linearen Kurvenverlauf, wogegen beim Q-Switch Modus ab Blitzlampenenergien von ca. 50 J eine Abschwächung der Laserenergie beobachtet wird.

Der Ablationsprozess wird nicht nur durch die Wahl der Pulsart, sondern auch durch den Laserstrahlfokus beeinflusst. Dieser bestimmt die Energiedichte und den Kraterdurchmesser. Abhängig vom Laserstrahlfokus wird somit sowohl die Ablationskinetik als auch die laterale Auflösung bestimmt.

Mit Hilfe der Fokussieroptik kann der Durchmesser des Laserstrahls zwischen 20 μm und 200 μm justiert werden. Die Lage des Fokus auf der Probenoberfläche und somit die Breite des auftreffenden Strahls wird durch die Brennweite der Fokussierlinse, den Abstand der Linse zum Probenstisch, die Laserenergie und die Probebeschaffenheit beeinflusst.

Wie schon von ABELL (1991) untersucht worden ist, spielt die Lage des Fokus für die Empfindlichkeit und Präzision der Messung eine entscheidende Rolle.

Bei kleinem Fokus verdampft der Laserstrahl nur sehr geringe Probemengen von einem kleinen Bereich der Probe. Daher wird eine hohe laterale Auflösung erreicht. Allerdings ist bei stark heterogenen Proben eine höhere örtliche Auflösung unerwünscht. In diesen Fällen kann durch eine Vergrößerung des Fokus eine größere Fläche beprobt werden. Der Messwert stellt dann einen Mittelwert über die beprobte Fläche dar.

Im Q-Switch Modus kann es sich günstig auswirken, wenn der Fokus auf einige Millimeter unterhalb der Probenoberfläche eingestellt wird. Hierbei wird mehr Probenmaterial abgetragen, und es entsteht ein breiteres, flacheres Plasma.

Die Fokuseinstellungen werden durch den Schrittmotor der Z-Achse gesteuert. Abb. 8 zeigt die Lage des Fokus und deren Einfluss auf die Plasmabildung auf der Probenoberfläche. Je weiter der Fokus unterhalb der Probenoberfläche liegt, desto mehr Probenmaterial wird abgetragen und um so ausgedehnter wird das Plasma.

- u** Der Fokus befindet sich direkt auf der Probenoberfläche.
- v** Der Fokus befindet sich etwas unterhalb der Probenoberfläche.
- w** Der Fokus befindet sich mehrere mm unterhalb der Probenoberfläche.

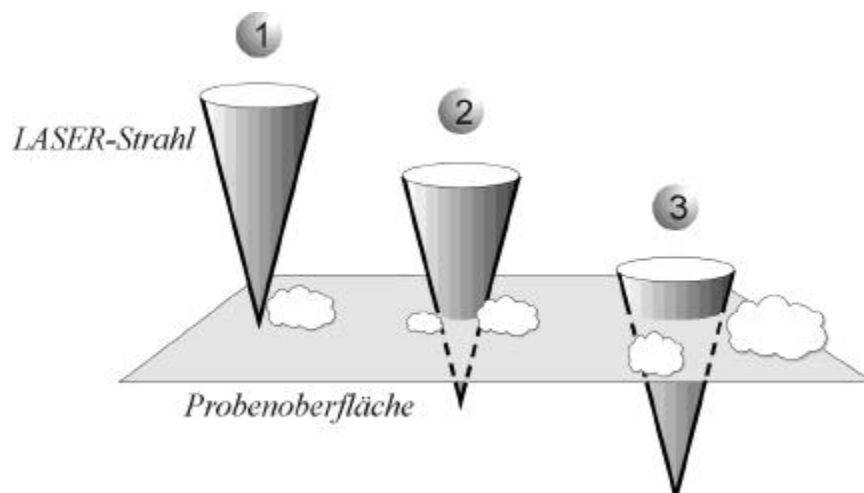


Abb. 8 Die Lage des Fokus und deren Einfluss auf die Plasmabildung an der Probenoberfläche

2.2.1 Optimierungsparameter für LASER-Messungen

Die LASER-Messungen können durch folgende drei Einstellungen optimiert werden:

- u** LASER-Fokus
- v** LASER-Beschuss
- w** Einzel- oder Dauerbeschuss

Zu Beginn der Messungen wurden für die untersuchten Proben jeweils die günstigsten Fokuseinstellungen bestimmt. Dazu waren zahlreiche Voruntersuchungen mit unterschiedlicher Laserleistung bei variierenden Abständen der Fokussierlinse zur Probe notwendig. Ein weitere wichtige Größe für den Materialabtrag und somit für die Güte der Messergebnisse ist die Wahl der Beschussart. Der Laserbeschuss kann punktförmig, entlang einer vorgegebenen Linie oder rasterförmig

über eine Fläche hinweg erfolgen. Je nach Beschaffenheit der Probe muss eine geeignete Beschussart vor Beginn der Messungen ermittelt werden. Auch für diesen Optimierungsschritt sind zahlreiche Voruntersuchungen unternommen worden.

Für die Auswertung der Messergebnisse ist es entscheidend, ob die Messungen kontinuierlich erfolgen, d.h. im Dauerbeschuss über einen bestimmten Zeitraum, oder als transientes Signal d.h. als Einzelschuss mit zeitlicher Auflösung aufgenommen wird. Auch hier ist die Wahl der Modi abhängig von der Beschaffenheit der Probe. Die zur Optimierung notwendigen Messungen werden im Kap. 6.3.2. erläutert.

Die LASER-ICP-MS ist eine Feststoffmethode, die es erlaubt, Proben ohne aufwendige Probenvorbereitung, wie z.B. Probenaufschlüsse, direkt zu messen. Zur quantitativen Elementbestimmung sind geeignete Standards mit ähnlicher Matrix und Elementkonzentration notwendig. Zusätzlich müssen die Proben vergleichbare physikalische Materialeigenschaften, z.B. Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Farbe aufweisen. Für homogene Proben, wie beispielsweise Metalle oder Gläser, gibt es kommerzielle Standardreferenzmaterialien mit zertifizierten Elementgehalten. Vergleichbare Messungen dieser Probenmaterialien wurden unter anderem von MOCHIZUKI et al. (1989) durchgeführt und ergaben im Rahmen der Messgenauigkeit dieser Methode reproduzierbare Ergebnisse.

Zur Messung inhomogener Proben, wie Gesteinsmaterialien und Anlagerungen an deren Oberflächen, stehen keine kommerziellen Standards zur Verfügung. In diesem Fall müssen entweder geeignete Standards hergestellt oder Materialien mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften und bekannten Elementgehalten zur Kalibrierung herangezogen werden.

2.3 X-Ray-Camera

Grundsätzlich besteht der Röntgenfluoreszenz-Messaufbau (XRF, X-Ray-Fluorescence) aus den drei folgenden Komponenten:

- u** Quelle
- v** Probe
- w** Detektor

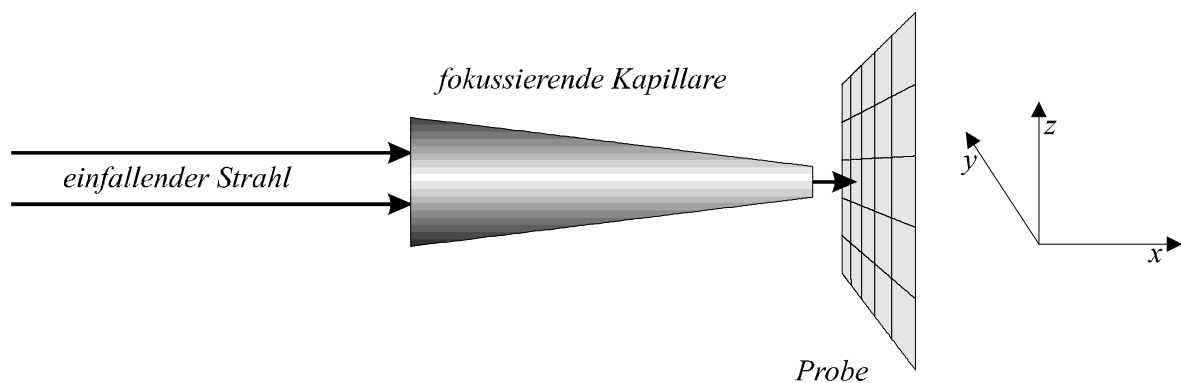
Um eine Ortsauflösung auf der Probe zu erzielen, wurden in der Vergangenheit Systeme zur Fokussierung der Synchrotronstrahlung eingesetzt. Mit Hilfe dieser Fokussierungstechniken wird nur ein kleiner Bereich der Probe angeregt. Tab. 1 zeigt die eingesetzten Techniken zur Fokussierung:

Tab. 1 Übersicht verschiedener Fokussierungsmöglichkeiten

Methoden	Durchmesser des Strahls
Kreisförmige Blenden	10 μm
Rotierende Schlitzblenden (Auswertung mit speziellen Algorithmen)	5 μm
Spiegelsysteme (Wolter-Spiegel, ellipsoidaler Spiegel)	10 μm
Kristallsysteme (gekrümmter Si-Kristall, Multilayer)	10 μm
Bragg-Fresnel-Optiken	5 μm
Kapillaroptiken	2 μm^*

* HALLER et al. (1996)

Die Kapillaroptiken erzielen hierbei die höchste Ortsauflösung. Abb. 9 zeigt den schematischen Aufbau einer ortsauflösenden XRF-Messung mit Hilfe einer fokussierenden Kapillare (konisch).

**Abb. 9** Rastermessung mit einer fokussierenden Kapillare (konisch) (AMORT 1998)

Über die Messung eines Punktrasters der Probe wird eine Ortsaussage erreicht. Die Probe wird durch das weiße Spektrum der Synchrotronstrahlung angeregt. Zur Detektion wird ein energiedispersiver oder ein wellenlängendispersiver Detektor verwendet. Aufgrund der weißen Anregungsstrahlung können alle Elemente bis hin zu den schweren Elementen (z.B. Blei) mit sehr hoher Nachweisgrenze. AMORT (1994) und VINCZE (1994) gelang es mit Hilfe eines Monte Carlo Simulations Modell Elementgehalte von geologischem Material, matrixabhängig, bis in den ppm-Bereich zu bestimmen.

Bei XRF-Messungen mit der X-Ray-Camera wird die Ortsauflösung durch ein grundsätzlich anderes Prinzip erzielt. Es wird nicht der Strahl kollimiert, um einen definierten Punkt der Probe anzuregen, sondern die Ortsaussage wird erst bei der Detektion erreicht.

2.3.1 Aufbau der X-Ray-Camera

Der von WROBLEWSKI (1994, 1996) entwickelte Aufbau für Messungen mit der X-Ray-Camera zeigt Abb. 10 schematisch (AMORT 1994):

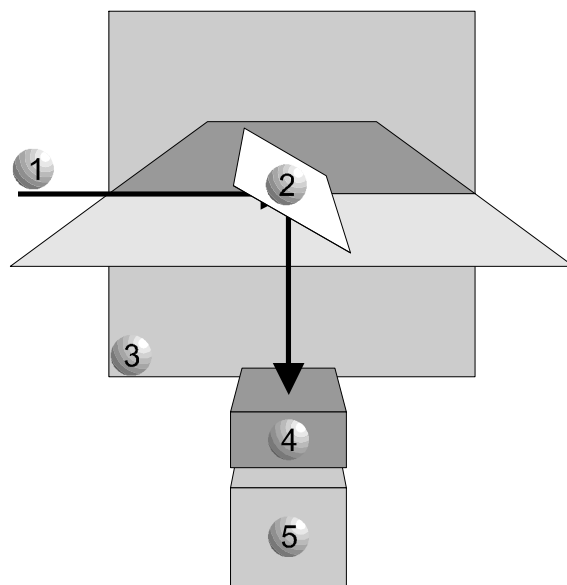


Abb. 10 Schematischer Aufbau einer XRF-Messung mit der X-Ray-Camera

Der Aufbau besteht grundsätzlich aus den folgenden Komponenten:

- u** Synchrotronquelle
- v** Probe
- w** senkrechte Ebene zum Speicherring
- x** Multi-Channel-Plate (MCP)
- y** CCD-Camera (PSD)

Im Gegensatz zur SYXRF (**S**ynchrotron **X**-Ray **F**luoreszenz) wird die Probe bei der X-Ray-Camera monoenergetisch angeregt, d.h. es ist ein Monochromator (Si) vorgeschaltet. Der Strahl wird möglichst in seiner vollen Breite genutzt, um eine homogene Anregung der gesamten Probenfläche zu erzielen. Die fluoreszente und gestreute Strahlung wird von einem ortsauflösenden Detektor (**PSD**, **P**osition

Sensitive Detector) registriert. Dem PSD ist eine **Multi Channel Plate (MCP)** vorgeschaltet. Abb. 11 zeigt wie die MCP aufgebaut ist:

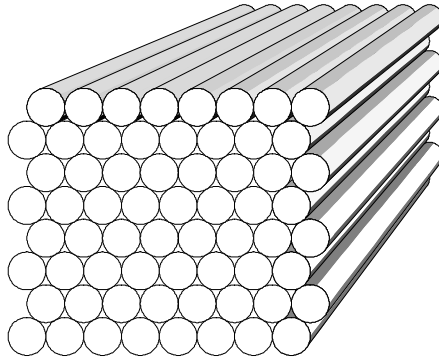


Abb. 11 Schematischer Aufbau einer MCP nach AMORT (1998)

Die MCP ist ein Verbund einzelner Röhren. Sie wirken jede für sich wie ein schmaler Kollimator. Der gekoppelte Aufbau PSD und MCP entspricht daher einem Verbund vieler einzelner Zählrohre. Die X-Ray-Camera ist im Gegensatz zur klassischen XRF kein Multielementverfahren. Es wird in jeder Einzelmessung nur ein Element bestimmt.

Mit diesem Versuchsaufbau wurden von AMORT (1998) am HASYLAB bereits Auflösungen von ca. $13,5 \mu\text{m}$ erzielt.

Die Energiebereich, in dem gemessen wird, liegt zwischen 6 und 14 keV.

Die Messzeit zur Bestimmung der Konzentrationsverteilung eines Elements mit einem Raster von ca. einer Million Punkten beträgt bei der X-Ray-Camera ca. 180 Minuten. In dieser Messzeit können Nachweisgrenzen im ppm-Bereich erreicht werden.

3 Probenmaterial und Kriterien für seine Auswahl

Es sollte geprüft werden, ob die LASER-ICP-MS zur Bearbeitung folgender analytischer Aufgaben geeignet ist:

- Quantitative oder halbquantitative Elementaranalyse von Sandsteinen mit möglichst geringem Aufwand für die Probenvorbereitung.
- Untersuchung dünner Schichten, welche durch Umwelteinflüsse auf Sandsteinen entstanden sind.
- Bestimmung von Isotopenverhältnissen im Blei der Glasuren frühzeitlicher Keramiken.
- Ermittlung der Gemengebestandteile von Kunstmarmor historischer Bauwerke.

Diese Aufgabenstellungen haben folgende Gemeinsamkeiten:

- Die Stoffe sind mineralisch oder enthalten Mineralien.
- Die Stoffe sind inhomogen.
- Zur Lösung der analytischen Aufgabe ist eine Homogenisierung der Proben nicht zweckmäßig, da sich die Fragestellung nur auf eng begrenzte Bereiche des Materials bezieht.

Im einzelnen handelt es sich um folgende Probentypen:

- Sandsteine
- Schwarze Schichten
- Keramiken mit Bleiglasuren
- Kunstmarmor

Probenahme und Maßnahmen zur Konservierung und Lagerung der Proben gehören nicht zum Thema dieser Arbeit. Es konnte daher entsprechend der Aufgabenstellung auf Proben zurückgegriffen werden, die zum Zwecke anderer Untersuchungen gezogen wurden und für die vorliegende Arbeit noch verfügbar waren. Solche Proben befinden sich im Arbeitskreis DANNECKER. Hierzu gehören die Sandsteine, die schwarzen Schichten und der Kunstmarmor. Alle diese Proben wurden im Rahmen von Forschungsprojekten des **Bundesministeriums für Forschung und Technologie (BMFT)** zur Erhaltung historischer Bauwerke gezogen. Nähere Angaben hierzu finden sich in den Arbeiten von NEUMANN (1994) und WITTENBURG (1994).

Die Keramiken mit Bleiglasuren stammen aus einer Altstadtgrabung in Lüneburg und wurden vom Archäologischen Institut der Universität Hamburg freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

3.1 Sandsteine

Sandsteine sind Konglomerate, die durch geologischen Sedimentationsdruck entstanden sind. Ihre Elementaranalyse ist mit klassischen nasschemischen Methoden problemlos möglich, erfordert jedoch erheblichen Aufwand für die Probenvorbereitung. Moderne Oberflächenanalysemethoden wie die LASER-ICP-MS lassen erwarten, dass die Probenvorbereitung vereinfacht werden oder entfallen kann.

Die zur Untersuchung verwendeten Sandsteine stammen teils aus zur Herstellung von Bausteinen vorgesehenem Material, teils aus oberflächennahen Bereichen historischer Bauwerke mit Umwelt- bzw. Kriegsschäden, die im Rahmen von BMFT-Projekten untersucht wurden. Diese Untersuchungen zur Aufklärung des Einflusses von Luftschadstoffen auf irreversible Schäden wurden u.a. in Arbeiten von MANGELS (1992) und BEHLEN (1996) durchgeführt.

Von den Bausteinen wurden die Proben als ca. 0,5 cm dicke Scheiben mit Kantenlängen von ca. 5 cm gesägt. Aus den Bauwerken lagen die Proben teilweise als abgeplatzte Stücke, teilweise als gesägte Scheiben von Bohrkernen vor.

Um die Anwendungsbreite der Untersuchungsmethode für diese Art von Proben beurteilen zu können, wurden vier verschiedene Sandsteinsorten mit unterschiedlichen Hauptbestandteilen und unterschiedlicher Bindung gewählt. Makroskopisch unterscheiden diese sich außerdem in physikalischen Eigenschaften wie Homogenität, Korngröße, Gefügefestigkeit, Dichte und Farbe.

Über die mineralogische und chemische Beschaffenheit der untersuchten Sandsteine gibt Tab. 2 Auskunft.

Tab. 2 Mineralogische und chemische Beschaffenheit der untersuchten Sandsteine nach GRIMM (1990)

	Sander-Schilf-Sandstein	Obernkirchner-Sandstein	Regensburger-Grün-Sandstein	Gotland-Sandstein
Bindemittel	tonig-chloritisch	silikatisch	carbonatisch	carbonatisch
Hauptbestandteile	Quarz (SiO ₂), Feldspat	Quarz (SiO ₂), Kaolinit (Al ₄ [(OH) ₈ / Si ₄ O ₁₀])	Kalkspat (CaCO ₃), Quarz (SiO ₂), Dolomit (MgCO ₃ CaCO ₃), Glaukonit	Kalkspat (CaCO ₃), Quarz (SiO ₂)
makroskopisch	homogen	homogen	inhomogen	homogen

Silikatisch gebundene Sandsteine, wie der Obernkirchner Sandstein, weisen in der Regel nur geringe Konzentrationen an carbonatischen- bzw. tonischen Bestandteilen auf. Tonig gebundene Sandsteine, wie der Sander-Schilf-Sandstein, enthalten in der Schichtstruktur häufig Magnesium- und Eisenhydroxid und naturbedingte Verunreinigungen in den Tonmineralien. In den carbonatisch gebundenen Sandsteinen, wie dem Regensburger-Grün-Sandstein und dem Gotland-Sandstein, werden Quarzkörner größtenteils durch einen Zement aus Calcit oder Dolomit zusammengehalten.

Der Sandstein stellt das Trägermaterial für die nachfolgend beschriebenen schwarzen Schichten dar. Zur Separation der Phasen war es notwendig, die chemische Zusammensetzung des Sandsteines zu kennen. Um Aussagen über die Richtigkeit und Präzision des entwickelten Analyseverfahrens für schwarze Schichten zu treffen, wurden die Elementgehalte der Sandsteine mit derselben Methode bestimmt. Im Vergleich mit den nasschemisch gewonnenen Werten konnten die statistisch relevanten Parameter der Messmethodik bestimmt werden.

3.2 Schwarze Schichten

Unter einer schwarzen Schicht auf Natursteinen versteht man im weiten Sinne einen dünnen, grauen bis schwarzen Belag, der nach GRIMM und SCHWARZ (1985) einem Schmutzfilm entspricht. Dieser besteht vorwiegend aus Staub, Ruß, Gummi- und Asphaltabrieb sowie aus Pflanzenbewuchs. NEUMANN et al. (1993) untersuchten den Aufbau und die Ausbildung solcher schwarzer Beläge an Naturwerksteinen vom Leineschloss in Hannover. Generell ist ein solcher Belag ein wenige Mikrometer dicker, zusammenhängender Belag auf der Gesteinsoberfläche, durch den die Textur der Mineralkörner noch erkennbar ist.

Die exakte Untersuchung dieser dünnen schwarzen Schichten auf Gesteinsmaterial mit den üblichen Analysemethoden wirft große Schwierigkeiten auf. Da diese Schichten auf unebenen Flächen unterschiedlich verteilt und dünn sind, ist eine mechanische Abtragung mit anschließendem Aufschluss nicht eindeutig möglich. Durch gezielte Abtragung dieser Schichten mit der LASER-ICP-MS wurde in dieser Arbeit versucht, eine quantitative oder semiquantitative Aussage über die Elementverteilung zu treffen.

Zum Zweck der Kalibrierung mussten für die Messung geeignete Standards hergestellt werden. Kommerzielle Standards mit matrixangepasster Zusammensetzung standen nicht zur Verfügung. Die Sandsteine ohne schwarze Schicht konnten zur Kalibrierung nicht herangezogen werden, weil sie sich aufgrund ihrer Farbe, unterschiedlicher Verdampfungseigenschaften und ihrer Elementzusammensetzungen von den Sandsteinen mit schwarzen Schichten unterschieden.

In Ermangelung solcher als Standard geeigneter Naturprodukte wurden daher Standards durch gezielte Mischung käuflicher Standardreferenzmaterialien und typischer Bestandteile schwarzer Schichten wie z.B. Ruß, Kohle und Aktivkoks sowie Gips und Lehm als Bindemittel hergestellt.

Aus einer Anzahl vorhandener Proben mit schwarzen Schichten wurden für die Durchführung der Untersuchungen die folgenden ausgewählt:

- ein Gesteinsbruchstück vom Leineschloss in Hannover (Probe H94b)
- ein roter Terrakottastein mit schwarzer Schicht vom Schweriner Schloss.

Die Proben waren unbehandelt.

3.3 Keramiken mit Bleiglasuren

Aufgeschlammte Metalloxide auf der Oberfläche von Keramiken bilden beim Brennen Glasuren, welche sowohl imprägnierende als auch dekorative Wirkung haben.

Zur Herstellung von Glasuren werden neben Verbindungen anderer Elemente wie z.B. Zinn und Kupfer auch Bleiverbindungen verwendet. Dies gilt insbesondere für Keramik aus geschichtlicher Zeit. Die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Glasuren von Fundstücken solcher Keramik kann daher dem Archäologen wertvolle Informationen für seine Arbeit liefern. Speziell im Falle des Bleis erschließt sich aus der Kenntnis des Isotopenmusters eine zusätzliche Informationsquelle, die Rückschlüsse auf die geologische Herkunft der Bleiverbindungen ermöglicht (MARING et al. 1987). Das Element Blei besitzt vier stabile Isotope mit den Massen 204 (1.35% rel. Häufigkeit), 206 (25.3% rel. Häufigkeit), 207 (21.1% rel. Häufigkeit) und 208 (52.2% rel. Häufigkeit). ^{204}Pb ist nicht radiogenen Ursprungs, während die drei anderen aus dem radioaktiven Zerfall von ^{238}U ($t_{1/2} = 4.5$ Milliarden Jahre), ^{235}U ($t_{1/2} = 0.7$ Milliarden Jahre) bzw. ^{232}Th ($t_{1/2} = 14$ Milliarden Jahre) stammen. Von besonderem Interesse ist hierbei das Verhältnis $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, da es mit zunehmenden geologischen Alter durch schnelleren Zerfall von ^{235}U abnimmt und so nach KERSTEN et al. (1992) ggf. bestimmten Quellregionen zugeordnet werden kann.

Im einzelnen lagen folgende Probematerialien vor:

- 2 glasierte Scherben mit bis auf ca. 2 mm abgeschliffener Keramikseite
- 6 abgetragene Glasuren von unterschiedlichen Scherben, als L1 bis L6 bezeichnet.

3.4 Kunstmarmor

Kunstmarmor nimmt in der Kunstgeschichte und Architektur von Mittel- und Südeuropa des 17. Jahrhunderts einen zentralen Platz ein. PURSCHE (1988) beschreibt die Entwicklungsgeschichte des polierten Putzes, wonach die Herstellung von Kunstmarmor in erster Linie zur Imitierung des echten, sehr teuren und schwer zu beschaffenden Marmors diente, in zweiter Linie zur Steigerung der Pracht von Bauwerken durch farbliche Variationen.

Kunstmarmor wurde aus Gips, Kalk und mit Zusatz von Farbpigmenten in aufwendiger Technik hergestellt. Die Oberflächen der Kunstmarmorsteine wurden nach dem Brennen poliert und oberflächenbehandelt. Da die Herstellungstechniken nur von wenigen Handwerkern beherrscht wurden, sind kaum Dokumentationen vorhanden, so dass eine Nachahmung schwierig ist. REITMEIR (1992) entwickelte Techniken zur Herstellung von Stuckmarmor für Restaurationszwecke.

Gelegentlich ist es erforderlich, an historischen Gebäuden Kunstmarmorsteine zu reparieren oder zu rekonstruieren. Für diesen Zweck ist eine möglichst genaue Kenntnis der Materialzusammensetzung erforderlich.

Die Farbpigmente entstammen nach KÜHN (1986) 3 Stoffgruppen:

- In der Natur vorkommende Farberden und Mineralien wie Ocker, Grüne Erde, Malachit, Azurit, natürliches Ultramarin, Auripigment und Zinnober.
- Von Pflanzen und Tieren stammende Pigmente wie Indigo, Krapplack, Karmin und Indischgelb.
- Künstlich hergestellte Pigmente, wie synthetisches Ultramarin, Lapislazuli und synthetischer Indigo.

Generell werden anorganische und organische Pigmente unterschieden. In anorganischen Pigmenten wurden vor allem die in Tab. 3 aufgezeigten Elemente bzw. Mineralien gefunden:

Tab. 3 Anorganische Bestandteile von Pigment in Kunstmarmor (CHRISTEN 1985)

Element	Mineral	Chem. Formel	Farbe
Hg	Zinnober	HgS	rot
Cu	Grünspan	Cu(Acetat) ₂	grün
Fe	Hämatit	Fe ₂ O ₃	rot
Mn	Braunstein	MnO ₂	braun
Pb	Bleiweiß	PbCO ₃ , Pb(OH) ₂	weiß
	Menninge	Pb ₃ O ₄	rot
Co	Kobaltblau	CoAl ₂ O ₃	blau
	Smalte		blau
Cr	Cr(III)-oxid	Cr ₂ O ₃	grün
Ni	Bunsenit	NiO	grün
		Ni(OH) ₂	grün

Da die Korngröße einen großen Einfluss auf die Farbe sowie auf das Deck- und Färbevermögen der Pigmente hat, wird die Identifikation der Pigmente mit optischen Untersuchungsmethoden erschwert.

Um qualitative Aussagen über die Elementverteilung in bestimmten Bereichen auf der Probe und daraus Rückschlüsse auf die verwendeten Farbpigmente treffen zu können, bietet sich die LASER-ICP-MS als Analysemethode an. Hierbei interessierte die Frage, ob es durch gezielte LASER-Ablation auf bestimmten Bereichen der Probe möglich ist, ohne aufwendige Probenvorbereitung, Elementgehalte bestimmten Farbpigmenten zuzuordnen.

In der vorliegenden Arbeit wurden zum Zweck der Zuordnung von Elementen zu Farbpigmenten Kunstmarmorproben aus der Duke Kapelle in Grüssau in Schlesien untersucht. Die Proben wurden im Rahmen des Forschungsprojektes ENVIART (Environment Impacts, Degradation and Protection) zur Erhaltung und Instandsetzung von Kulturdenkmälern gezogen.

Im einzelnen lagen folgende Probematerialien vor:

- KHH 6
- KHH 16

Nachfolgende lichtmikroskopische Aufnahmen von Dünnschliffen zeigen die untersuchten Proben zur Veranschaulichung der Pigmentbereiche.

Bei der Probe KHH 6 handelt es sich um ein Bruchstück einer Säule mit goldfarbenen Blattornamenten. Der für die Fragestellung interessante Bereich der Probe befindet sich am äußerem Rand. Es sollte geprüft werden, ob es sich bei der goldfarbenen Schicht um reines Blattgold oder ein Gemisch aus Eisensulfid handelt.

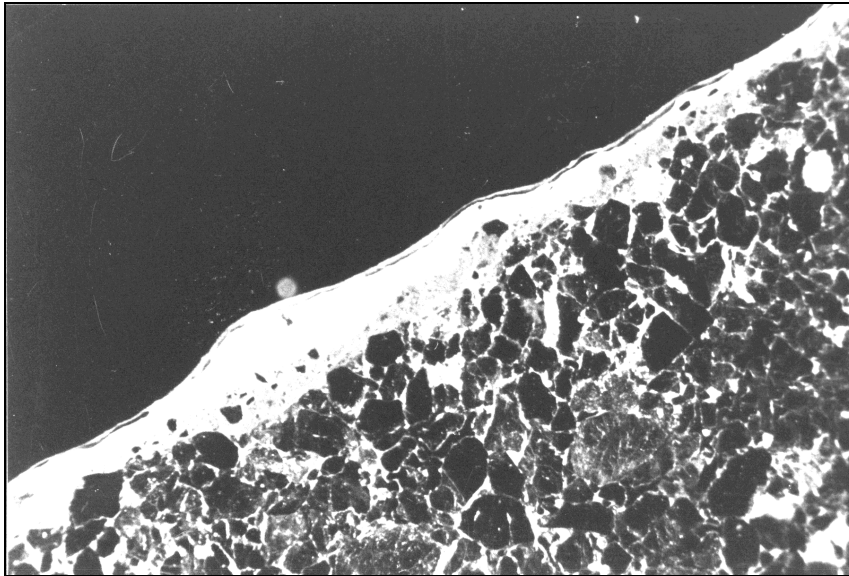


Abb. 12 Lichtmikroskopaufnahme in 25-facher Vergrößerung der Probe KHH 6

Die Probe KHH 16 ist ein Bruchstück einer Säule aus Kunstmarmor. Es handelt sich um einen Längsschnitt mit drei Farbbereichen. Der blaue Bereich der Probe befindet sich im unteren Teil und ist Stellenweise mit roten Streifen durchzogen (hier als dunkle Stellen zu erkennen). Der grüne Bereich befindet sich oberhalb des roten Bereichs und ist somit getrennt vom blauen Bereich.

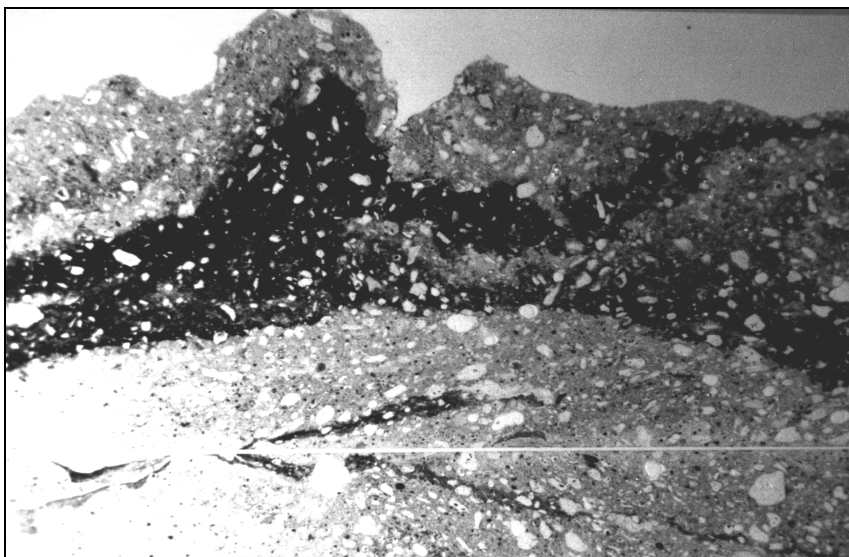


Abb. 13 Lichtmikroskopaufnahme in 25-facher Vergrößerung der Probe KHH 16

4 Optimierung der Parameter bei Laser-ICP-MS-Messungen

In der instrumentellen Analytik ist der erste Schritt vor der eigentlichen Messung die Optimierung der Messparameter. Gerade bei komplexen Messanordnungen, z.B. den kombinierten Methoden wie Laser-ICP-MS, GC-MS, ICP-OES treten zahlreiche Parameter auf, die die Messung beeinflussen können. Eine Optimierung verfolgt das Ziel, diese Messparameter hinsichtlich einer Kenngröße zu optimieren. Häufig wird das Signal / Rauschverhältnis maximiert, um die Nachweisgrenze zu erhöhen. Die einfachste Methode zur Optimierung ist, jeweils nur einen Messparameter zu optimieren und die anderen konstant zu halten (vergl. Abb. 14). Diese Strategie wird als "one variable at a time" (OVAT)-Methode bezeichnet und wird von MASSART et al. (1990) detailliert beschrieben. Obwohl sie weit verbreitet ist, kann dieser Messplan zur Bestimmung lokaler Maxima führen und somit Ergebnisse verfälschen.

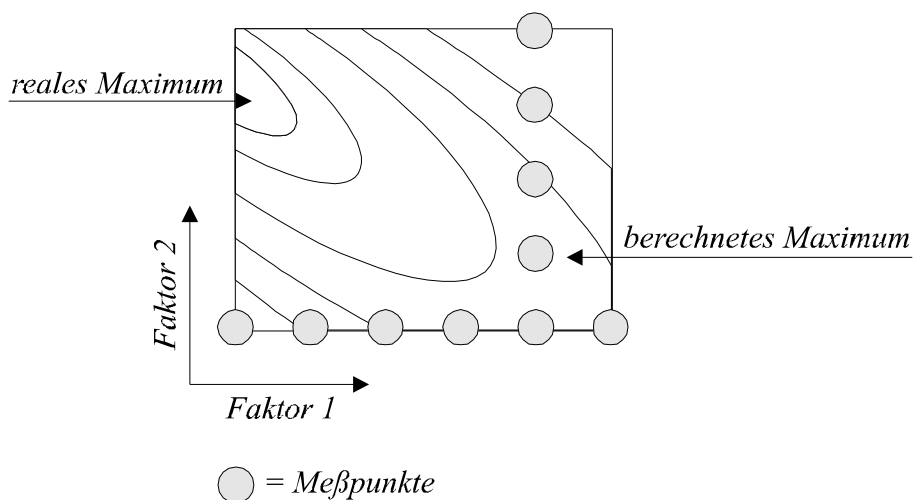


Abb. 14 OVAT (one-variable at a time)-Methode zur Bestimmung des Optimums

Diese Methode ist nicht nur sehr aufwendig, sondern führt oftmals nicht zum gewünschten Ziel. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Parameter meist nicht von einander unabhängig sind.

Moderne, multivariante Verfahren erlauben gleichzeitig die Optimierung von linear abhängigen Messparametern bei geringem Messaufwand. Eine Übersicht über die Anwendung chemometrischer Verfahren in der Analytischen Chemie findet sich bei BRERETON (1987) und BROWN et al. (1992). Anwendungsgebiete sind hier die Planung von repräsentativen Probenahmen, beschrieben von HENRION et al.

(1991), Qualitätssicherung von THOMPSON (1982) und PERMUTT et al. (1991) sowie die Auswertung von Analysendaten von SHATTUCK et al. (1991), und STEIGER (1991). Die faktoriellen Versuchspläne gehören zu den sehr effizienten Methoden zur Bestimmung der Maximalstellen. Der erste Schritt zur Aufstellung des Messplanes ist, zunächst die relevanten Messparameter zu bestimmen und anschließend zu codieren. Unter der Codierung versteht man eine Skalierung der Parameter auf das Intervall -1 bis $+1$.

Tab. 4 zeigt eine mögliche Codierung für die obere und untere Grenze der jeweiligen Einstellung der Messparameter am Beispiel der LASER-Energie und dem LASER-Fokus.

Tab. 4 Codierung der Messparameter für LASER-Energie und LASER-Fokus

Parameter	untere Grenze	obere Grenze
Laser-Energie [J]	28	42
Laser-Energie codiert	-1	1
Laser-Fokus [mm]	-12	12
Laser-Fokus, codiert	-1	1

Die Codierung der Variablen ist notwendig, um unterschiedliche Messparameter mit verschiedenen Größen und Einheiten miteinander vergleichen zu können.

Die codierten Messparameter werden auch Faktoren genannt. Im einfachen faktoriellen Versuchsplan, werden alle 2^n möglichen Kombinationen der n verschiedenen Messparameter oder Faktoren gemessen. Dabei wird für jeden Parameter jeweils nur die vorher definierte untere und obere Grenze gemessen. Dies bedeutet, dass sich bei z.B. $n = 2$ zu prüfenden Messparametern insgesamt $2^2 = 4$ Messungen (vergl. Abb. 15a), entsprechend bei $n = 3$ einen gesamten Versuchsplan von $2^3 = 8$ Einzelmessungen (vergl. Abb. 15b) ergeben.

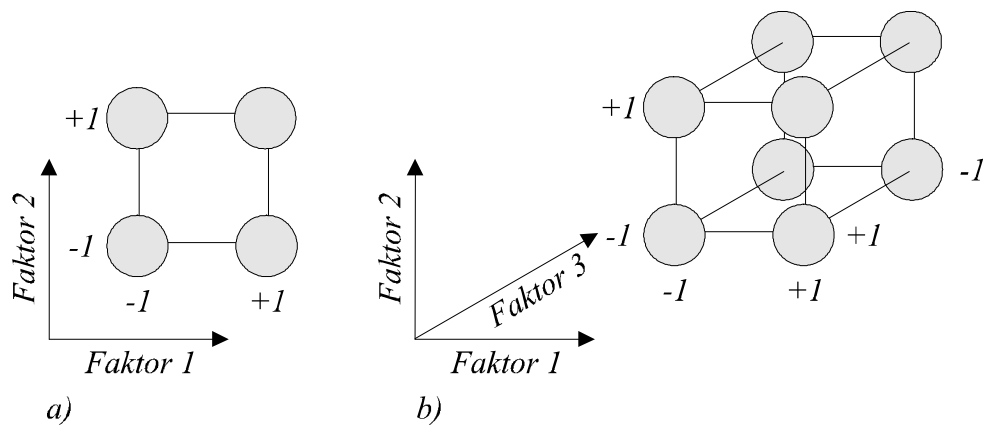


Abb. 15 Faktorieller Versuchsplan mit 2 bzw. 3 Messparametern

Nach jeder neuen Einstellung der Geräteparameter wird das entsprechende analytische Signal gemessen. In einem Modell kann die reale Funktion des Messsignals durch eine Funktion angenähert werden. Im allgemeinen Ansatz ist das Messsignal y eine Funktion der Messparameter x_i und dem Messfehler e .

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) + e \quad (\text{Gleichung 1})$$

Folgende Modelle können auf diese Weise angenähert werden:

Lineare Modelle.

② Lineare Modelle mit Interaktion.

Quadratische Modelle.

Im linearen Modell wird angenommen, dass das Messsignal sich proportional zum Messparameter ändert. Im erweiterten Modell mit Interaktion wird auch der Einfluss der Messparameter untereinander mit berücksichtigt. Schließlich beschreibt das quadratische Modell zusätzlich nicht lineares Verhalten, z.B. die Existenz von Minimal- oder Maximalstellen.

Im Fall von zwei Messparametern lautet das quadratische Modell wie folgt:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_1 x_2 + b_4 x_1^2 + b_5 x_2^2 \quad (\text{Gleichung 2})$$

Hierbei müssen die Koeffizienten b_1 und b_2 für die linearen Terme, b_3 für den Interaktionsterm und b_4 und b_5 für die quadratischen Terme bestimmt werden. Zur eindeutigen Bestimmung der fünf Koeffizienten, müssen daher fünf Messeinstellungen vorgenommen werden. Hier reicht der Umfang des einfachen faktoriellen

Versuchsplans nicht, d.h. der Versuchsplan muss mit Hilfe zusätzlicher Versuche erweitert werden.

Im nachfolgenden Schritt werden mittels multipler Regression die Koeffizienten bestimmt. Um die Maximalstellen zu berechnen, müssen die partiellen Ableitungen in x_1 und x_2 gleich Null gesetzt werden:

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = b_1 + b_3 x_2 + 2 \cdot b_4 \cdot x_1 \quad (\text{Gleichung 3})$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_2} = b_2 + b_3 x_1 + 2 \cdot b_5 \cdot x_2 \quad (\text{Gleichung 4})$$

Nach der Lösung des Gleichungssystems wird das Maximum erhalten. Im Fall der Optimierung von Messparametern entsprechen die berechneten Koeffizienten den Messeinstellungen, bei denen z.B. ein maximales Messsignal erhalten wird.

Im Fall der LASER-ICP-MS ist die Maximierung des Messsignals nur ein Aspekt bei der Einstellung der Messparameter. Entscheidend ist vor allem die relative Standardabweichung des Messsignals. Diese wird bei der Ablation durch die Probenbeschaffenheit, Beschussart, Laser-Energie und den Fokus bestimmt. Da die Probenart vorgegeben ist und die Beschussart aufgrund der makroskopischen Beschaffenheit der Probe (homogen bis inhomogen) gewählt wird, kann die Standardabweichung nur über LASER-Energie und –Fokus optimiert werden. In diesem Fall bedeutet die Optimierung eine Verringerung der relativen Standardabweichung.

5 Probenvorbereitung und Herstellung von Standards

Aufgabenstellung ist die Entwicklung einer Methode zur Untersuchung mineralhaltiger Proben, welche bei geringem Aufwand für die Probenvorbereitung eine schnelle Aussage über die Elementverteilung erlaubt. Unberührt davon bleiben die Anforderungen an Planung und Durchführung der Probenahme, von welchen die anschließende Bewertung der Analyseergebnisse ebenso abhängt wie von der Untersuchung selbst.

Die Probenvorbereitung richtet sich nach dem anschließend zur Anwendung kommenden Untersuchungsverfahren. Geringe oder gar keine Probenvorbereitung erfordern oberflächenanalytische Verfahren wie LASER-ICP-MS und XRF, mit welchen sowohl laterale Elementverteilung als auch Elementverteilung als Tiefenprofil in Schichtsystemen gemessen werden können. Die Inhomogenität mineralhaltiger Proben prägt sich daher auch in den Messwerten aus, wobei die Messergebnisse je nach Anforderung an die analytische Aussage gemittelt werden können.

Zur Quantifizierung und Absicherung der analytischen Ergebnisse sind Referenzmaterialien als Standards erforderlich. Solche Referenzmaterialien waren für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen mit der LASER-ICP-MS nicht verfügbar und mussten daher im Rahmen dieser Arbeit hergestellt werden.

5.1 Probenvorbereitung

Die zur Bearbeitung der methodischen Fragestellung ausgewählten mineralhaltigen Proben erfordern in Abhängigkeit von ihrer unterschiedlichen Beschaffenheit auch unterschiedliche Probenvorbereitung. Zusätzlich wurden für nasschemische Referenzbestimmungen entsprechende Probenvorbereitungen gewählt.

5.1.1 Sandsteine

Die Sandsteine lagen als quadratisch gesägte Platten vor. Diese wurden, wie in Abb. 16 beschrieben, in vier etwa gleich große Teile zerlegt.

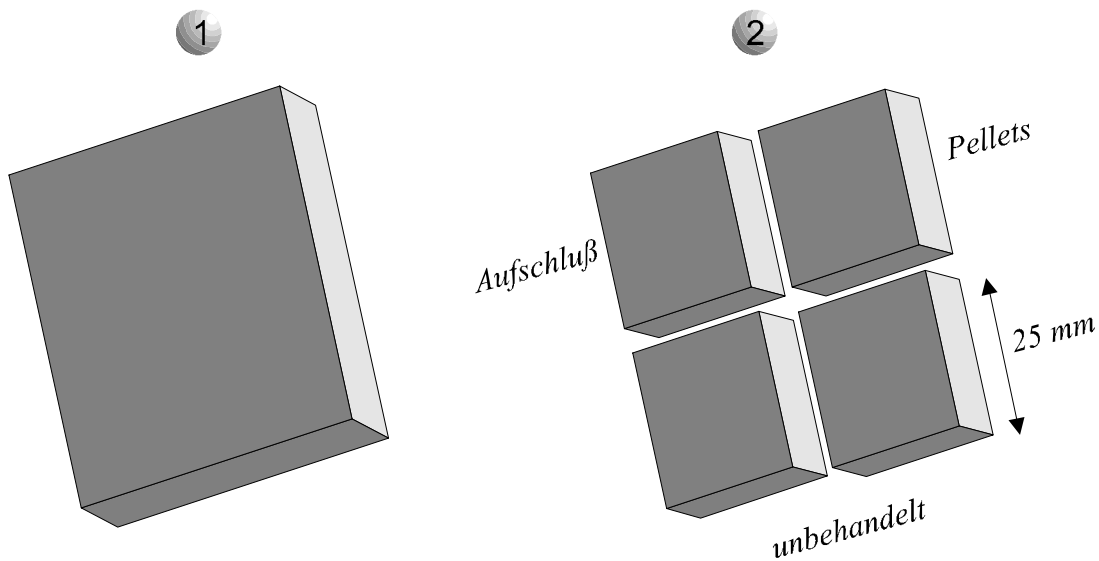


Abb. 16 Aufteilung der Steinplatte für die Probenvorbereitung

Zwei Teile wurden in einer Planeten-Kugelmühle (Fa. RETSCH) mit Achatbechern und -kugeln bis jeweils auf eine Korngröße $< 125 \mu\text{m}$ gemahlen. Mit einem Teil des Mahlgutes wurde für die Bestimmung der Elemente mittels ICP-MS und ICP-OES ein nasschemischer, oxidativer Vollaufschluss (MEYBERG 1986) durchgeführt, mit einem weiteren Teil ein Borataufschluss (ULRICH 1989) für die Siliciumbestimmung. Aus dem restlichen Teil des Mahlgutes wurden zwei Pellets mit ca. 25 mm Durchmesser gepresst, davon eines mit 20% Wachsanteil als Bindemittel für vergleichende RFA-Untersuchungen (HAUPT 1999), das andere ohne Bindemittel für LASER-ICP-MS-Untersuchungen. Die beiden übrigen Teile der Steinplatte wurden für LASER-ICP-MS-Messungen unbehandelt gelassen.

Den Sandsteinen zugeordnet werden auch die beiden bereits gemahlene Standardreferenzmaterialien BCR 142 (Light Sandy Soil) und NBS 2704 (Buffalo River Sediment). Diese wurden ebenfalls sowohl oxidativ als auch boratisch aufgeschlossen und für Messungen, wie oben beschrieben, verwendet. Außerdem wurden von diesen beiden Standardreferenzmaterialien Pellets mit und ohne Wachsanteil wie oben hergestellt und vermessen. Mit Hilfe dieser beiden Standardreferenzmaterialien sollte eine Überprüfung der Messverfahren, die bei den gemahlene Sandsteinproben angewendet wurden, erfolgen.

Saurer Aufschluss:

Für den sauren Aufschluss von unterschiedlichen Gesteinsmatrices liegen im Arbeitskreis DANNECKER basierend auf Arbeiten von NAUMANN (1983), BERGER (1985) und SANTEN (1986) langjährige Erfahrungen vor. Der Aufschluss wird in

PTFE-Röhrchen durchgeführt, in welchen die eingewogene Substanz mit den Säuren versetzt und einer kontrollierten Wärmebehandlung ausgesetzt wird.

Tab. 5 Bedingungen und Reagentien für den sauren Aufschluss

Aufschlussgefäß:	PTFE-Röhrchen, 15 ml
Einwaage:	ca. 100 mg Substanz
Säuren:	1 ml HClO ₄ (70%) , 5 ml HNO ₃ (65%ig), 6 ml HF (40%ig), Qualität "suprapur"

Nach Zugabe der Säuren wurden die Aufschlussgefäße auf einer thermostatisierten Heizplatte mit einem Temperaturprogramm nach folgendem Schema erhitzt:

Reaktionsablauf:

- Stehen lassen bei Raumtemperatur 12 h
- Erhitzen auf 60°C 2 h
- Erhitzen auf 100°C 3 h
- Erhitzen auf 160°C 3 h
- Langsam weiter Erhitzen auf 225°C 0,75 h
- Abkühlen auf Raumtemperatur
- Zugabe von 5 ml H₂O
- Erhitzen auf 160°C 0,5 h
- Abkühlen und Auffüllen mit bidestilliertem H₂O auf 25 ml Endvolumen

Lithiumborat-Aufschluss:

Der Lithiumborat-Aufschluss wird als Schmelzaufschluss zur Bestimmung von Silicium angewendet (VAN LOON und PARISSSES 1969, BENNETT und OLIVER 1976), da aufgrund der Flüchtigkeit von Silicium (als SiF₄↑) eine Bestimmung nach oxidativem Aufschluss mit HF nicht möglich ist. Mit Hilfe des Borats werden Silikatstrukturen aufgelöst und Metallionen einschließlich Silicium in Lösung gebracht. Tab. 6 zeigt die Bedingungen und Reagenzien für den Aufschluss.

Tab. 6 Bedingungen und Reagenzien für den Lithiumborat-Aufschluss

Aufschlussgefäß:	Platintiegel
Einwaage:	ca. 50 mg Substanz
Reagenzien:	ca. 200 mg Lithiumtetraborat (Spectromelt A 10, MERCK, Darmstadt), 10 ml HNO ₃ (8%ig), "suprapur"

Die Probe wurde mit ca. 200 mg Lithiumtetraborat in einen Platintiegel eingewogen und homogenisiert. Der abgedeckte Tiegel wird 30 Minuten bei 1000°C im Ofen erhitzt. Die so erhaltene Schmelze wird nach Abkühlen mit HNO₃ versetzt und anschließend 12 h unter Rühren auf einer Temperatur von 30°C gehalten. Danach wird die Lösung auf ein Volumen von 50 ml mit bidestilliertem H₂O aufgefüllt und im Polypropylen-Röhrchen bis zur Messung aufbewahrt.

5.1.2 Pellets

Für die Herstellung von Pellets zur RFA-Messungen wurden 4 g der gemahlene Probe eingewogen und mit 1 g Wachs (Höchstwachs C, HÖCHST CERANTEL) als Bindemittel versetzt. Nach Homogenisieren durch Umrühren wurde in einer Presse (PAUL WEBER Maschinen- und Apparatebau, Stuttgart-Uhlbach, Pressdruck: ~12 t / 50 cm², 80 mm Stempel-Durchmesser) gepresst. Die Pellets für die LASER-ICP-MS-Untersuchungen wurden aus etwa 5 g der gemahlene Probe hergestellt. Diese Pellets waren leicht zerbrechlich und mussten daher vorsichtig gehandhabt werden.

5.1.3 Ungemahlene Sandsteinplatten

Diese wurden an der Oberfläche leicht poliert und standen in dieser Form der Laserablation zur Verfügung.

5.1.4 Schwarze Schichten

Die schwarzen Schichten befinden sich auf der Oberfläche von Sandsteinen. Sowohl die Schichtoberfläche als auch darunterliegende Sandsteinoberflächen sind rauh. Ein definierter mechanischer Abtrag der schwarzen Schicht von ihrer Grundlage gelingt daher ebensowenig wie eine Politur der Oberfläche. Auch eine chemische Ablösung der schwarzen Schicht erscheint schwierig, da diese einerseits

elementaren Kohlenstoff enthält, andererseits aber auch gleiche Bestandteile wie der darunterliegende Sandstein enthalten kann. Hieraus ergibt sich, dass bei den schwarzen Schichten von einer Probenvorbereitung irgendwelcher Art abzusehen ist. Andererseits erscheint die Isolierung der schwarzen Schichten deshalb nicht erforderlich, weil ihre elementare Zusammensetzung mit einer Methode gemessen werden soll, welche die Oberfläche selektiv erfassen soll. Dies ist von der LASER-ICP-MS zu erwarten.

5.1.5 Keramiken mit Bleiglasuren

Glasuren auf keramischem Untergrund sind im Unterschied zu den schwarzen Schichten bereits dick genug, um eine mechanische Abtragung zu ermöglichen. Dies gelingt mit Hilfe eines Ultraschallbohrers. In dieser Weise wurden die Proben L1 bis L6 als Pulver gewonnen. Es sollte aber auch versucht werden, die Glasuren von der Unterseite her zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde das keramische Trägermaterial durch vorsichtigen Abtragung mittels eines rotierenden Diamantkopf-Fräasers bis auf wenige Millimeter entfernt. Der Fräskopf wurde in eine handelsübliche, hoctourige (20.000 U/min.) Fräsmaschine eingesetzt. Das abgetragene keramische Trägermaterial wurde wie oben beschrieben sauer und boratisch aufgeschlossen und analysiert.

Schließlich wurde für LASER-ICP-MS-Messungen auch keramisches Material mit Glasur ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

5.1.6 Kunstmarmor

Von Kunstmarmor stand nur wenig Probenmaterial zur Verfügung. Trotzdem konnte die Probenvorbereitung auf unterschiedliche Weise erfolgen:

- Vermahlung und nasser Aufschluss nach beiden Aufschlussmethoden wie bei Sandsteinen, beschrieben für ICP-MS-Messungen,
- Herstellung von Dünnschliffen mit Schichtdicken von 125 µm für Untersuchungen mit der X-Ray-Camera,
- unbehandelte Bruchstücke, teilweise mit vorhandenen glatt geschliffenen Oberflächen, für LASER-ICP-MS-Messungen.

Die Vermahlung beseitigte die bei dem Kunstmarmor auch makroskopisch erkennbaren groben Inhomogenitäten. Die so hergestellten Proben wurden lediglich für eine generelle Übersicht über die elementare Zusammensetzung analysiert.

Die Dünnschliffe wurden am Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum hergestellt. Zur Herstellung wurden die Probestücke in üblicher Weise in Harz eingegossen. Die zur Untersuchung freiliegende Schnittoberfläche war poliert.

5.2 Herstellung von künstlichen Standards

Es muss angenommen werden, dass für die LASER-ICP-MS auch die Dichte und Struktur des Probenmaterials eine Rolle spielt. Um diese allerdings zu quantifizieren, wäre es nötig, ein für diese Eigenschaften repräsentatives Referenzmaterial zur Verfügung zu haben. In Ermangelung eines solchen sollte daher versucht werden, aus Substanzgemischen Präparate herzustellen, die in ihrer Beschaffenheit den schwarzen Schichten auf Sandsteinen ähneln. Zur Entwicklung eines analytischen Verfahrens zur Bestimmung der Elementzusammensetzungen von schwarzen Schichten auf Gesteinsmaterial wurden Standards in Form von schwarzen Pellets hergestellt.

Zur Herstellung dieser Standards wurden zuerst folgende Substanzen auf ihre Elementgehalte analysiert:

- Gips
- Lehm
- Ruß
- Standardreferenzmaterial NBS 1632a (Trace Elements in Coal)
- Standardreferenzmaterial NBS 1633a (Trace Elements in Coal Fly Ash)

Aus diesen Substanzen mit bekanntem Elementgehalt wurden 8 Mischungen folgender Zusammensetzung und Bezeichnung durch genaue Einwaage hergestellt und pelletiert.

Der Zusatz von Gips und Lehm diente zur Festigung der Pellets. Die Gemische wurden dann in einer Kugelmühle (RETSCH) im Teflonbehälter mit Teflonkugeln homogenisiert. Aus je 1 g der Substanzgemische mit bekanntem Elementgehalt wurden insgesamt 8 Pellets von 1 cm Durchmesser gepresst. Tab. 7 zeigt die Bezeichnung und die Zusammensetzung der Pellets:

Tab. 7 Prozentuale Zusammensetzung der 8 hergestellten Standards

	GK1	GK4	LF	LK	GLR	GLK	GLRK1	GLRK2
Lehm			15%	20%	25%	33%	25%	20%
NBS 1633a			85%					
NBS 1632a	51%	79%		80%		34%	25%	39%
Gips	49%	21%			25%	33%	25%	20%
Ruß					50%		25%	21%

Die so hergestellten Pellets wiesen eine ausreichende mechanische Stabilität für nachfolgende LASER-ICP-MS-Messungen auf.

Es sollte überprüft werden, ob diese Standards sich für die anschließende quantitative Messung von Steinproben mit schwarzen Schichten eignen.

6 Durchführung und Ergebnisse der Messungen

In der vorliegenden Arbeit sollten Konzepte und Strategien zur Elementaranalyse mineralhaltiger Proben basierend auf der LASER-ICP-MS als Schnellanalyse eingesetzt, überprüft und anschließend beurteilt werden. Quantitative Aussagen werden bei dieser analytischen Methode über Relativbestimmungen mit geeigneten Standards erzielt. Besonders in der Feststoffanalytik werden hohe Anforderungen an die Standards gestellt, da neben der chemischen Zusammensetzung auch die physikalischen Eigenschaften einen Einfluss auf die Messwerte aufweisen. Zusätzlich können bei realen Proben laterale Inhomogenitäten der Elementgehalte auftreten.

Ein Ziel der Arbeit ist es daher, für die verwendeten Proben entsprechende Standards herzustellen. Da die analytischen Fragestellungen unterschiedlich sind, wurde für die Standards von verschiedenen Ansätzen ausgegangen.

Der einleitende Schritt ist zunächst die Validierung der verwendeten nasschemischen Analysenmethoden. Da diese als Referenz aller nachfolgenden Kalibrierungen dienen, müssen matrixabhängige Effekte zunächst ausgeschlossen werden.

Aufgrund des Messprinzips der LASER-ICP-MS treten während der Messung Verunreinigungen im Trägersystem auf. Da diese erhöhte Blindwerte erzeugen und damit direkt das Nachweisvermögen der Methode reduzieren, wurden Techniken zur Verminderung dieser Effekte entwickelt.

Bei stark inhomogenen Proben ermöglicht die X-Ray-Camera eine effiziente Analyse der lateralen Elementverteilung. In weniger als einer Stunde kann die Verteilung eines Elements an einer Million Punkte bestimmt werden. Um diese Methode effizient zu nutzen, ist die Kenntnis der Elementzusammensetzung entscheidend. Als schnelle Voruntersuchungsmethode bietet sich die LASER-ICP-MS an.

6.1 Messgeräte

Tabelle 8 zeigt eine Übersicht über die Messmethoden und die dafür verwendeten Geräte:

Tab. 8 Messmethoden und -geräte

Methoden	Gerätetyp	Hersteller
ICP-MS	ELAN 500 (Software Elan 5000)	SCIEX, PERKIN ELMER
LASER-ICP-MS	ELAN 500, LASER-Sampler 320	SCIEX, PERKIN ELMER
X-Ray-Camera	C4880 (Kühlmittel: Wasser), Pixel Format: 1024 (H) x 1024 (V), Aktive Pixel: 1000 (H) x 1018 (V), Pixelgröße: 12 µm x 12 µm	HAMAMATSU
Detektor	Multi-Channel-Plate (MCP)	HASYLAB/Eigenentwicklung

6.2 Nasschemische Untersuchungen

Als Ausgangspunkt für die Entwicklung einer Schnellanalysemethode mit der LASER-ICP-MS wurden die Proben, soweit genügend Probenmaterial zur Verfügung stand, mit einer Vergleichsmethode auf ihre Elementgehalte untersucht. Hierfür bot sich die ICP-MS an. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser nasschemischen Untersuchungen gezeigt.

6.2.1 Richtigkeit und Präzision

Die LASER-ICP-MS ist eine Relativbestimmungsmethode. Um die Richtigkeit und Präzision einer Methode sicherzustellen, stehen grundsätzlich die folgenden drei Möglichkeiten zur Auswahl:

- Referenzmessung mit einer alternativen Messmethode.
- Kalibrierung mit Standards (extern, intern).
- Vergleichende Messungen mit zertifizierten Standardreferenzmaterialien.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Elementgehalte von Proben durch Relativbestimmungen mit geeigneten Standards bestimmt. Dabei wurde die Elementmatrix der Standards zunächst durch nasschemischen Aufschluss bestimmt. Dieser Schritt hat entscheidenden Einfluss auf die Richtigkeit und Präzision der gesamten Auswertestrategie. Treten bedingt durch den Aufschluss große Abweichungen und Streuungen auf, können auch bei der nachfolgenden quantitativen Bestimmung mit der LASER-ICP-MS keine exakten Ergebnisse erwartet werden.

Abb. 17 zeigt diesen Zusammenhang schematisch:

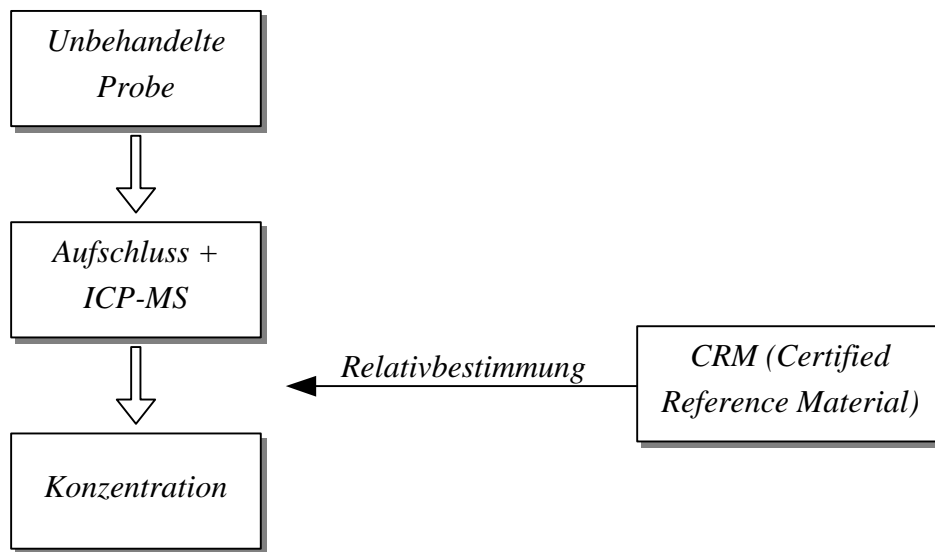


Abb. 17 Schematische Darstellung der Auswertestrategie

Um die Richtigkeit des Aufschlusses zu prüfen, ist es sinnvoll, als Vergleich Referenzmaterialien mit einer den Proben ähnlichen Matrix zu verwenden. Im Folgenden werden zunächst die Messwerte der aufgeschlossenen Referenzmaterialien mit den zertifizierten Werten verglichen.

Die Aufschlusslösungen wurden mit der ICP-MS bestimmt. Zur Kalibrierung wurde eine Stammlösung mit folgenden Konzentrationen angesetzt:

Tab. 9 Elementkonzentrationen der Stammlösung

Elemente	Konzentration [mg/L]
K, Al	100
Ca, Fe, Mg, Na	50
B, Ba, Mn, Ti	5
Sr	1
Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Li, Ni, Pb, Sn, Tl, V, Zn	0,5

Die Kalibrierung basiert auf einer 5-Punkt-Kalibrationsgerade. Ausgehend von der Stammlösung wurden Standards mit den Verdünnungen 1:5, 1:10, 1:20, 1:50 und 1:100 sowie einer Blindlösung hergestellt. Zusätzlich wurde ein interner Standard mit je 100 µg/L Rhodium (103 amu) für den mittleren und Rhenium (187 amu) für den höheren Massenbereich eingesetzt.

Die Analysen wurden mit den folgenden Messparametern durchgeführt:

Tab. 10 Messparameter des ICP-MS-Systems

Messparameter	Einstellung
RF-Leistung:	1200 W
Plasmagasfluss:	13 L/min.
Hilfsgasfluss:	1,3 L/min.
Zerstäubergasfluss:	1,3 L/min. (Meinhard-Zerstäuber)
Pumprate:	1 mL/min.
Sampling-Abstand	12 mm
Messzeit/Isotop	20 ms
Replicate time:	1 s
Wiederholungsmessungen	3

Abb. 18 und 19 zeigen die Messwerte der Aufschlusslösungen des Standardreferenzmaterials NBS 2704, die mit der ICP-MS bestimmt wurden, als Funktion der zertifizierten Werte. Ein Bestimmtheitsmaß von 99,8 % ($R^2 = 0,9989$) bei einer Reststreuung von $\ll 1$ % zeigt die sehr gute Korrelation zwischen gemessenen und zertifizierten Werten.

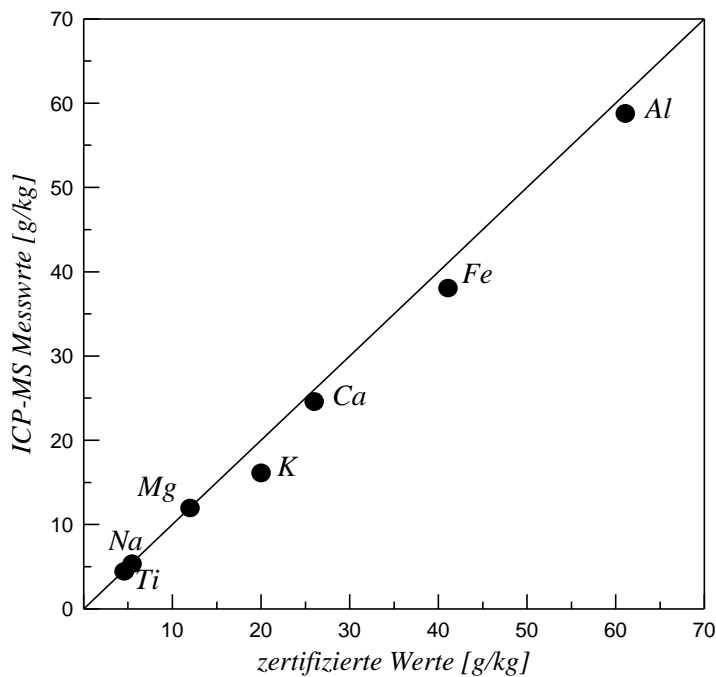


Abb. 18 Vergleich der Messwerte in g/kg der Hauptbestandteile von zert. Standardreferenzmaterial NBS 2704 Buffalo River Sediment, gemessen mit der ICP-MS

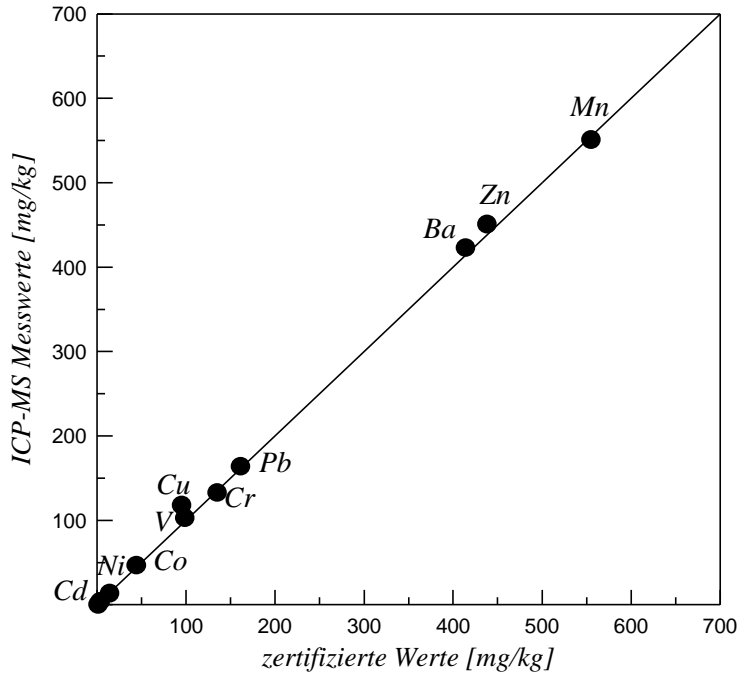


Abb. 19 Vergleich der Messwerte in mg/kg der Nebenbestandteile von zert. Standardreferenzmaterial NBS 2704 Buffalo River Sediment, gemessen mit der ICP-MS

Abb. 20 zeigt anhand eines weiteren Vergleiches die Korrelation zwischen ICP-MS-Messwerten und zertifizierten Standardreferenzmaterials BCR 142. Auch hier konnte mit einem Bestimmtheitsmaß von 99,2 % ($R^2 = 0,9996$) und einer Reststreuung von $< 0,1$ % die sehr gute Korrelation der Werte gezeigt werden.

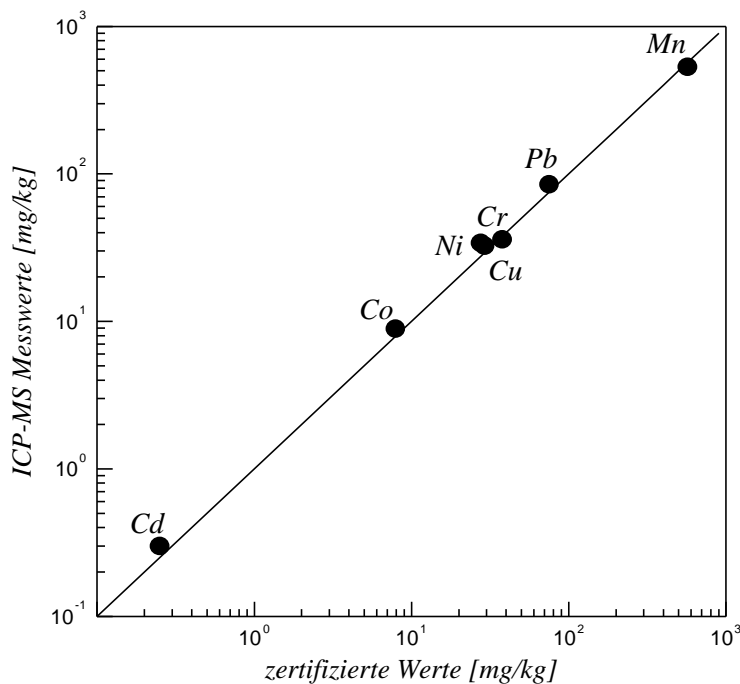


Abb. 20 Vergleich der Messwerte in mg/kg von zert. Standardreferenzmaterial BCR 142 Light Sandy Soil, gemessen mit der ICP-MS

Da keine von Null signifikante Abweichung ($\alpha = 1\%$) des Achsenabschnitts ermittelt werden konnte, kann von der Richtigkeit des Analyseverfahrens ausgegangen werden.

6.2.2 Untersuchung von Sandsteinen

Einen weiteren Ansatz zur Validierung der ICP-MS-Messung bietet der Vergleich mit einer alternativen Messmethode. Hierfür eignet sich besonders die RFA als Multielementmethode. Abb. 21 zeigt den Vergleich der Methoden. Während bei der ICP-MS die aufgeschlossenen Analytlösungen gemessen werden, erfordert die RFA das Pressen von Pellets.

Die logarithmische Darstellung zeigt die sehr gute Übereinstimmung der Werte für den gesamten Konzentrationsbereich. Abweichungen aufgrund der unterschiedlichen eingesetzten Probenmengen, die gerade bei stark inhomogenen Proben zu systematischen Fehlern führen können, wurden nicht festgestellt. Die Abb. 21 bis 24 zeigen graphisch den Vergleich der Methoden. Tab. 11 gibt einen Überblick über die statistischen Kenngrößen der Auswertung.

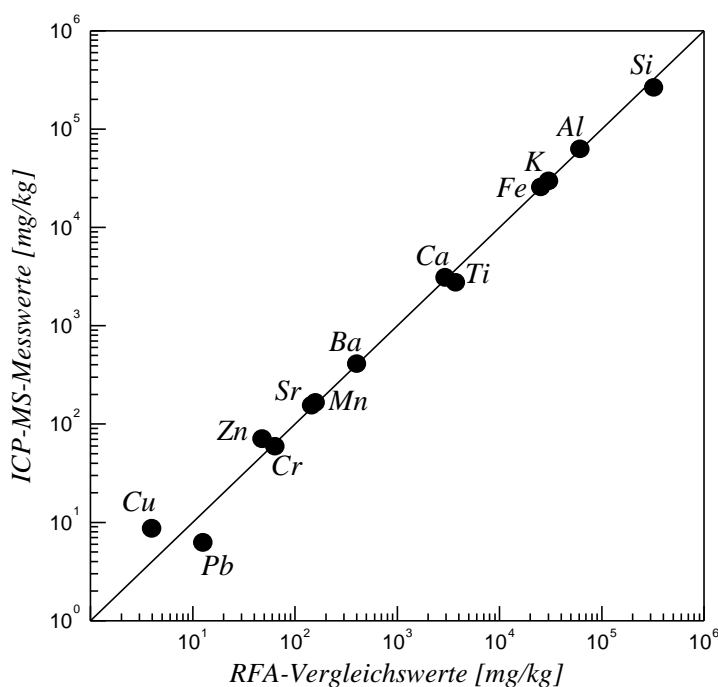


Abb. 21 Sander-Schilf-Sandstein, Vergleich ICP-MS- / RFA-Messdaten

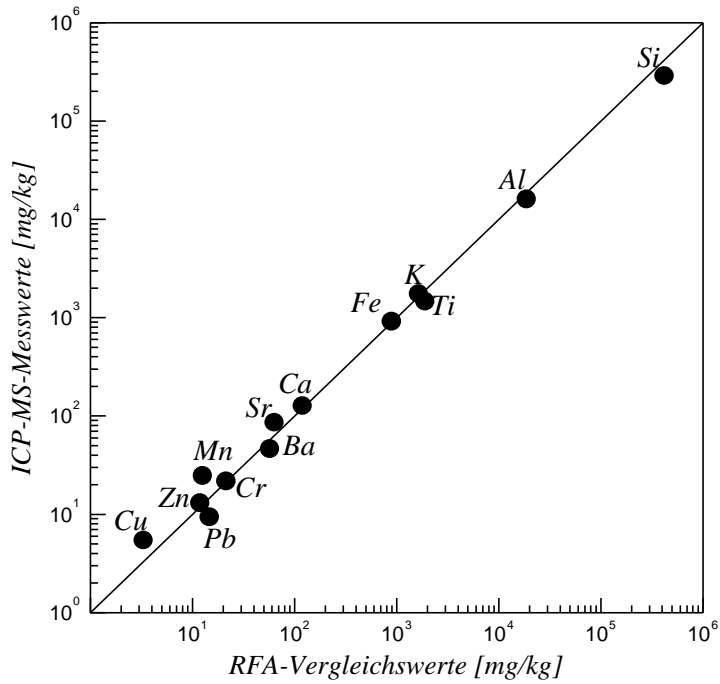


Abb. 22 Obernkirchner Sandstein, Vergleich ICP-MS- / RFA-Messdaten

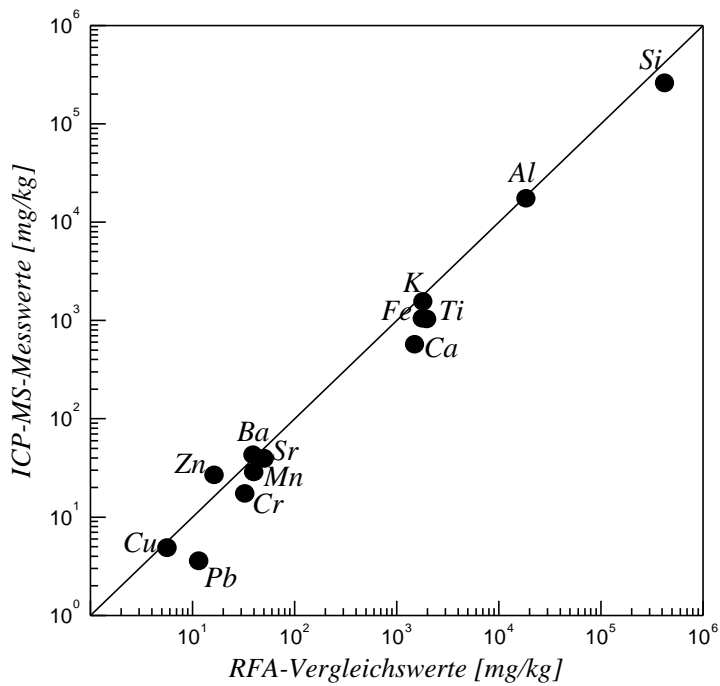


Abb. 23 Gotland Sandstein, Vergleich ICP-MS- / RFA-Messdaten

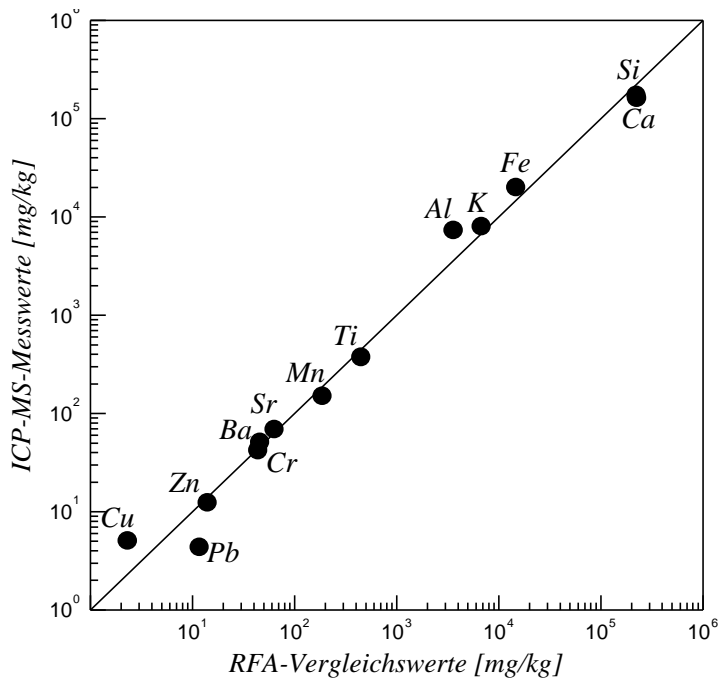


Abb. 24 Regensburger Grünsandstein, Vergleich ICP-MS- / RFA-Messdaten

Tab. 11 Statistische Kenngrößen des Vergleiches zwischen RFA und ICP-MS

Probenbezeichnung	R ²	Bestimmtheitsmaß	Reststreuung
Sander-Schilf-Sandstein	0,9987	99,8 %	0,26 %
Obernkirchner-Sandstein	0,9999	99,9 %	0,01 %
Gotland-Sandstein	0,9997	99,9 %	0,06 %
Regensburger-Grün-Sandstein	0,9979	99,6 %	0,40 %

Es zeigt sich erwartungsgemäß eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Messmethoden. Die erhaltenen Elementgehalte der vier Sandsteine konnten für die folgende Untersuchungen mit LASER-ICP-MS als Standardwerte verwendet werden.

6.2.3 Untersuchung der Komponenten zur Herstellung künstlicher schwarzer Schichten

Zur Quantifizierung von schwarzen Schichten auf Werksteinproben werden entsprechende Standards benötigt. Da Standards mit den gewünschten Matrices nicht zur Verfügung standen, wurden künstliche Mischungen von Einzelkomponenten mit bekannter Elementzusammensetzung hergestellt und anschließend zu Pellets gepresst.

Die Zusammensetzung der Pellets sollte ein möglichst vielseitiges Elementspektrum aufweisen und einen großen Konzentrationsbereich abdecken.

Die Elementgehalte dieser Einzelkomponenten zum Ansetzen der künstlichen Mischungen wurden durch Aufschlüsse und Messungen mit den analytischen Methoden ICP-MS, ICP-OES und AAS sowie für Kohlenstoff mit Hilfe einer Verbrennungsanalyse bestimmt. Sofern zertifizierte Werte vorlagen, wurden diese übernommen (hier mit * gekennzeichnet). Tab. 12 zeigt die elementaranalytische Zusammensetzung der Einzelkomponenten:

Tab. 12 Elementaranalytische Zusammensetzung der Substanzen zum Ansetzen von künstlichen schwarzen Schichten

Element	Gips [mg/kg]	Lehm [mg/kg]	Russ [mg/kg]	Aktivkoks [mg/kg]	NBS 1632a [mg/kg]	NBS 1633a [mg/kg]
Al	1068	58754	2960	1525	22007	72298
As	1	92	322	1	14	105
Ba	44	417	256	213	110	1150
C	4850	20900	26350	894350	613100	30150
Ca	121107	68827	8675	22199	2300 *	11100 *
Ce	2	113	2	1	24	44
Co	3	39	82	1	5	38
Cr	5	77	227	10	34 *	196 *
Cu	24	100	373	3	17 *	118 *
Fe	7761	70470	347286	10114	11100 *	94000 *
La	1	53	2	1	11	20
Mg	4563	11463	900	5758	1094	4450 *
Mn	16	3709	9942	342	28 *	1283
Na	208	2662	582	1199	840 *	1700 *
Ni	45	133	228	53	19 *	127 *
Pb	14	69	989	2	12 *	72 *
Sr	992	134	46	305	82	830 *
Ti	90	3880	245	113	1551	7969
V	111	254	145	194	44 *	451
Y	1	37	1	1	9	33
Zn	167	250	931	2	28 *	220 *
Zr	3	104	3	4	36	173

* zertifizierter Wert

Gips und Lehm dienten hierbei hauptsächlich als Bindemittel.

Aus der Elementaranalyse und aus der prozentualen Zusammensetzung der Mischungen ergeben sich rechnerisch die in Tab. 13 dargestellten Elementgehalte für die Pellets.

Tab. 13 Elementgehalte der Mischungen bzw. der Pellets

Element	GK1	GK4	LF	LK	GLR	GLK	GLRK1	GLRK2
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
Al	13160	19807	73022	32512	17334	29667	22966	23294
As	5	7	137	26	185	34	105	88
Ba	76	94	1082	159	230	171	192	177
C	314375	486672	28676	493077	19614	218200	170183	252354
Ca	114871	49943	18704	14040	76891	96766	75302	60845
Ce	13	19	54	42	29	46	35	33
Co	4	4	38	12	56	15	34	29
Cr	20	28	178	43	139	39	87	78
Cu	20	18	115	34	224	47	130	110
Fe	9460	10406	90353	23127	194699	29520	108174	91588
La	6	9	25	19	14	21	16	15
Mg	2496	1687	5597	3166	4213	5395	4274	3672
Mn	21	25	1655	768	5930	1224	3380	2800
Na	529	709	1849	1209	999	1231	1067	1027
Ni	32	25	128	42	165	65	108	92
Pb	13	12	72	24	520	31	268	225
Sr	541	276	725	96	313	412	322	274
Ti	854	1282	7336	2059	1093	1850	1445	1474
V	77	58	420	86	174	135	143	125
Y	5	7	34	15	10	15	12	11
Zn	96	57	225	73	595	147	351	295
Zr	20	29	162	50	28	47	36	36

Mit Hilfe dieser Pellets als Kalibrierstandards konnten anschließend quantitative Untersuchungen von schwarzen Schichten auf Werksteinen mit der LASER-ICP-MS in verschiedenen Konzentrationsbereichen durchgeführt werden.

6.2.4 Untersuchung der Bleiglasuren

Zur Untersuchung der Bleiisotopenverhältnisse und um Aussagen über die Profilierung der Proben zu erhalten, wurden oberflächennahe Schichten der Bleiglasuren mechanisch vom Keramikuntergrund abgetragen. Die Proben mit den Bezeichnungen L1 bis L6 wurden zunächst durch sauren Aufschluss gelöst und die Elementgehalte mit der ICP-MS bestimmt. Zur Kalibrierung diente eine Stammlösung mit folgenden Konzentrationen:

Tab. 14 Konzentration der Stammlösung

Elemente	Konzentration [mg/L]
Al, Fe	100
Ca, Cu, Mg, Na, Sb, Sn, Ti	10
B, Be, Co, Cr, Mn, Ni, V, Zn	0,1
Ba, Cd, Sr	

Zur Kalibrierung wurde eine 3-Punkt-Kalibrationsgerade verwendet, die einzelnen Standards ergaben sich aus Verdünnung der Stammlösung 1:20, 1:100, und 1:1000 sowie der Blindlösung. Als interne Standards wurde je 50 µg/L Rhodium (103 amu) für den mittleren und Rhenium (187 amu) für den höheren Massenbereich zugesetzt.

Die Verteilung der Bleiisotope wurde in einer separaten Untersuchung bestimmt. Es wurde eine Stammlösung von 400 mg/L Pb angesetzt, die zur 3-Punkt-Kalibrierung auf 1:100, 1:500 und 1:1000 verdünnt wurde und mit je 50 µg/L Re (187 amu) als internen Standard versetzt wurde. Die Analysen wurden mit den folgenden Messparametern durchgeführt:

Tab. 15 ICP-MS-Parameter für die Untersuchung von Bleiglasuren

Messparameter	Einstellung
RF-Leistung:	1200 W
Plasmagasfluss:	13 L/min.
Hilfsgasfluss:	1,3 L/min.
Zerstäubergasfluss:	1,3 L/min. (Meinhard-Zerstäuber)
Pumprate:	1 mL/min.
Sampling-Abstand	12 mm
Messzeit/Isotop	40 ms
Replicate time:	800 ms
Wiederholungsmessungen	3

Die Elementgehalte der Proben L1 bis L6 sind Tab. 16 zusammengestellt:

Tab. 16 Elementgehalte der Proben L1 bis L6

Element	L1 [mg/kg]	L2 [mg/kg]	L3 [mg/kg]	L4 [mg/kg]	L5 [mg/kg]	L6 [mg/kg]
Al	19861	26423	24364	26050	31502	20621
Ba	5	4	2	2	30	3
Ca	5631	4504	4987	3892	6672	4385
Cd	1	1	2	1	1	2
Co	3	4	22	5	6	11
Cr	35	28	46	28	26	24
Cu	1150	1093	2153	372	297	296
Fe	9547	18197	9781	13450	22569	12865
Mg	1801	2789	1865	4952	5637	7917
Mn	96	120	444	132	162	242
Na	1277	1738	1380	1874	1800	817
Ni	13	19	281	13	32	139
Pb	61707	58838	60554	62901	46532	70963
Sb	457	476	384	844	452	339
Sn	4202	2883	492	1608	1882	644
Sr	52	47	58	55	50	39
Ti	1991	3398	1823	3199	3431	2642
V	8	7	10	13	9	8
Zn	36	50	173	72	69	70

Der Bleigehalt der Proben ist sehr hoch und liegt im Mittel ca. 6 Gew.%. Die aus der separaten Bleimessung erhaltene prozentuale Isotopenverteilung der sechs Proben wird in Abb. 25 gezeigt. Das Verhältnis der Isotope $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ist an der 2. Y-Achse abzulesen.

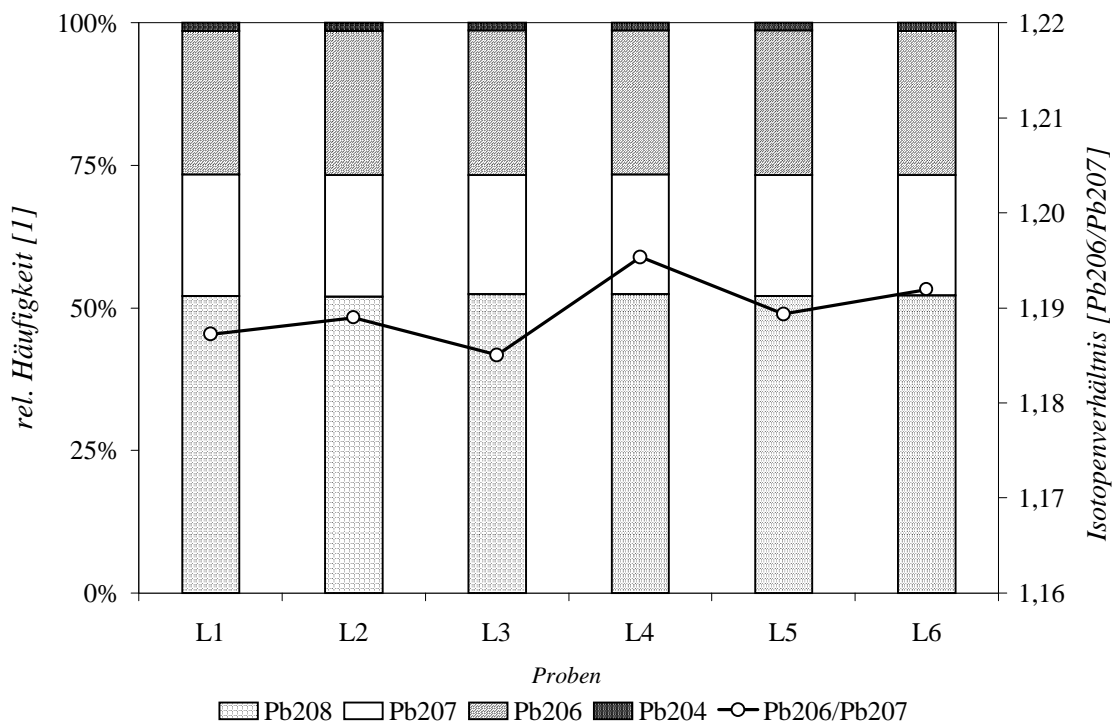


Abb. 25 Bleisotopenverteilung (1. Y-Achse) und Isotopenverhältnis $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (2. Y-Achse) der Proben L1 bis L6

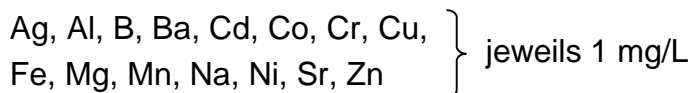
Der aus den sechs Einzelmessungen berechnete Mittelwert für das Isotopenverhältnis $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ beträgt 1,190 und konnte mit einer Präzision von 0,0036 bestimmt werden.

6.2.5 Untersuchung von Kunstmarmor

Die beiden vorliegenden Kunstmarmorproben wurden nur zum Teil nasschemisch untersucht. Von der Probe KHH 6 lag für Untersuchungen dieser Arbeit nicht genügend Probenmaterial vor, so dass hier auf nasschemische Untersuchungen verzichtet und das vorhandene Probenmaterial für die LASER-ICP-MS und X-Ray-Camera-Untersuchungen verwendet wurde.

Die aus drei Farbbereichen bestehende Probe KHH 16 wurde nasschemisch untersucht. Es wurde hierbei versucht, die Farbbereiche durch Abtrag mit einem Skalpell zu trennen. Die sauer aufgeschlossenen Proben wurden mit der ICP-MS vermessen. Die so erhaltenen Ergebnisse sollten als Richtwerte für nachfolgende Messungen mit der LASER-ICP-MS und der X-Ray-Camera dienen. So konnten hier direkt elementspezifische Messreihen durchgeführt werden.

Zwischen den bei der Probe KHH 16 etwa zu gleichen Teilen vorliegenden blauen und grünen Bereichen lag ein schmaler roter Bereich, der schwer zu separieren war. Für die Kalibrierung wurde eine Stammlösung mit folgenden Konzentrationen angesetzt:



Zur Kalibrierung wurde eine 5-Punkt-Kalibrationsgerade verwendet. Die einzelnen Standards ergaben sich aus Verdünnung der Stammlösung 1:5, 1:10, 1:20, 1:100 und 1:1000 sowie der Blindlösung. Als interne Standards enthielten die 5 Standards je 50 µg/L Rhodium (103 amu) für den mittleren und Rhenium (187 amu) für den höheren Massenbereich.

Tab. 17 Elementgehalte der Probe KHH16 in den drei Farbbereichen

Element	KHH 16 (blau) [mg/kg]	KHH 16 (grün) [mg/kg]	KHH 16 (rot) [mg/kg]
Al	585	2986	3464
Ba	2	< 1	< 1
Co	18	21	10
Cr	826	1275	8890
Cu	34357	7813	5838
Fe	16	9	22
Mg	1415	1507	1899
Mn	1526	453	2948
Na	227	276	1391
Ni	< 1	< 1	< 1
Pb	425	96	85
Sr	633	760	460
Zn	137	136	329

Auffällig ist hierbei der signifikant höhere Kupferwert im blauen Bereich der Probe. Der grüne Bereich zeigt für Kupfer einen deutlich niedrigeren Wert, aber im Gegensatz zum blauen Bereich leicht erhöhte Chrom- und Aluminiumkonzentrationen. Der rote Bereich zeichnet sich ebenfalls durch höhere Chrom- und Aluminiumkonzentrationen und einen höheren Mangangehalt aus. Hier war die Separation von den anderen Farbbereichen schwieriger, da nur geringe Mengen roter Pigmente vorlagen. Es könnten also hier Überlagerungen aufgetreten sein.

6.3 LASER-ICP-MS-Untersuchungen

Die LASER-ICP-MS bietet die Möglichkeit, Feststoffproben auf ihre Elementgehalte bzw. Elementverhältnisse zu untersuchen. Hierbei ist die Beschaffenheit der Probe und die Verfügbarkeit geeigneter Standards für die anschließende analytische Beurteilung entscheidend. Je nach Fragestellung kann eine schnelle qualitative oder halbquantitative Aussage schon ausreichen. Um solche Aussagen für die sehr unterschiedlichen Probenmaterialien erhalten zu können, sind umfangreiche Voruntersuchungen im Hinblick auf die Messparameter notwendig. Hierbei sind die Laserenergien, Transportgasflüsse, Laserfokus, die Beschussart und die eingestellten Messparameter wie Messzeit pro Isotop oder Dauer des Messprogramms von entscheidender Bedeutung. Um die bestmögliche Abstimmung auf das Probenmaterial zu erreichen, musste für alle verwendeten Materialien eine spezifische Optimierung erfolgen und den Messungen vorangestellt werden. Die theoretischen Grundlagen dieser Optimierung wurden in Kapitel 4 beschrieben.

Anhand ausgewählter Elementgruppen können anschließend Referenz- und optimierte Lasermessungen verglichen werden.

Eine Problematik, welche alle verwendeten Probenmaterialien gleichermaßen betrifft, ist die durch Laserbeschuss bedingte Ablagerung von Partikeln im Messsystem. Dies kann zu Memoryeffekten führen und daher die Präzision und Richtigkeit der Messergebnisse beeinflussen. Zusätzlich verursacht der Partikeleintrag kürzere Wartungsintervalle und damit verbunden wesentlich höhere Betriebskosten. Zur Vermeidung dieser Ablagerungen wurden vor Beginn der eigentlichen Messungen Untersuchungen mit verschiedenen Filtern vorgenommen.

6.3.1 Voruntersuchungen zwecks Vermeidung von Partikelablagerungen im Messsystem

Bei der direkten Feststoffanalyse mit der LASER-ICP-MS sind Partikelablagerungen im Messsystem möglich. Während der Laserablation von mineralhaltigem Material werden abhängig von der Festigkeit und Zusammensetzung des Gesteinsgefüges Partikel abgetragen. Diese können sich im System ablagern. Die Ablagerungen führen zu Blindwerten und Memoryeffekten bei den Messungen. Kritische Stellen hierfür sind Schläuche, die Konen sowie das Quadrupolmassenspektrometer. Um diese empfindlichen Teile des Messsystems zu schonen, und um eine sehr kostenintensive und zeitaufwendige Reinigung des Quadrupolmassenspektrometers zu vermeiden, ist vor Beginn der Messungen eine Abschätzung der Möglichkeit solcher Partikelablagerungen im Messsystem notwendig. Mit dieser Frage hatte sich bereits KRAUSE (1993) beschäftigt, die als Filtermaterial Glaswolle geprüft hatte.

Es erschien sinnvoll, diesem Ergebnis die Überprüfung weiterer Filtermaterialien anzufügen.

Um Ablagerungen zu vermeiden und den direkten Einfluss auf die Messwerte beurteilen zu können, wurden Untersuchungen mit Filtermaterialien an unterschiedlichen Positionen im Messsystem durchgeführt. Aufgrund des vorgegebenen Messaufbaus standen folgende Positionen für den Einsatz der unterschiedlichen Filter zur Verfügung:

- Membranfilter vor Eintritt in das ICP-MS,
- verschiedene Vorfiltermaterialien zwischen Probenzelle und Transport-schlauch.

Abb. 26 zeigt die Filteranordnung in dem Versuchsaufbau schematisch:

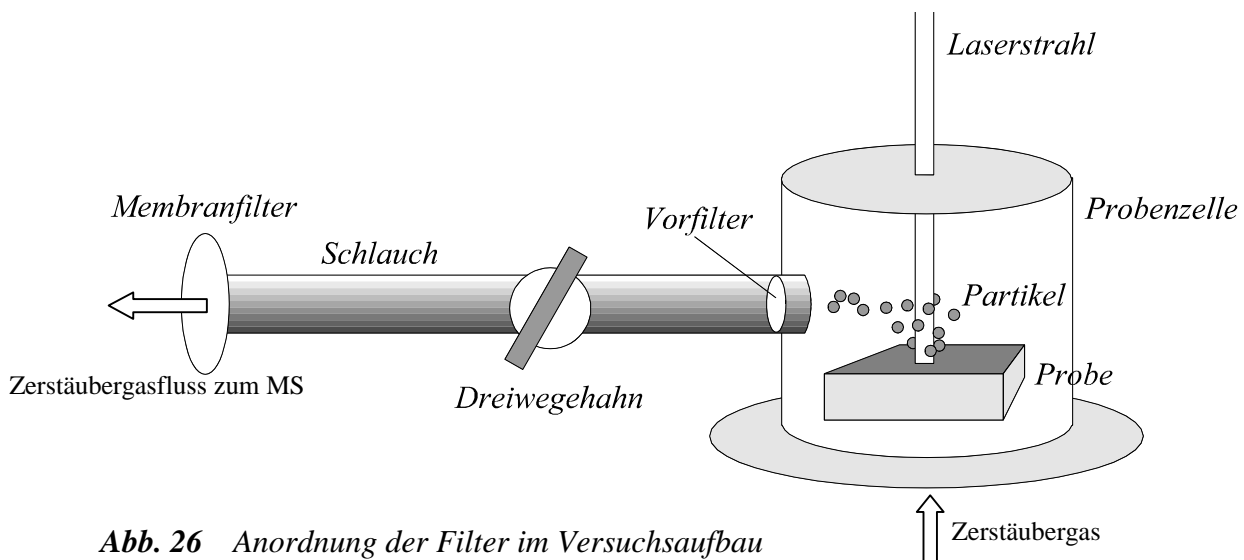


Abb. 26 Anordnung der Filter im Versuchsaufbau

An ein geeignetes Vorfilter sind folgende Anforderungen zu stellen:

- Es muss Partikel möglichst vollständig zurückhalten.
- Es darf den Ionendurchgang nicht behindern.
- Es muss mit Partikeln möglichst hoch beladbar sein, um eine lange Einsatzdauer zu erreichen.
- Der Filterwechsel muss unkompliziert sein.

Für den ersten Versuchsaufbau, in dem die Partikel vor Eintritt in das ICP-MS abgefangen und gewogen werden sollten, wurde zunächst zusätzlich zu dem Vorfilter an das Ende des Schlauches ein Membranfilter (SCHLEICHER & SCHÜLL 1,2 μm) gesetzt. Dies diente der Mengenabschätzung der durch das Vorfilter

durchgedrungenen Partikel bei verschiedenen Vorfiltermaterialien und stellt ein Kriterium für die Güte des Vorfiltermaterials dar. Nach jedem Probenbeschuss wurde die Gewichtszunahme des Membranfilters mit einer genauen Analysenwaage bestimmt. Als Ergebnis konnte die Filterbelegung in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Vorfiltermaterialien bestimmt werden. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tab. 19 zusammengestellt. Als Vorfilter wurden fünf verschiedene Materialien erprobt.

Um einen einfachen Filterwechsel während des Gerätebetriebes zu ermöglichen, wurden die Vorfilter zwischen dem Dreivegehahn und der Probenkammer positioniert. Diese Stelle ist leicht zugänglich und erlaubt einen schnellen Filterwechsel zwischen den Messungen.

Als Probematerial für diese Untersuchungen wurde ein roter Terakottastein gewählt. Die rote Farbe des Probenmaterials ermöglichte so auch eine visuelle Abschätzung der Ablagerung auf den Filtern. Die Messungen wurden mit den in Tab. 18 aufgeführten Parametern durchgeführt:

Tab. 18 Laserparameter zur Bestimmung von Partikelablagerungen

LASER-Parameter	Einstellung
Modus:	Q-Switch
Lampenenergie:	40 J (1 160 mJ/Puls)
Fokus:	12 mm unterhalb der Probe
Beschussart:	Punkt
Signalart:	kontinuierlich

Tab. 19 Belegung der Membranfilter nach Laserbeschuss bei verschiedenen Vorfiltern

Vorfilter	120 sec Belegung [μg]	300 sec Belegung [μg]	600 sec Belegung [μg]
Ohne	304	423	584
Quarzwolle	225	201	228
Grobes Nylongewebe	203	256	267
Feines Nylongewebe	286	293	370
Papiervlies	73	161	193
Feines Krepp-Papier	191	200	225

Die Filterbelegung des Membranfilters ohne Vorfilter zeigt deutlich, dass Partikel abgetragen werden und in das Messsystem gelangen. Je nach Probenart und Laserenergie werden unterschiedlich große Partikel abgetragen. Die Wahl des Vorfilters richtet sich nach der Durchlässigkeit und der Zeit, in der er sich zusetzt. Das beste Resultat zeigt hier das Papiervlies, welches die meisten Partikel zurückhält.

Für die folgenden Messungen wurde anstelle des Membranfilters das Massenspektrometer angekoppelt. Die Messparameter für das ICP-MS-System sind in Tab. 20 zusammengestellt.

Tab. 20 Parameter für das ICP-MS-System zur Untersuchung von Partikelablagerungen

Messparameter	Einstellung
RF-Leistung:	1200 W
Plasmagasfluss:	13 L/min
Hilfsgasfluss:	1,3 L/min
Zerstäubergasfluss:	0,8 – 1,3 L/min
Barrellinse	~ 3,61 V
Einzellinse E1 und E3	~ 17,3 V
Photon Stop Linse	~ -7,75 V
Platelinse	~ -7,47 V
Sampling-Abstand	12 mm
Messzeit/Isotop	50 ms
Wiederholungsmessungen	3 – 5

Es sollte überprüft werden, nach wie vielen Messungen bzw. nach welcher Beschusszeit ein Filterwechsel erfolgen muss. Diese Messungen wurden mit den gleichen Laserparametern wie bei den oben beschriebenen Messungen mit kontinuierlichem Laserbeschuss durchgeführt. Damit ist eine Beurteilung der Filter hinsichtlich des Partikelrückhaltevermögens und der Standzeit möglich. Mit Hilfe des Massenspektrometers ist nun weiterhin die Ionendurchlässigkeit zu überprüfen, und zwar massenabhängig. Zur Vereinfachung wurde hierfür das hinsichtlich des Partikelrückhaltevermögens wirksamste Vorfilter, das Papiervlies, im Vergleich zu Quarzwolle gewählt. Die Massenabhängigkeit des Ionendurchlassvermögens wurde anhand der Isotopen ^{43}Ca , ^{49}Ti , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{57}Fe und ^{90}Zr geprüft. Die Ergebnisse aus den Einzelmessungen sind für eine Messzeit von insgesamt 30 Minuten in den Abb. 27 bis 32 dargestellt.

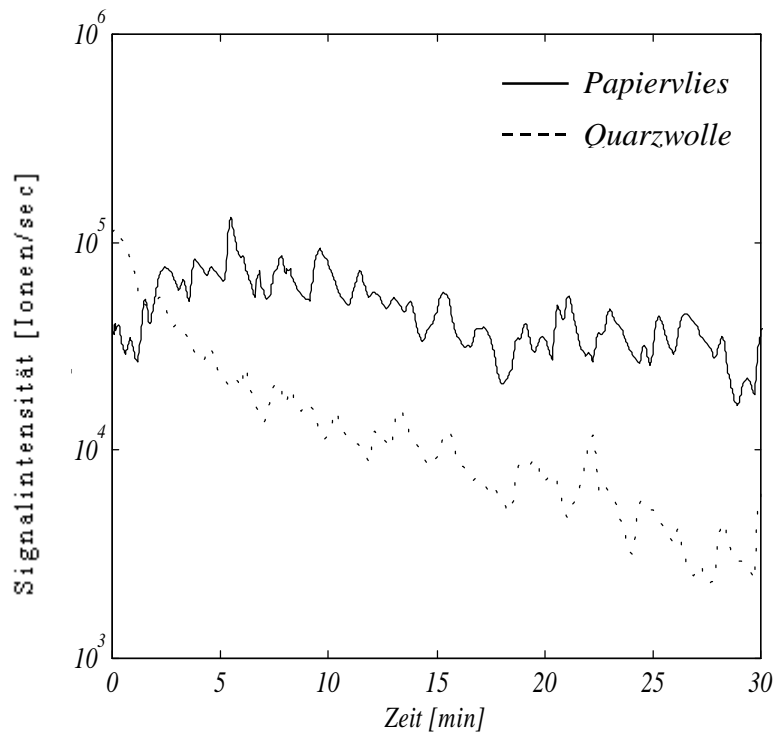


Abb. 27 Zeitlicher Verlauf der Filterbelegung bei kontinuierlichem Laserbeschuss am Beispiel von ^{43}Ca

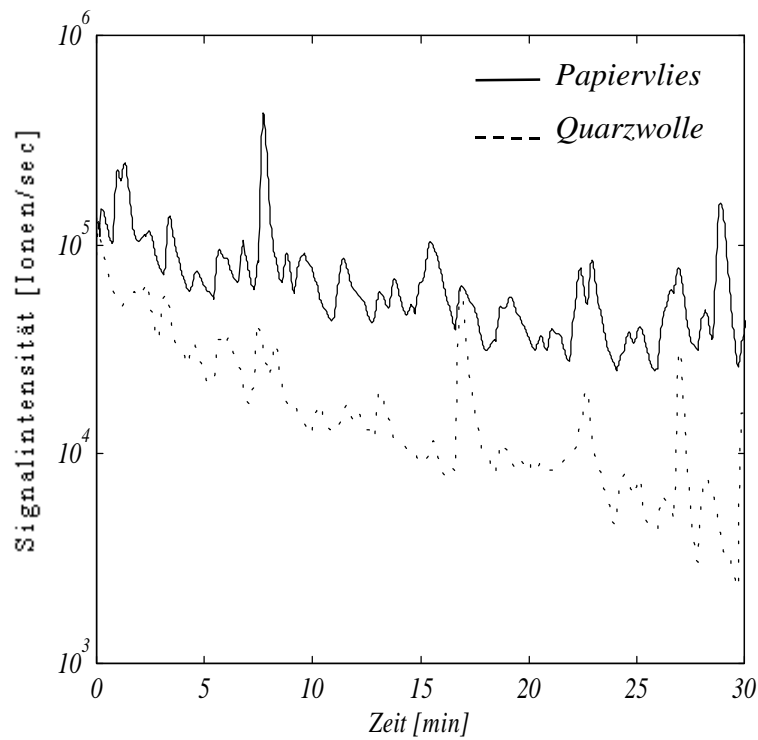


Abb. 28 Zeitlicher Verlauf der Filterbelegung bei kontinuierlichem Laserbeschuss am Beispiel von ^{52}Cr

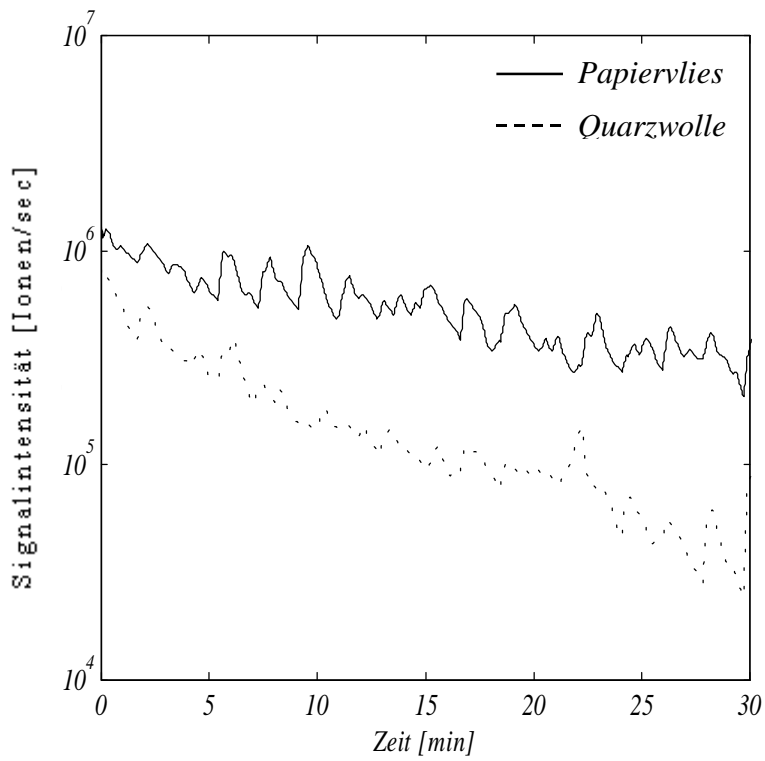


Abb. 29 Zeitlicher Verlauf der Filterbelegung bei kontinuierlichem Laserbeschuss am Beispiel von ^{57}Fe

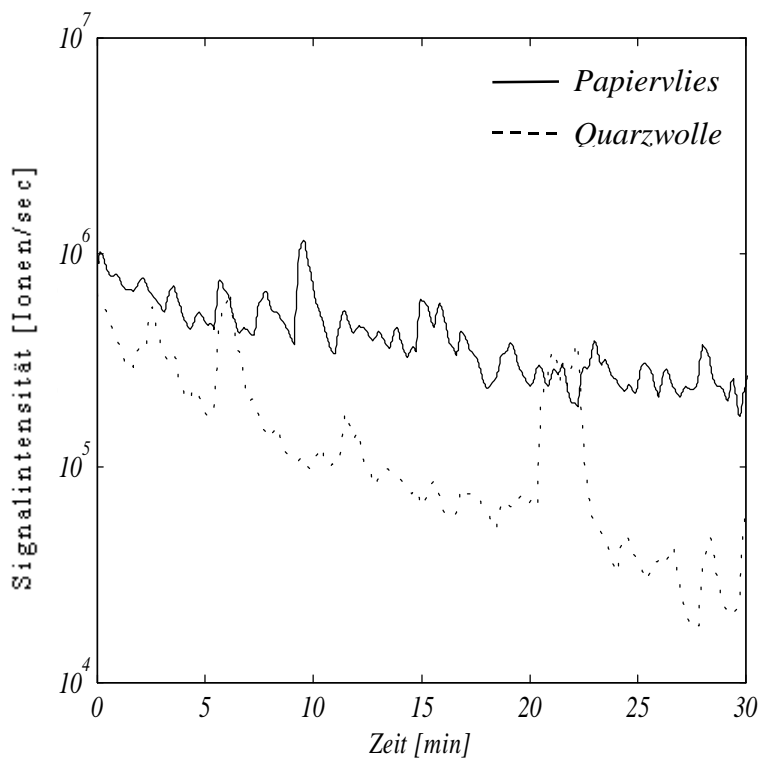


Abb. 30 Zeitlicher Verlauf der Filterbelegung bei kontinuierlichem Laserbeschuss am Beispiel von ^{55}Mn

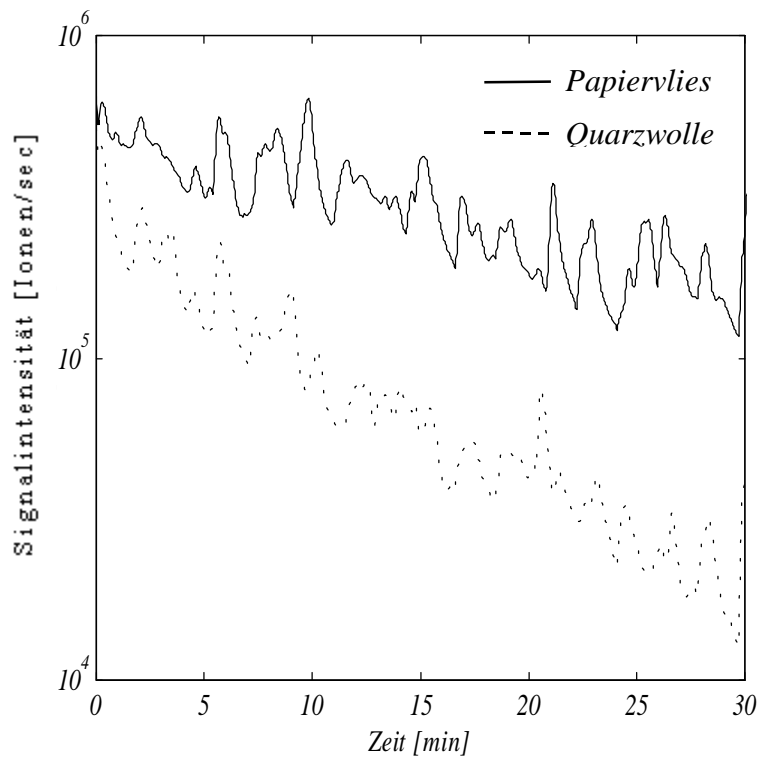


Abb. 31 Zeitlicher Verlauf der Filterbelegung bei kontinuierlichem Laserbeschuss am Beispiel von ^{49}Ti

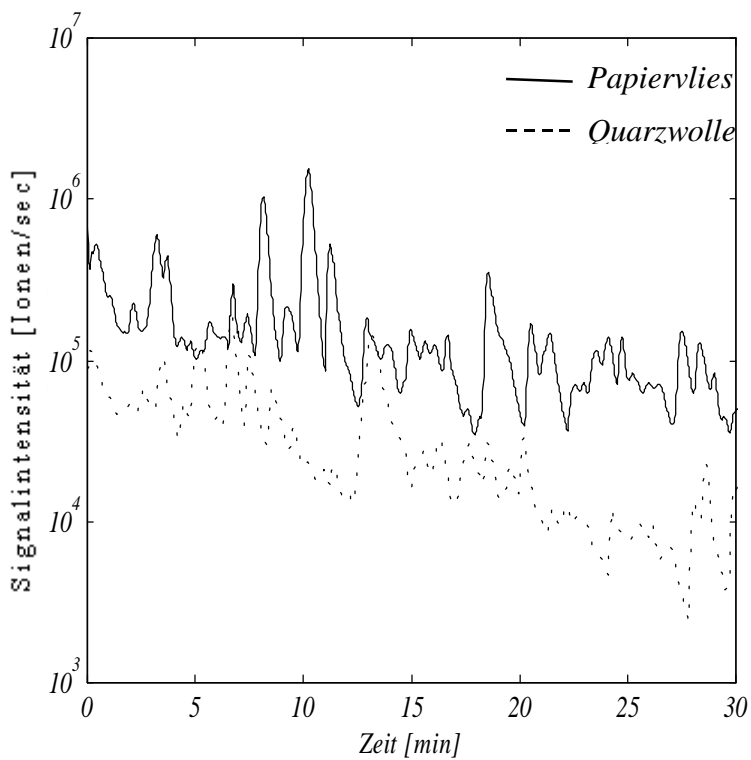


Abb. 32 Zeitlicher Verlauf der Filterbelegung bei kontinuierlichem Laserbeschuss am Beispiel von ^{90}Zr

Es zeigt sich bei allen gemessenen Elementen ein kontinuierlicher Intensitätsverlust bei der Quarzwolle als Vorfilter. Papiervlies hingegen weist ein stabileres Signal auf. Aber auch hier sind Intensitätsverluste zu erkennen. Der Filter sollte nach spätestens 5 Minuten Messzeit ausgetauscht werden. Die auftretenden Schwankungen sind auf die Verstellung vom Fokus, bedingt durch den Probenabtrag auf der Probenoberfläche, und auf die Einstellung eines neuen Messpunktes nach jeder Einzelmessung von ca. 3 Minuten zurückzuführen. Die Abweichungen der einzelnen Elemente untereinander kommen durch Inhomogenität des Probenmaterials zustande.

Mit steigender Blitzlichtlampenenergie des Lasers steigt die Zahl der aus dem Probenmaterial freigesetzten Ionen, aber auch die Zahl und die Größe der Partikel. Eine messtechnische Überprüfung dieses Sachverhaltes kann daher mit Rücksicht auf das Massenspektrometer nur behutsam durchgeführt werden. Um eine Aussage zu erhalten, mussten auch Messungen ohne Vorfilter durchgeführt werden. Da aber Versuche ohne Vorfilter zu Partikelablagerungen im Messsystem führen können, musste ein Probenmaterial mit geringer Partikelemission bei der Messung gewählt werden. Hier bot sich der Sander-Schilf-Sandstein an, der zusätzlich über ein breites Elementspektrum verfügt.

Jede Einzelmessung wurde an einer neuen Stelle auf der Probenoberfläche durchgeführt. Pro Energieeinstellung wurden fünf Punkte gemessen und die Standardabweichungen berechnet. Tab. 21 zeigt die Geräteeinstellung für die folgenden Untersuchungen. Die mit und ohne Vorfilter gemessenen Intensitäten bei steigender Blitzlampenenergie für die sechs gemessenen Elemente sind in den Abb. 33 bis 38 zusammengestellt.

Tab. 21 Messparameter für Untersuchungen mit Vorfiltern

	Messparameter	Einstellung
ICP	RF-Leistung:	1200 W
	Plasmagas:	13 L/min
	Hilfsgas:	1,3 L/min
	Zerstäubergas:	1,52 L/min
MS	Points/Peak:	1
	Dwell time:	50 ms
	Replicate time:	1000 ms
	Read-Delay:	60 sec
LASER	Modus:	Q-Switch
	Blitzlampenenergie:	variabel
	Fokus:	12 mm unterhalb der Probe
	Beschussart:	Punkt
	Signalart:	kontinuierlich

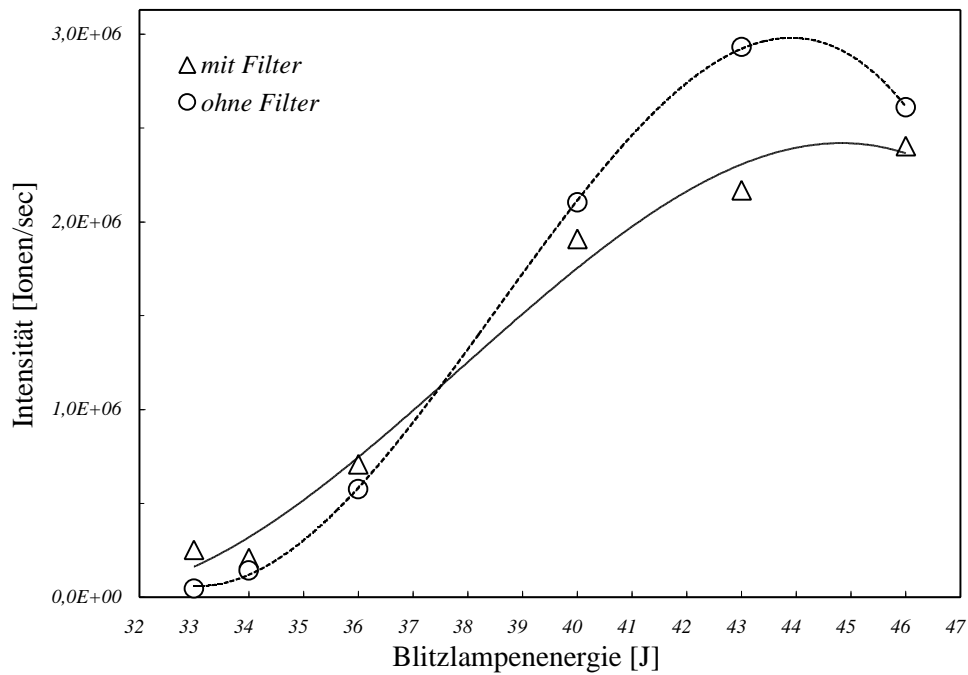


Abb. 33 Einfluss eines Vorfilters auf die Signalintensität bei steigender Blitzlampenenergie am Beispiel von ^{27}Al

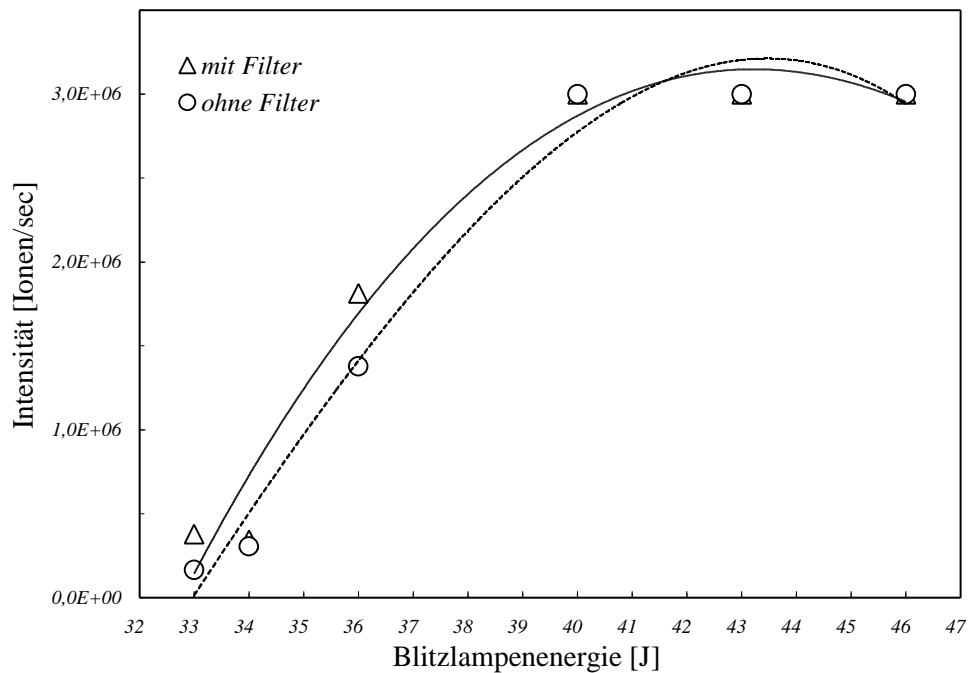


Abb. 34 Einfluss eines Vorfilters auf die Signalintensität bei steigender Blitzlampenenergie am Beispiel von ^{30}Si

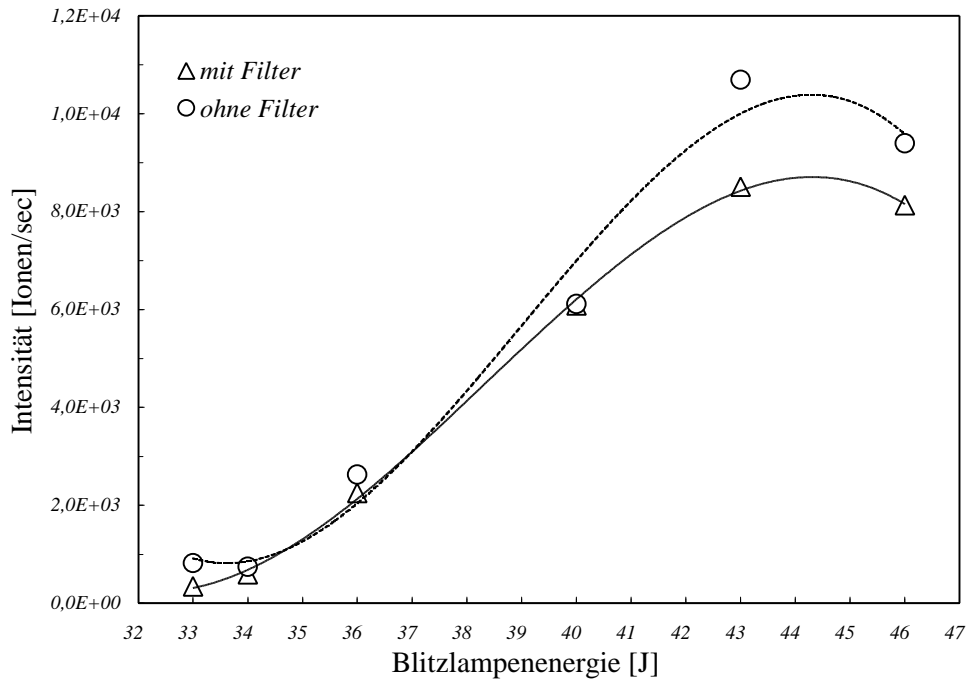


Abb. 35 Einfluss eines Vorfilters auf die Signalintensität bei steigender Blitzlampenenergie am Beispiel von ^{43}Ca

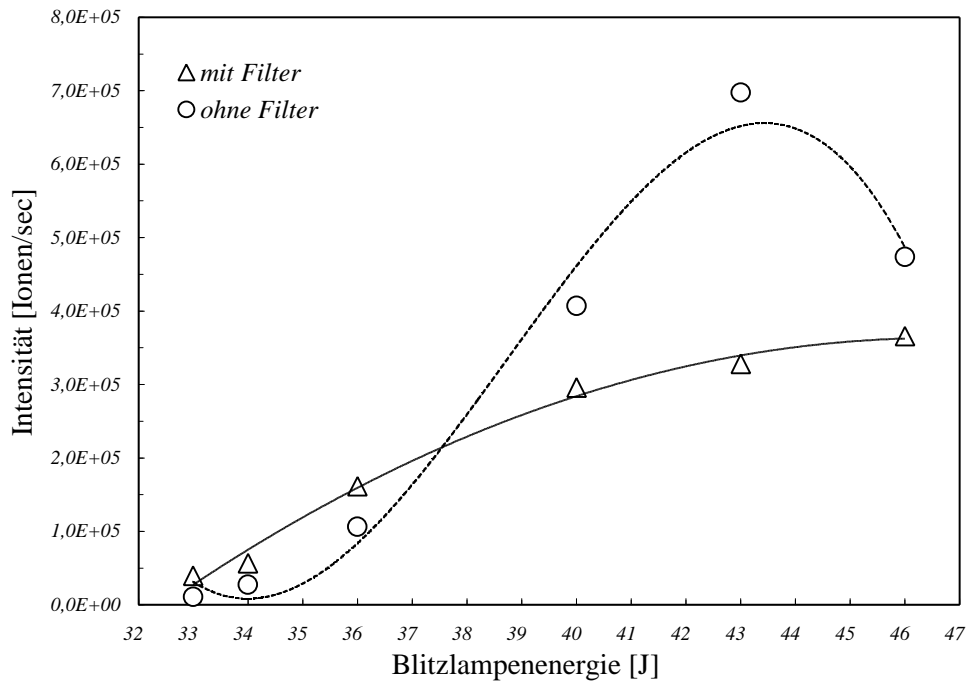


Abb. 36 Einfluss eines Vorfilters auf die Signalintensität bei steigender Blitzlampenenergie am Beispiel von ^{55}Mn

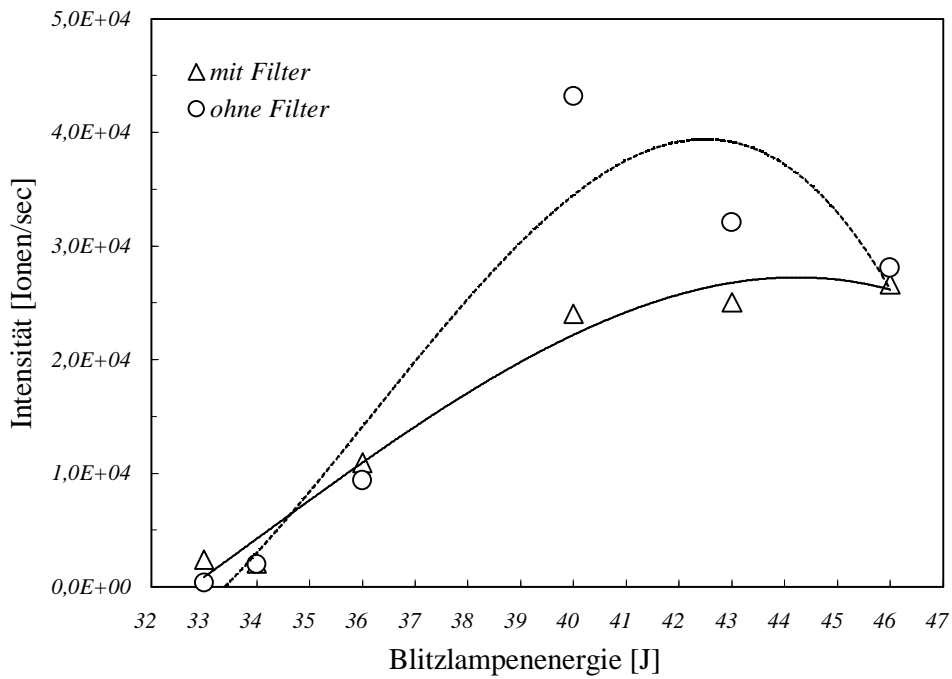


Abb. 37 Einfluss eines Vorfilters auf die Signalintensität bei steigender Blitzlampenenergie am Beispiel von ^{89}Y

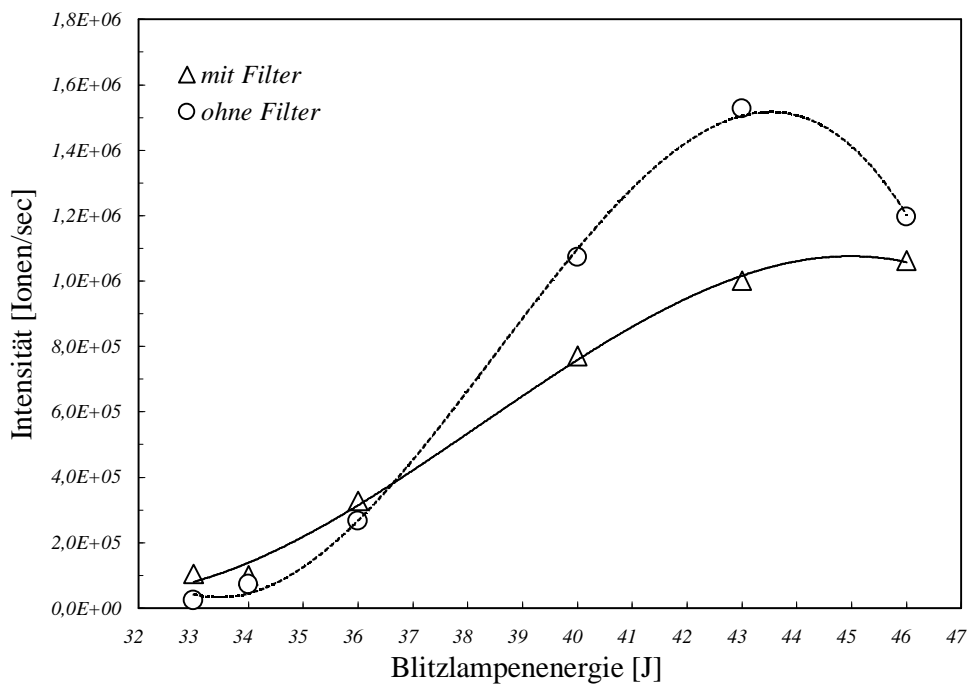


Abb. 38 Einfluss eines Vorfilters auf die Signalintensität bei steigender Blitzlampenenergie am Beispiel von ^{57}Fe

Aus den Abbildungen geht deutlich hervor, dass mit steigender Blitzlampenenergie größere Partikel abgetragen werden, die größtenteils vom Vorfilter abgefangen werden. Die Partikel, die in das Messsystem gelangen, sind kleiner und die Anzahl ist geringer. Das Mess-Signal wird somit auch kleiner. Durch das Abfangen von größeren Partikeln kann eine Fraktionierung einiger Elemente erfolgen. Aus den oben gezeigten Beispielen ist zu erkennen, dass ab einer Blitzlampenenergie von ca. 36 J Partikel abgetragen werden, die teilweise im Vorfilter zurückgehalten werden. Nur das Siliciumsignal wird weniger gedämpft, woraus sich folgern lässt, dass die Partikel kleiner sind und durch den Vorfilter durchgelassen werden.

6.3.2 Optimierung der Lasermessungen

Um aussagefähige Ergebnisse bei der Verwendung des LASER-Systems zur Analyse von mineralhaltigen Proben zu erhalten, war es notwendig, vor Beginn der Messungen die Betriebsparameter auf die Fragestellung und das Probenmaterial genau abzustimmen. Die Optimierung umfasste folgende Parameter:

- u** Beschussart der Probe (Punkt- Linien- oder Flächenbeschuss)
- v** Transportgasfluss
- w** Signalaufnahme (kontinuierlich oder transient)
- x** Laserenergie
- y** Fokus

Die theoretischen Grundlagen der Optimierung sind in Kapitel 4 beschrieben. Nachfolgend werden die Ergebnisse einer Optimierung anhand ausgewählter Beispiele veranschaulicht. Einige Parameter der Optimierung konnten probenübergreifend verwendet werden.

In allen nachfolgenden Messungen werden die optimierten Messparameter für die jeweilige Probe tabellarisch aufgeführt.

Beschussart der Probe

Bei dem eingesetzten LASER-System (LASER-Sampler 320, Perkin Elmer) konnte zwischen drei Beschussarten gewählt werden: Punkt-, Linien- und Flächenbeschuss. Bei kontinuierlichem Punktbeschuss werden im zeitlichen Verlauf einzelne Probenschichten in die Tiefe abgetragen. Mit dieser Beschussart können daher Tiefenprofile der Probe erstellt werden. Im Gegensatz dazu werden bei Linien- und Flächenbeschuss nur geringe Probentiefen erreicht und über eine größere Fläche die Messwerte gemittelt. Die Optimierung dieses Parameters richtet sich daher nach Probenbeschaffenheit und Fragestellung.

Im Falle des Sander-Schilf-Sandsteins wurde als Einstellung der Linienbeschuss gewählt. Dies bot sich an, da die Probe makroskopisch homogen war und im Vergleich zum Punkt- und Flächenbeschuss geringere Standardabweichungen erhalten wurden. Höhere Schwankungen der einzelnen Messungen beim Punktbeschuss lassen sich einerseits durch die starke lokale Erhitzung und die daraus folgende thermische Fraktionierung der Analyten erklären. Zusätzlich ändert sich beim Punktabtrag kontinuierlich die Lage des Fokus.

Eine Unterscheidung zwischen Linien- und Flächenbeschuss erfolgt aufgrund der Anzahl der Messpunkte auf der Probe. Die Wahl der Beschussart erfolgt nach der Länge des Messprogramms und beeinflusst maßgeblich die Messzeit.

Transportgasfluss

Der Transportgasfluss kann als unabhängiger Parameter am Gerät eingestellt werden. Um die Einstellung am Gasdurchflussmesser zu normieren, wurden die verschiedenen Einstellungen am Gerät mit einem unabhängigen Massendurchflussmesser geprüft. Die hieraus in L/min umgerechneten Werte sind in Abb. 39 graphisch dargestellt.

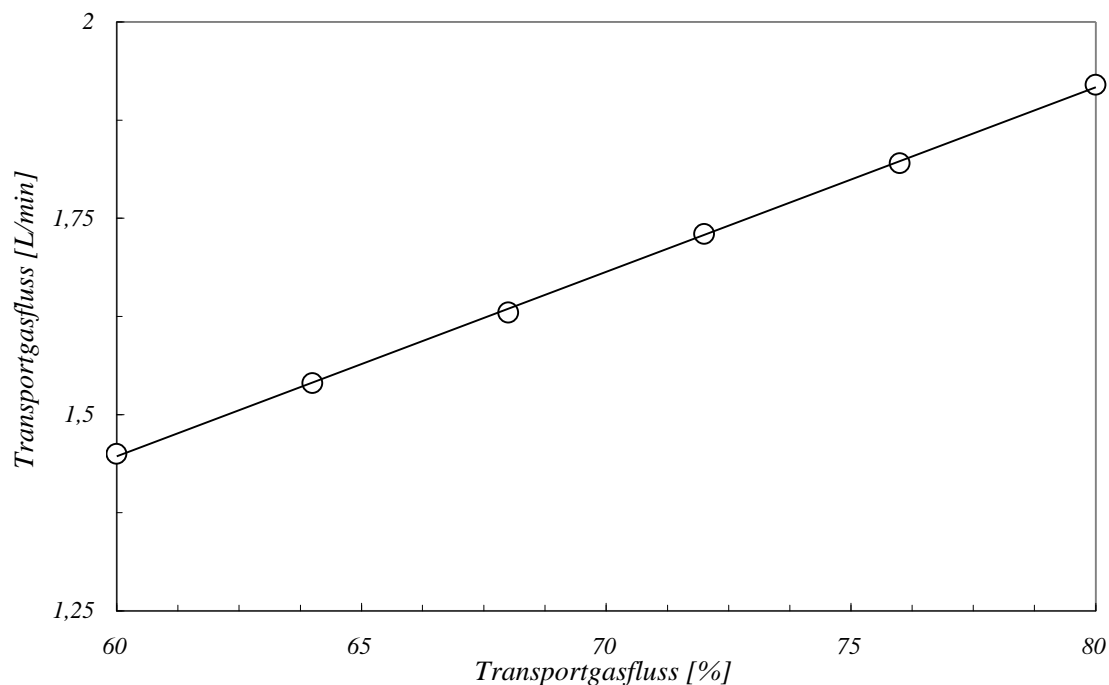


Abb. 39 Graphische Darstellung der Geräteeinstellung und der daraus resultierenden Gasflüsse

Der optimale Transportgasfluss liegt bei der maximalen Intensität. Um diesen zu ermitteln, wurde ein Sander-Schilf-Sandstein bei steigenden Transportgasflüssen gemessen. Hierfür wurden folgende Messparameter gewählt:

Tab. 22 Messparameter für die Optimierung des Transportgasflusses

	Messparameter	Einstellung
ICP	RF-Leistung:	1200 W
	Plasmagas:	13 L/min
	Hilfsgas:	1,2 L/min
	Transportgas:	variabel
LASER	Modus:	Q-Switch
	Blitzlampenenergie:	34 J (94 mJ/Puls)
	Fokus:	12 mm unterhalb der Probe
	Beschussart:	Linie
	Signalart:	kontinuierlich

Abb. 40 zeigt die Signalintensitäten am Beispiel von ^{57}Fe bei variierenden Transportgasflüssen.

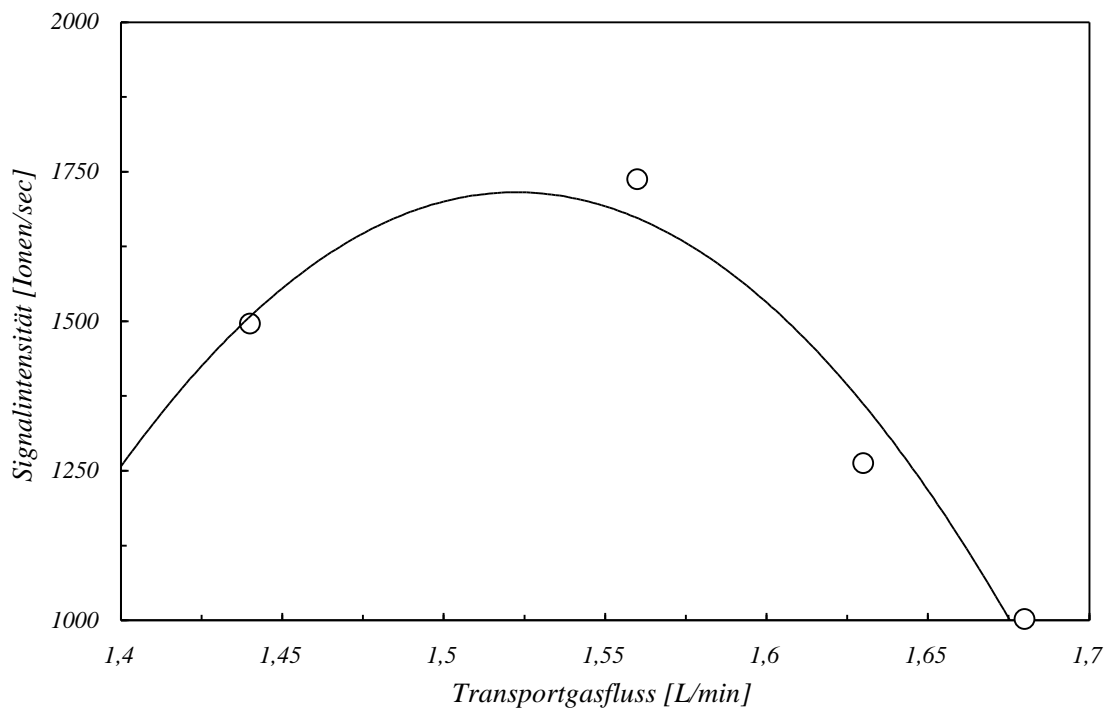


Abb. 40 Signalintensitäten bei steigenden Transportgasflüssen am Beispiel von ^{57}Fe

Zur Bestimmung der Maximalstelle wurde ein Polynom 2. Grades an die Messwerte mit folgender Funktionsgleichung angepasst:

$$y = -30589 x^2 + 93138 x - 69182 \quad (\text{Gleichung 5})$$

Hieraus konnte ein Transportgasfluss von 1,52 L/min zum Erreichen der maximalen Signalintensität ermittelt werden, der als Grundlage für die folgenden Messungen verwendet wurde.

Signalaufnahme

Die Signalaufnahme kann transient oder kontinuierlich erfolgen. In der transienten Signalaufnahme wird nach einem Einzelschuss das Messsignal als Funktion der Zeit aufgenommen. Anhand des erhaltenen Spektrums kann die Auswertung über verschiedene Berechnungsarten erfolgen (Maximum, Integral, Bereich). Diese Signalaufnahme findet Anwendung bei begrenzter Probenmenge oder wenn nur eine sehr geringe Probenschicht abgetragen werden soll. Aufgrund des geringen Wärmeeintrages beim Einzelschuss kann diese Technik bei wärmeempfindlichen oder stark wärmeleitenden Proben angewendet werden. Hierbei muss beachtet werden, dass programmbedingt aufgrund der kurzen Messdauer nur bis zu sechs Elemente gleichzeitig bestimmt werden können.

Die kontinuierliche Signalaufnahme bietet die Möglichkeit, aufgrund der Mehrfachbestimmungen höhere Präzision zu erreichen. Daher werden auch im Vergleich zum Einzelschuss höhere Nachweisgrenzen erreicht. Für die meisten Fragestellungen in dieser Arbeit bot sich die kontinuierliche Signalaufnahme für die Messungen an.

Laserenergie und -fokus

Während die oben genannten Parameter hinsichtlich der maximalen Intensität und der Fragestellung optimiert wurden, müssen bei Laserenergie und -fokus Einstellungen gefunden werden, die eine möglichst hohe Präzision der Messwerte erwarten lassen. Dabei ist bei diesem Optimierungsschritt zu beachten, dass die Laserenergie und der Fokus nicht als voneinander unabhängig zu betrachten sind (vergl. Kapitel 4).

Die Laserenergie ergibt sich aus der am Gerät einstellbaren Blitzlampenenergie. Der funktionale Zusammenhang kann aus Abb. 6, Kapitel 2 entnommen werden. Dieser Optimierungsschritt muss für jede Probensorte einzeln durchgeführt werden, er wird hier am Beispiel des Sander-Schilf-Sandsteins exemplarisch gezeigt.

Die berechneten Messparameter für die Optimierung mit Hilfe der multiplen Regression sind in Tab. 23 zusammengefasst:

Tab. 23 Messparameter für die Optimierung von Blitzlampenenergie und Laserfokus

Element	Blitzlampenenergie [J]	Fokus [mm]
²⁷ Al	31,61	-10,55
⁵² Cr	31,82	-12,03
⁵⁷ Fe	33,64	-11,75
⁵⁵ Mn	32,91	-11,88
⁴⁹ Ti	29,26	-11,87
⁵¹ V	32,94	-11,09
Mittelwert	32,03	-11,53
RSD	4,85 %	5,04 %

Die Ergebnisse zeigen, dass für die Messung von Sandsteinen die höchste Präzision bei einer Einstellung für die Blitzlampenenergie von ca. 32 J - dies entspricht einer LASER-Energie von 69,8 mJ/Puls - und einem Fokus von ca. 12 mm unterhalb der Probenoberfläche erreicht wird.

6.3.3 Untersuchung von Sandsteinen

Zur quantitativen Bestimmung von Elementgehalten in Sandsteinen wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe erfolgte die Kalibrierung mit unbehandelten Sandsteinen, in der zweiten mit aus gemahlene Sandsteinen ohne Bindemittel gepressten Pellets.

Die Quantifizierung mit unbehandelten Sandsteinen erfolgte durch eine 3-Punkt-Kalibrierung. Hierbei definierte ein Blindwert den Nullpunkt, der Sander-Schilf-Sandstein und der Obernkirner-Sandstein zwei weitere Kalibrierpunkte. Sie wurden aufgrund ihrer makroskopischen Homogenität und der zu erwartenden Elementverteilungen gewählt. Um das Messprogramm so kurz wie möglich zu halten, wurden pro Messreihe immer nur 3 Elemente und ²⁷Al als Bezug gemessen. Damit sollte vermieden werden, dass sich der Fokus durch den eingestellten Linienabtrag von 10 Schritten verstellte. In Tab. 24 sind die Messparameter aufgestellt:

Tab. 24 Messparameter für die quantitative Bestimmung von Sandsteinen mit unbehandelten Sandsteinen als Standards

	Messparameter	Einstellung
ICP	RF-Leistung:	1200 W
	Plasmagas:	13 L/min
	Hilfsgas:	1,3 L/min
	Zerstäubergas:	1,55 L/min
MS	Point/Peak:	1
	Dwell time:	100 ms
	Replicate time:	2000 ms
	Read-Delay:	40 sec
LASER	Modus:	Q-Switch
	Blitzlampenenergie:	32 J (70 mJ/Puls)
	Fokus:	12 mm unterhalb der Probe
	Beschussart:	Linie (10 Schritte)
	Signalart:	kontinuierlich

Tab. 25 zeigt die statistischen Kenngrößen der Kalibrierkurven von den gemessenen Elementen:

Tab. 25 Statistische Kenngrößen der Kalibrierkurven zur quantitativen Bestimmung von Elementgehalten in Sandsteinen

Element	R ²	Bestimmtheitsmaß [%]	Reststreuung [%]
²⁷ Al	0,9999	99,99	0,01
¹³⁷ Ba	0,9987	99,93	0,07
⁴⁴ Ca	0,9924	99,62	0,38
⁵⁷ Fe	0,9995	99,97	0,03
²⁵ Mg	0,9998	99,99	0,01
⁵⁵ Mn	0,9953	99,76	0,24
²³ Na	0,9997	99,98	0,02
⁸⁸ Sr	0,8690	93,22	6,78
⁴⁹ Ti	0,9999	99,99	0,01
⁵¹ V	0,9521	97,58	2,42
⁶⁶ Zn	0,9913	99,56	0,44

Die Abb. 41 bis 44 zeigen die Elementgehalte der Proben aus den Messungen i Vergleich zu den Aufschlussdaten. Es wurde eine logarithmische Darstellung gewählt, um einen Überblick über alle gemessenen Elemente zu erhalten.

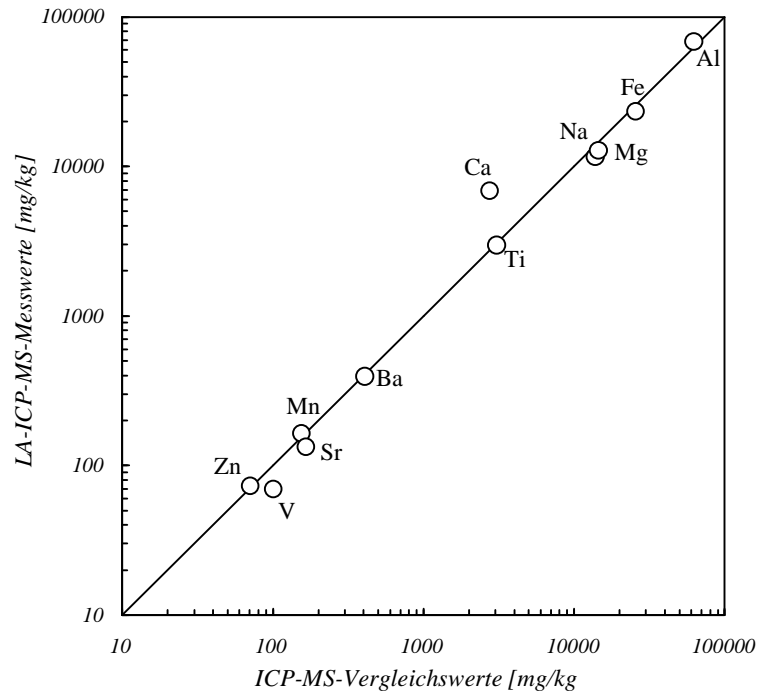


Abb. 41 Vergleich der Messwerte nach der Kalibrierung mit unbehandelten Sandsteinen und den Aufschlussdaten vom Sander-Schilf-Sandstein

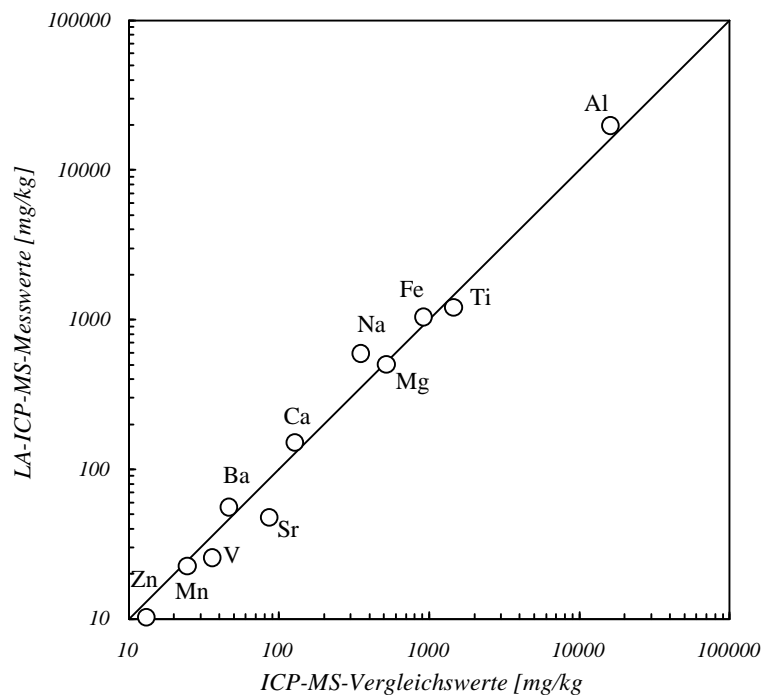


Abb. 42 Vergleich der Messwerte nach der Kalibrierung mit unbehandelten Sandsteinen und den Aufschlussdaten vom Obernkirchner-Sandstein

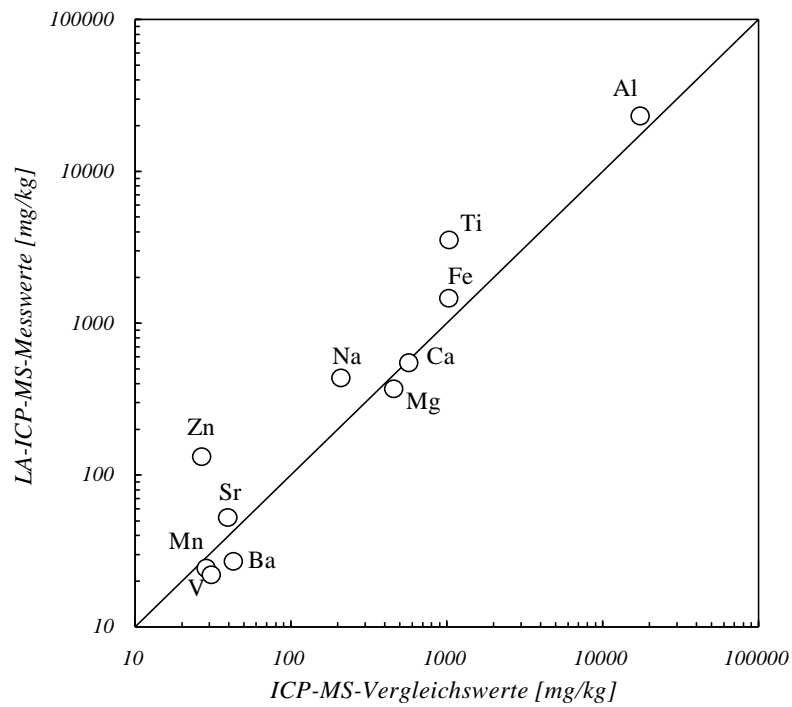


Abb. 43 Vergleich der Messwerte nach der Kalibrierung mit unbehandelten Sandsteinen und den Aufschlussdaten vom Gotland-Sandstein

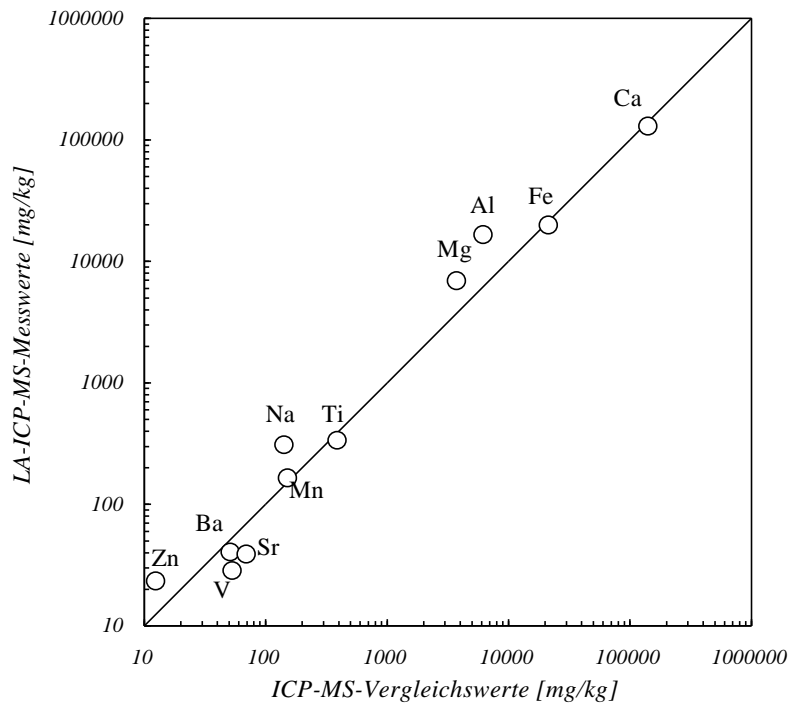


Abb. 44 Vergleich der Messwerte nach der Kalibrierung mit unbehandelten Sandsteinen und den Aufschlussdaten vom Regensburger-Grün-Sandstein

Die statistischen Kenndaten der Auswertung sind in Tab. 26 aufgeführt:

Tab. 26 Auswertung der quantitativen Bestimmung

Probenbezeichnung	R ²	Bestimmtheitsmaß [%]	Reststreuung [%]
Sander-Schilf-Sandstein	0,9940	98,8	1,2
Obernkirchner-Sandstein	0,9995	99,9	0,1
Gotland-Sandstein	0,9953	99,0	1,0
Regensburger-Grünstandstein	0,9963	99,3	0,8

Es wurden gute Übereinstimmungen gefunden. Im unteren Konzentrationsbereich zwischen 10 und 100 mg/kg lagen die Standardabweichungen allerdings zum Teil über 20 %. Dies wird auf die Inhomogenität innerhalb der Probe zurückgeführt. Ab Konzentrationen > 1000 mg/kg lagen die Standardabweichungen im Mittel unter 10 %.

Die Ergebnisse bestätigen die LASER-ICP-MS als alternative Messmethode für die Analyse von Sandsteinen. Die geringe Reststreuung der Messwerte erklärt sich aus der Inhomogenität der untersuchten Sandsteine und der unterschiedlichen Standardabweichungen der Verfahren.

Die Kalibrierung mit den aus gemahlene Sandsteinen gepressten Pellets erfolgte ebenfalls über eine 3-Punkt-Kalibrierung, in der ein Blindwert den Nullpunkt definiert. Zusätzliche Punkte der Geraden wurden mit Hilfe der Elementgehalte aus dem Sander-Schilf-Sandstein und dem Obernkirchner-Sandstein in Form von Pellets erstellt. Um einen Überblick zu erhalten, wurde ein Messprogramm mit 6 Elementen aus unterschiedlichen Konzentrationsbereichen gewählt. In der Annahme, dass sich die Pellets in ihren physikalischen Eigenschaften mit denen Proben ähneln, wurden die Messparameter entsprechend angepasst. Tab. 27 zeigt die verwendeten Parameter:

Tab. 27 Messparameter für die quantitative Bestimmung von Sandsteinen mit gepressten Pellets als Standards

	Messparameter	Einstellung
ICP	RF-Leistung:	1200 W
	Plasmagas:	13 L/min
	Hilfsgas:	1,3 L/min
	Transportgas:	1,52 L/min
MS	Point/Peak:	1
	Dwell time:	20 ms
	Replicate time:	400 ms
	Read-Delay:	60 sec
LASER	Modus:	Q-Switch
	Blitzlampenenergie:	32 J (70 mJ/Puls)
	Fokus:	12 mm unterhalb der Probe
	Beschussart:	Punkt
	Signalart:	kontinuierlich

In Tab. 28 sind die Korrelationskoeffizienten der Kalibrierkurven von den gemessenen Elementen dargestellt:

Tab. 28 Statistische Kenndaten der Kalibrationskurven der gemessenen Elemente

Element	R ²	Bestimmtheitsmaß [%]	Reststreuung [%]
²⁵ Mg	0,9998	99,99	0,01
⁴⁴ Ca	0,9996	99,98	0,02
⁴⁹ Ti	0,9893	99,46	0,54
⁵⁵ Mn	0,9878	99,39	0,61
⁵⁷ Fe	0,9999	99,99	0,01
¹³⁸ Ba	0,9999	99,99	0,01

Die Abb. 45 bis 48 zeigen die Elementgehalte der vier gemessenen Sandsteine aus den Messungen im Vergleich zu den Aufschlussdaten. Die Darstellung wurde logarithmisch gewählt, um einen Überblick über alle gemessenen Elemente zu erhalten.

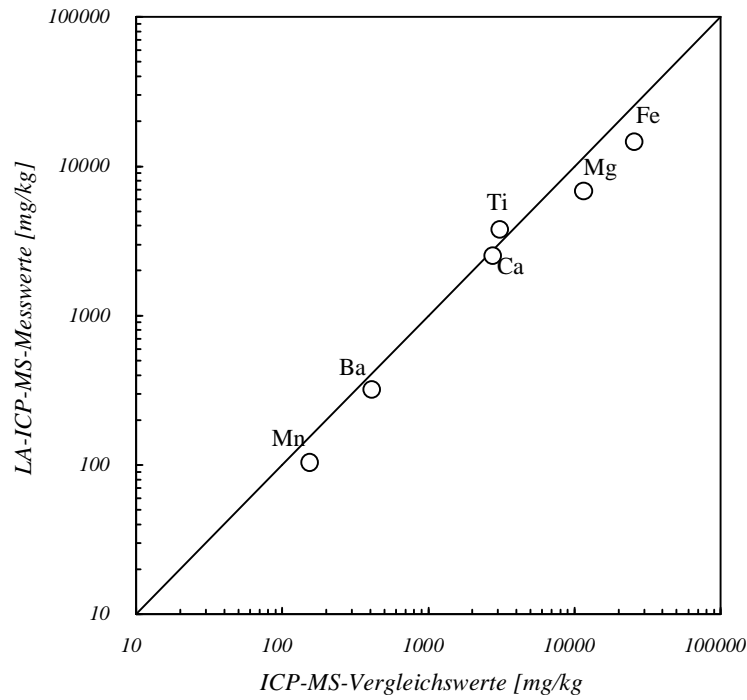


Abb. 45 Vergleich der Messwerte nach der Kalibrierung mit Pellets aus Sandsteinen und den Aufschlussdaten vom Sander-Schilf-Sandstein

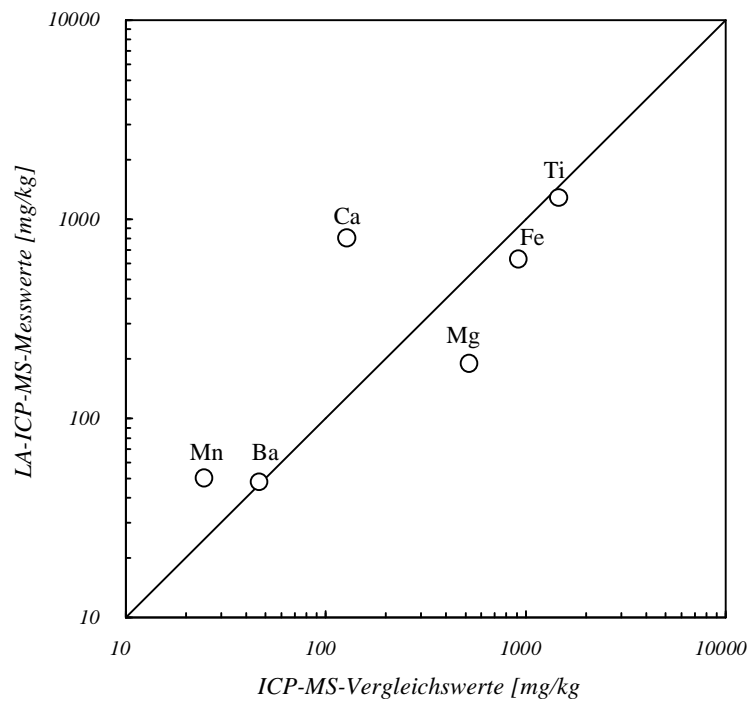


Abb. 46 Vergleich der Messwerte nach der Kalibrierung mit Pellets aus Sandsteinen und den Aufschlussdaten vom Obernkirchner-Sandstein

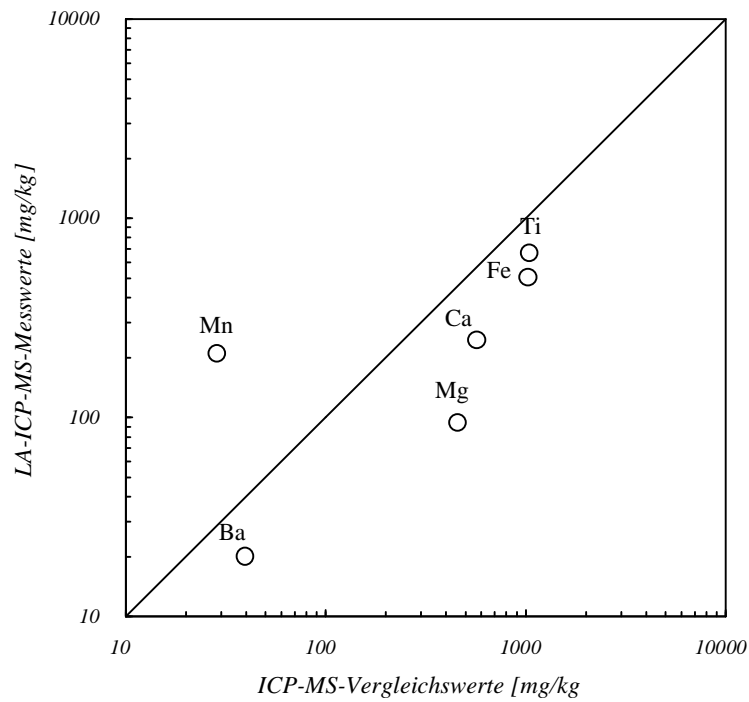


Abb. 47 Vergleich der Messwerte nach der Kalibrierung mit Pellets aus Sandsteinen und den Aufschlussdaten vom Gotland-Sandstein

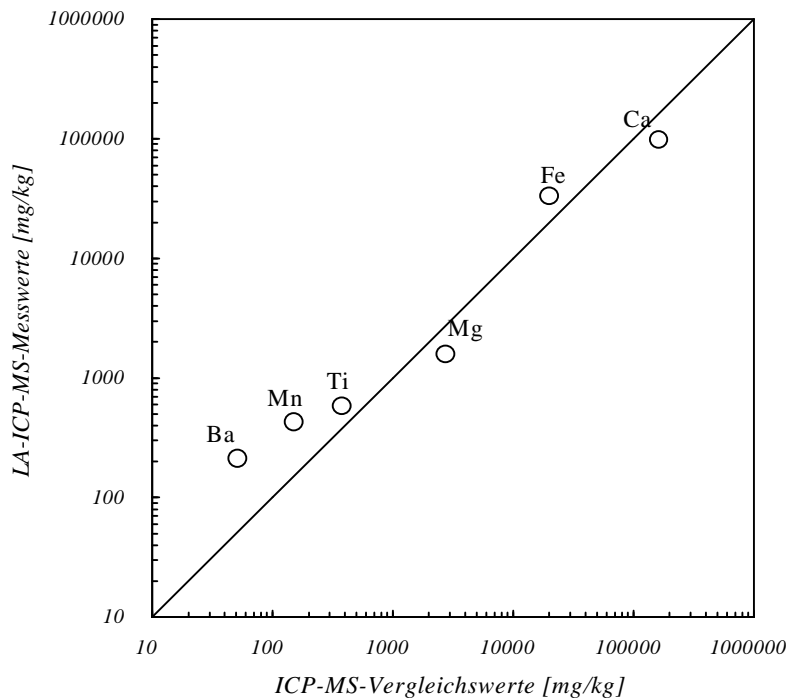


Abb. 48 Vergleich der Messwerte nach der Kalibrierung mit Pellets aus Sandsteinen und den Aufschlussdaten vom Regensburger-Grün-Sandstein

Die Korrelationskoeffizienten und die Reststreuung der Messungen sind in Tab. 29 aufgeführt.

Tab. 29 Statistische Kenndaten der quantitativen Auswertung

Probenbezeichnung	R^2	Bestimmtheitsmaß [%]	Reststreuung [%]
Sander-Schilf-Sandstein	0,9902	98,1	1,9
Obernkirchner-Sandstein	*0,9689	*93,9	*6,1
Gotland-Sandstein	*0,9460	*89,5	*10,5
Regensburger-Grünstandstein	0,9765	95,4	4,6

* nach Ausreißer-Korrektur für Ca bzw. Mn

Die Messergebnisse zeigen eine deutlich größere Reststreuung als die Ergebnisse mit den unbehandelten Sandsteinen als Standards. Die teilweise sehr hohen Standardabweichungen sind auf die physikalischen Unterschiede von Standard und Probe zurückzuführen. Auch führt das hier gewählte Messprogramm mit einer kürzeren Verweildauer pro Masse zu höheren Standardabweichungen der Einzelmessungen. Dem Nachteil der geringeren Präzision im Vergleich zu den unbehandelten Sandsteinen steht ein breiteres Anwendungsgebiet gegenüber. Durch die Pellets lassen sich größere Konzentrationsbereiche abdecken und gezielt seltene Elemente aufnehmen.

Für die quantitative Analyse von Sandsteinen bietet sich der Einsatz von bestimmten Sandsteinen mit bekannten Elementgehalten als Relativstandards an. Variieren die Elementgehalte der zu untersuchenden Sandsteine stark oder enthalten sie seltene Elemente, bieten sich Pellet-Standards (evtl. als Gemisch) aus pulverisierten Gesteinsproben zur Quantifizierung an.

6.3.4 Untersuchung von schwarzen Schichten

Bei Relativmessungen mit zertifizierten Referenzmaterialien oder Standards mit bekannten Elementgehalten wird bei der Quantifizierung davon ausgegangen, dass sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Probe und Standard weitgehend gleichen. Während diese Annahme für den kristallographischen Aufbau meist zutreffend ist, können bei den Elementzusammensetzungen große Abweichungen auftreten. Einen Ausweg bieten synthetisch hergestellte Standardmaterialien. Hier können durch Variieren der Stoffzusammensetzung breite Konzentrationsbereiche realisiert werden.

Bei der Zusammensetzung der synthetischen Standards muss allerdings beachtet werden, dass das Abtragsverhalten beim Laserbeschuss dem der realen Probe gleicht. Gelingt dies nicht, sind systematische Abweichungen der Elementgehalte zu erwarten.

In den folgenden Untersuchungen wurden die in Kapitel 6.2.3 beschriebenen künstlich hergestellten Standards zur Kalibrierung gemessen. Um den Wärmeeintrag bei der Messung so gering wie möglich zu halten, wurden Einzelschüsse gewählt. Das verwendete Messprogramm umfasste maximal sechs Elemente. Die Kalibrierung erfolgte über acht Punkte, basierend auf den Standards mit unterschiedlichen Konzentrationen. Tab. 30 zeigt die verwendeten Messbedingungen und Parameter.

Tab. 30 Messparameter zur Quantifizierung schwarzer Schichten

	Messparameter	Einstellung
ICP	RF-Leistung:	1200 W
	Plasmagas:	13 L/min
	Hilfsgas:	1,3 L/min
	Transportgas:	1,52 L/min
MS	Point/Peak:	1
	Dwell time:	5 ms
	Replicate time:	3000 ms
	Read-Delay:	-
LASER	Modus:	Q-Switch
	Blitzlampenenergie:	38 J (141 mJ/Puls)
	Fokus:	12 mm unterhalb der Probe
	Beschussart:	Punkt
	Signalart:	Einzelschuss, transient

Die Abb. 49 bis 54 zeigen anhand ausgesuchter Beispiele die Ergebnisse der Kalibrierung. Insgesamt wurden 18 Elemente bestimmt.

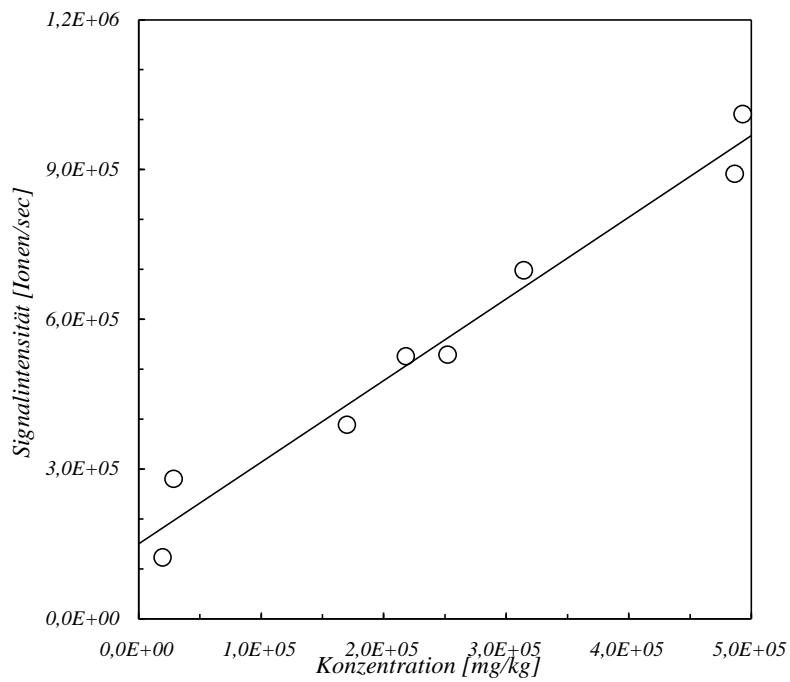


Abb. 49 Kalibrierkurve zur Quantifizierung schwarzer Schichten am Beispiel von ^{13}C

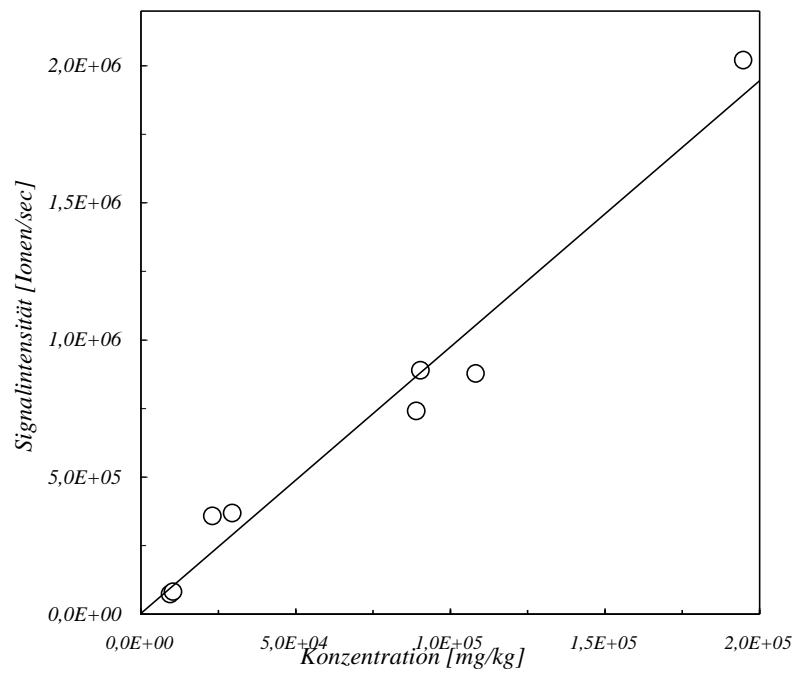


Abb. 50 Kalibrierkurve zur Quantifizierung schwarzer Schichten am Beispiel von ^{57}Fe

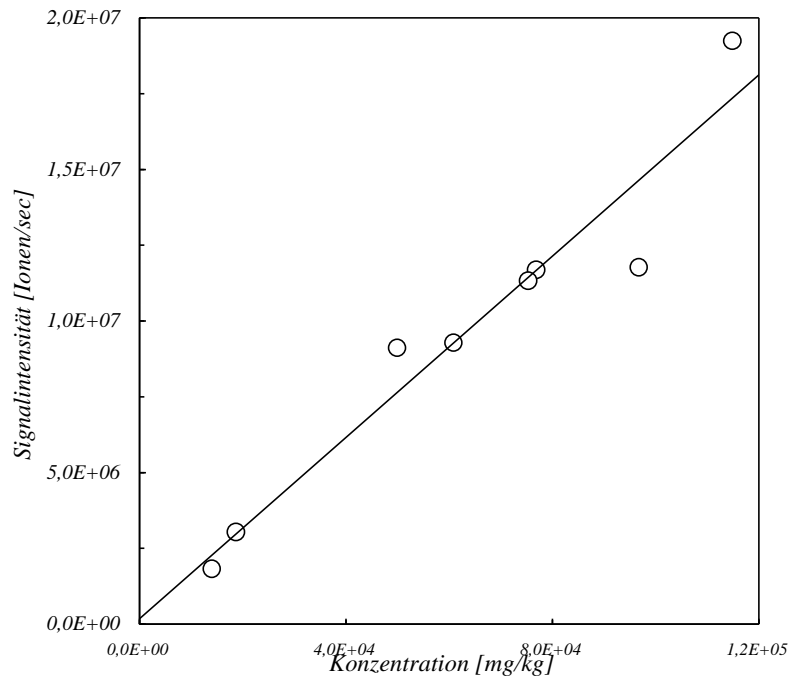


Abb. 51 Kalibrierkurve zur Quantifizierung schwarzer Schichten am Beispiel von ^{43}Ca

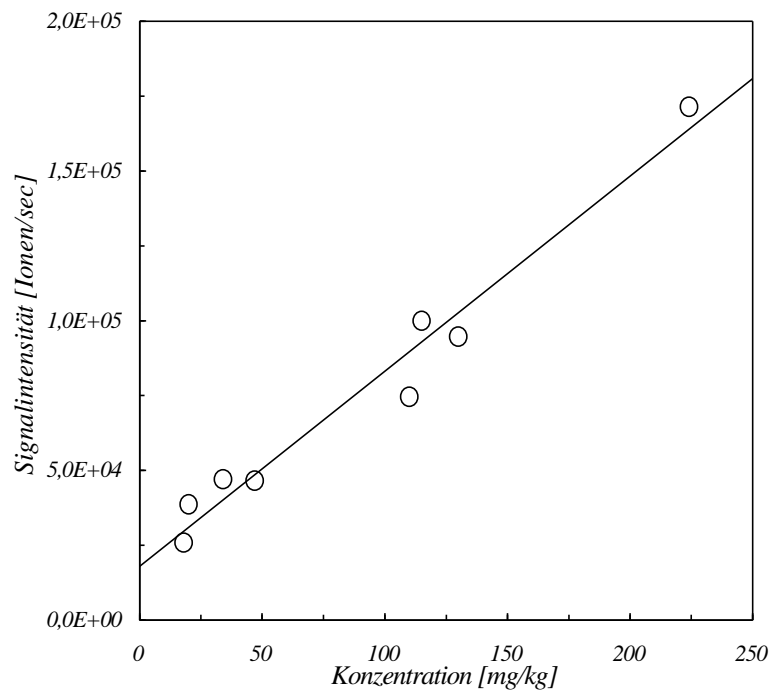


Abb. 52 Kalibrierkurve zur Quantifizierung schwarzer Schichten am Beispiel von ^{63}Cu

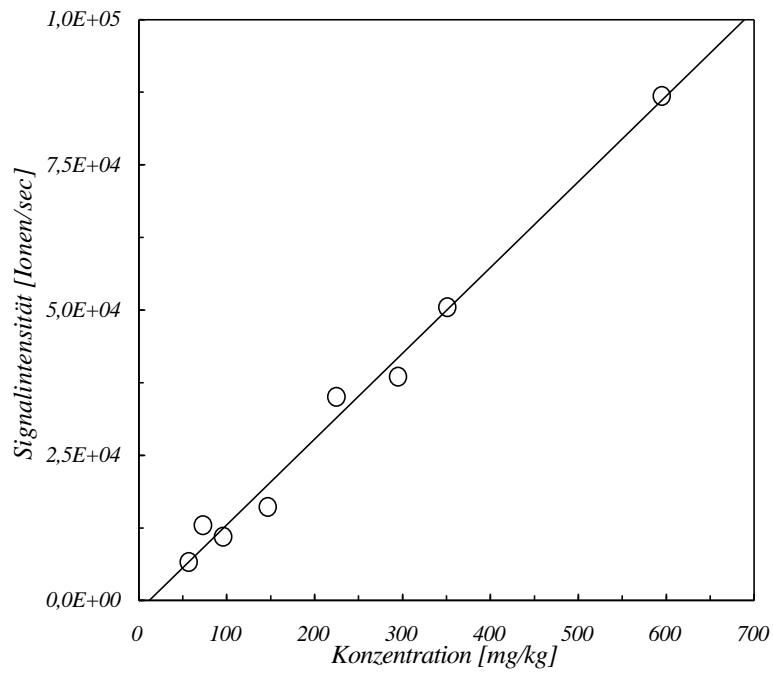


Abb. 53 Kalibrierkurve zur Quantifizierung schwarzer Schichten am Beispiel von ^{66}Zn

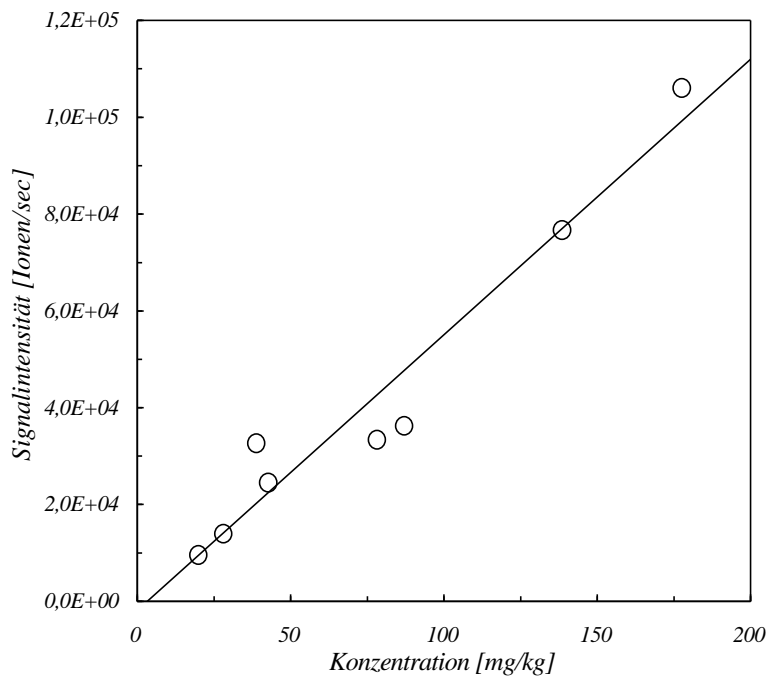


Abb. 54 Kalibrierkurve zur Quantifizierung schwarzer Schichten am Beispiel von ^{52}Cr

In Tab. 31 sind die Korrelationskoeffizienten und die Reststreuungen der Kalibriergeraden von allen gemessenen Elementen aufgeführt:

Tab. 31 Statistische Kenndaten der Kalibriergeraden aller gemessenen Elemente

Element	R ²	Bestimmtheitsmaß [%]	Reststreuung [%]
²⁷ Al	0,7633	87,4	12,6
¹³⁸ Ba	0,7078	84,1	15,9
¹³ C	0,9673	98,4	1,6
⁴³ Ca	0,9320	96,5	3,5
¹⁴⁰ Ce	0,9489	97,4	2,6
⁵⁹ Co	0,9759	98,8	1,2
⁵² Cr	0,9449	97,2	2,8
⁶³ Cu	0,9689	98,4	1,6
⁵⁷ Fe	0,9690	98,4	1,6
²⁵ Mg	0,6163	78,5	21,5
²³ Na	0,6139	78,4	21,6
⁶⁰ Ni	0,9917	99,6	0,4
²⁰⁸ Pb	0,9790	98,9	1,1
⁸⁸ Sr	0,9917	99,6	0,4
⁴⁹ Ti	0,9917	99,6	0,4
⁵¹ V	0,9357	96,7	3,3
⁶⁶ Zn	0,9918	99,6	0,4
⁹⁰ Zr	0,9877	99,4	0,6

Die Elemente mit hoher Reststreuung wie Aluminium, Magnesium, Barium und Natrium zeichneten sich durchweg durch sehr hohe Konzentrationen in den Pellet-Standards aus. Hier konnte nur in einem kleinen Konzentrationsbereich kalibriert werden.

Mit Hilfe der gewonnenen Kalibriergeraden wurden die Elementgehalte der schwarzen Schichten der Proben H94b und einem Terrakotta bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 32 zusammengestellt.

Tab. 32 Berechnete Elementgehalte in den schwarzen Schichten der Proben H94b und Terrakotta

Element	H94b [mg/kg]	Terrakotta schw. [mg/kg]
Al	109112	95455
Ba	65014	9550
C	207330	150632
Ca	21335	42926
Ce	82	252
Co	23	10
Cr	57	51
Cu	244	1293
Fe	31603	57853
Mg	4421	5373
Na	1488	7175
Ni	57	40
Pb	30448	76237
Sr	1316	2094
Ti	1136	834
V	115	114
Zn	470	4007
Zr	6	-

Erwartungsgemäß enthalten die schwarzen Schichten große Mengen Kohlenstoff. Auffällig sind auch hohe Aluminium-, Eisen- und Bleigehalte. Beim direkten Vergleich der beiden Proben kann ein ähnliches Verteilungsmuster festgestellt werden. Im Rahmen der getroffenen Annahmen können die ermittelten Elementgehalte für weiterführende Ergebnisse über Entstehung und Prävention der schwarzen Schichten einen wesentlichen Beitrag liefern.

6.3.5 Untersuchung von Keramiken mit Bleiglasuren

Zur Untersuchung von Keramiken mit Bleiglasuren müssen bei Verwendung naschemischer Untersuchungsmethoden die zwei Schichten zunächst voneinander getrennt werden. Für den keramischen Anteil gelingt dies aufgrund der hinreichenden Schichtdicke leicht.

Dagegen lässt sich die Bleiglasur selektiv nur mit aufwendigen Verfahren von seinem Trägermaterial lösen. Hier kann die LASER-ICP-MS eine schnelle und effiziente Alternative bieten. Bei geeignet gewählten Geräteparametern können auch dünne Schichten mit ausreichender Präzision abgetragen werden. Bei erfolgreicher Anwendung dieser Methode auf die Analyse von Keramiken mit Bleiglasuren könnte ein breites wissenschaftliches Anwendungsgebiet erschlossen werden.

Anhand der nachfolgenden LASER-ICP-MS-Untersuchungen sollte überprüft werden, ob mit Hilfe dieser Methode die Bleiisotopenverhältnisse in der Glasur bestimmt werden können. Um mit der Laserablation eine selektive Abtragung der Glasur zu erzielen, werden zahlreiche Voruntersuchungen durchgeführt. Vorerst wird die Glasur direkt ablatiert. Um eine mögliche thermische Fraktionierung der Isotopen zu vermeiden, wird die Keramikseite auf wenige mm abgeschliffen und solange auf einem Punkt ablatiert, bis die Glasur abgetragen ist. Die eingestellten, optimierten Geräteparameter sind in Tab. 33 zusammengefasst:

Tab. 33 Messparameter zur Untersuchung von Keramiken mit Bleiglasuren

	Messparameter	Einstellung
ICP	RF-Leistung:	1250 W
	Plasmagas:	13 L/min
	Hilfsgas:	1,3 L/min
	Transportgas:	1,52 L/min
MS	Point/Peak:	1
	Dwell time:	5 ms
	Replicate time:	2000 ms
	Read-Delay:	5 sec
LASER	Modus:	Q-Switch
	Blitzlampenenergie:	37 J (130 mJ/Puls)
	Fokus:	12 mm unterhalb der Probe
	Beschussart:	Punkt
	Signalart:	Einzelschuss, transient

Abb. 55 zeigt von den drei Messpunkten auf der Glasurseite der Probe die Verteilung der Isotopen in Prozent auf der 1. y-Achse und das berechnete Isotopenverhältnis $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ auf der 2. y-Achse.

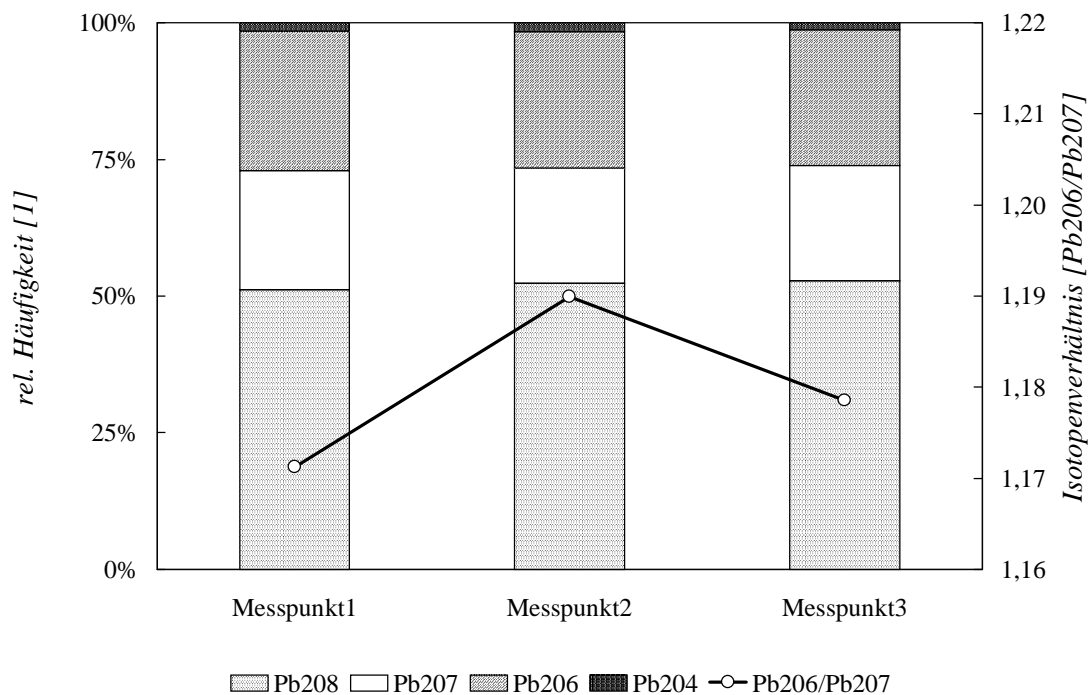


Abb. 55 Bleisotopenverteilung (1. Y-Achse) und Isotopenverhältnis $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (2. Y-Achse) einer Keramik-Glasur an drei Messpunkten

Der aus den drei Einzelmessungen an der Glasur berechnete Mittelwert für das Isotopenverhältnis $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ beträgt 1,180 und konnte mit einer Präzision von 0,0094 bestimmt werden. Im direkten Vergleich zur Analyse der entsprechenden Aufschluslösung mit einem Isotopenverhältnis $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ von 1,190 und einer Präzision von 0,0004 zeigt sich eine Abweichung. Die bei dieser Messung geringere Präzision der LASER-ICP-MS-Bestimmung resultiert aus Unebenheiten auf der Probenoberfläche. Die Abweichung des Isotopenverhältnisses könnte auf geringe Unterschiede in der Verdampfungsenthalpie der Isotopen zurückzuführen sein, die das gemessene und berechnete Isotopenverhältnis durch thermischen Energieeintrag während der Messung verändern. Diese Möglichkeit ist bei weiteren Messungen mit der LASER-ICP-MS zu berücksichtigen.

6.3.6 Untersuchung von Kunstmarmor

Kunstmarmor stellt ein besonders heterogenes Probenmaterial dar. Sollen die einzelnen Farbbereiche quantifiziert werden, muss für jeden Farbbereich ein eigener, spezieller Standard verfügbar sein. Dies lässt sich nur durch synthetische Standards, also Mischungen aus Komponenten bekannter Zusammensetzung erreichen. Bei der Untersuchung der Kunstmarmorproben in dieser Arbeit sollte die

Zusammensetzung der Farbpigmente aufgeklärt werden. Hierbei war von besonderem Interesse, welche Farbpigmente anorganischer Herkunft waren.

Die LASER-ICP-MS als Multielementanalyseverfahren bot sich für die Aufgabe an, gezielt nur bestimmte Farbbereiche der Probe zu ablatieren, da die Auflösung der Methode eine Separation erwarten ließ.

Da auch für dieses Probenmaterial keine geeigneten Standards zur Verfügung standen, wurden zertifizierte, als Pellets gepresste Standardreferenzmaterialien mit soweit wie möglich ähnlicher Matrix zur Kalibrierung verwendet. Folgende Standardreferenzmaterialien wurden gewählt:

- NBS 120 C (Phospat Rock),
- BCR 141 (Calcareous Loam),
- NBS 2704 (Buffalo River Sediment),
- BCR 32 (Phosphat Rock).

In den folgenden Messungen wurden zunächst die Kalibrierkurven für ausgesuchte Elemente erstellt. Tab. 34 zeigt die optimierten Messparameter für die Untersuchung von Kunstmarmorproben.

Tab. 34 Messparameter zur Quantifizierung von Kunstmarmorproben

	Messparameter	Einstellung
ICP	RF-Leistung:	1200 W
	Plasmagas:	13 L/min
	Hilfsgas:	1,3 L/min
	Transportgas:	1,52 L/min
MS	Point/Peak:	1
	Dwell time:	5 ms
	Replicate time:	100 ms
	Read-Delay:	0 sec
LASER	Modus:	Q-Switch
	Blitzlampenenergie:	44 J (205 mJ/Puls)
	Fokus:	12 mm unterhalb der Probe
	Beschussart:	Punkt
	Signalart:	Einzelschuss, transient

Die Abb. 56 bis 59 zeigen Kalibriergeraden für die Pellets aus pulverisiertem Standardreferenzmaterial an den Beispielen ^{27}Al , ^{66}Zn , ^{55}Mn und ^{206}Pb aus unterschiedlichen Konzentrationsbereichen.

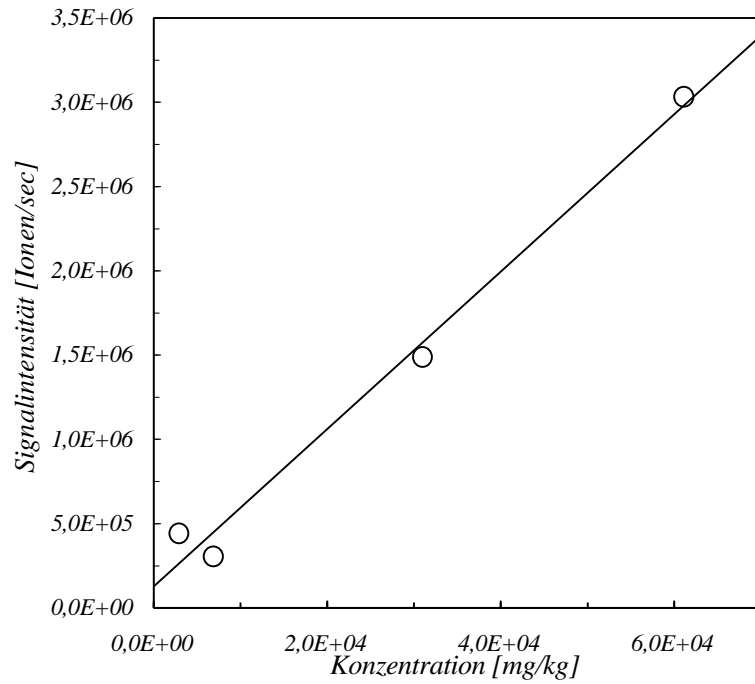


Abb. 56 Kalibriergerade zur Quantifizierung von Kunstmarmorproben am Beispiel von ^{27}Al

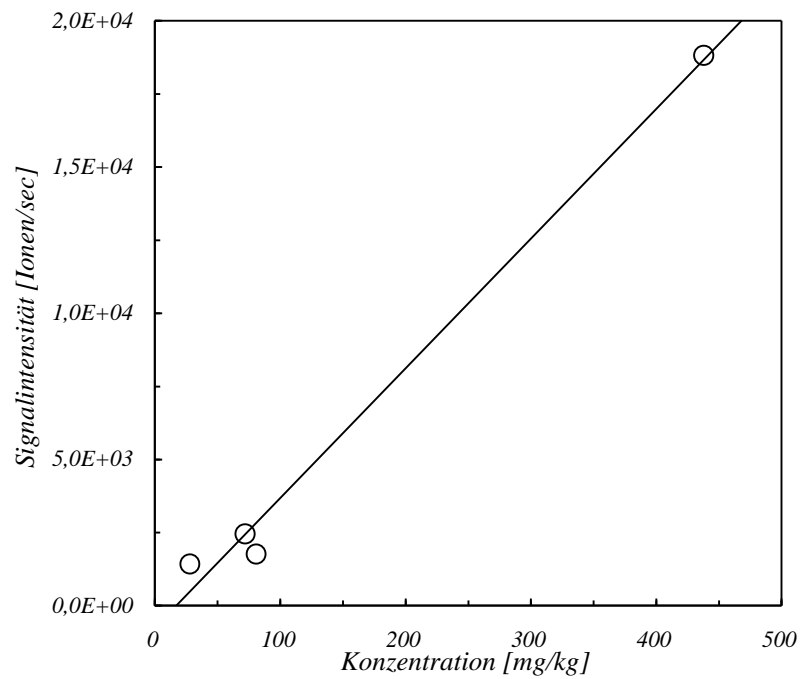


Abb. 57 Kalibriergerade zur Quantifizierung von Kunstmarmorproben am Beispiel von ^{66}Zn

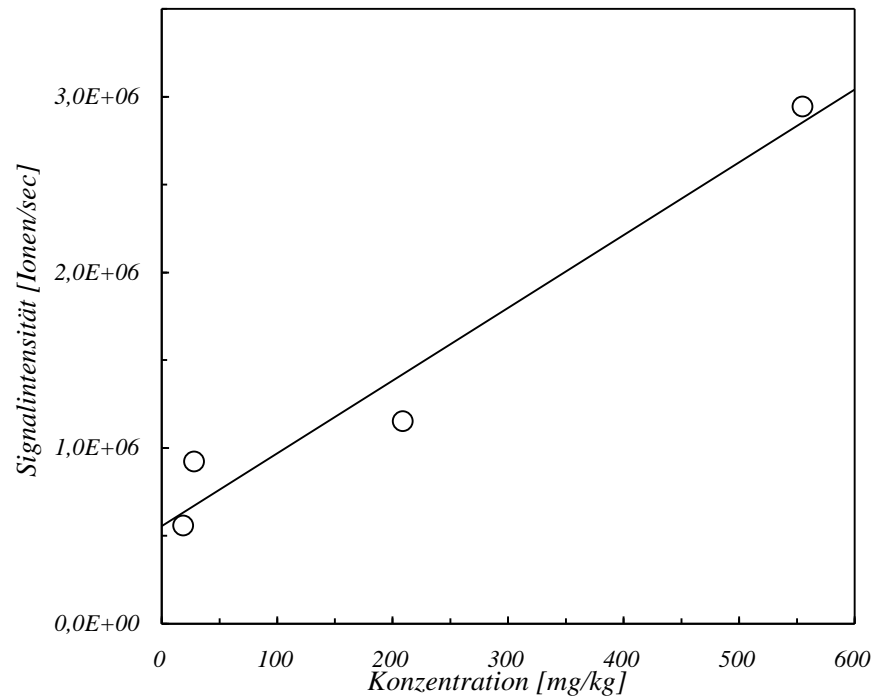


Abb. 58 Kalibriergerade zur Quantifizierung von Kunstmarmorproben am Beispiel von ^{55}Mn

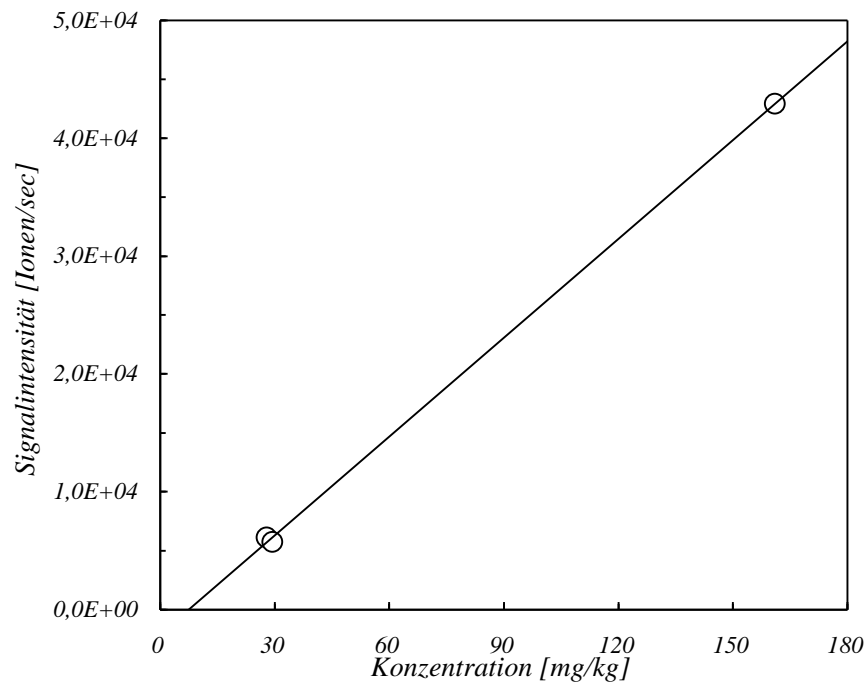


Abb. 59 Kalibriergerade zur Quantifizierung von Kunstmarmorproben am Beispiel von ^{206}Pb

Die Korrelationskoeffizienten und Reststreuungen der Kalibrierfunktionen aller gemessenen Elemente sind in Tab. 35 aufgeführt.

Tab. 35 Statistische Kenndaten für die Quantifizierung von Kunstmarmorproben

Element	R ²	Bestimmtheitsmaß [%]	Reststreuung [%]
²⁷ Al	0,9868	99,3	0,7
⁵⁹ Co	1,0000	100,0	0,0
⁵² Cr	0,9130	95,6	4,4
⁶⁵ Cu	0,9536	97,7	2,3
⁵⁷ Fe	0,9892	99,5	0,5
⁵⁵ Mn	0,9559	97,8	2,2
²⁰⁶ Pb	0,9994	100,0	0,0
⁶⁴ Zn	0,9386	96,9	3,1

Die erhaltenen Kalibriergeraden weisen Reststreuungen kleiner 4,5 % auf, und die hieraus berechneten Elementgehalte für die Proben KHH 6 und KHH 16 sind in Tab. 36 zusammengefasst.

Tab. 36 Berechnete Elementgehalte der gemessenen Kunstmarmorproben

Element	KHH6 [mg/kg]	KHH 16 [mg/kg]		
		blau	grün	rot
Al	310	1994	3452	4380
Co	34	25	54	38
Cr	201	458	745	4800
Cu	803	44000	15402	4577
Fe	54360	204	580	6580
Mn	164	590	236	3054
Pb	644	445	205	187
Zn	27	97	103	455

Die Probe KHH 6 zeigt beim Beschuss auf die goldfarbene Kante einen signifikant hohen Eisenwert. Da untersucht werden sollte, ob auch Blattgold Bestandteil der Kante war und kein passender Goldstandard zur Verfügung stand, wurde eine geräteinterne Quantifizierung (Semiquant) als halbquantitative Voruntersuchung durchgeführt, die hier nicht weiter aufgeführt ist.

Diese ergab für die Probe KHH 6 einen ebenfalls signifikanten Goldanteil. Die Probe KHH 16 zeichnet sich durch einen stark erhöhten Kupfergehalt im blauen Bereich sowie erhöhte Aluminiumwerte im grünen und roten Bereich und höhere Chromwerte im roten Bereich aus. Im direkten Vergleich zu den Messergebnissen der nasschemischen Untersuchungen ergeben sich für die drei Farbbereiche folgende graphisch dargestellten Streuungen:

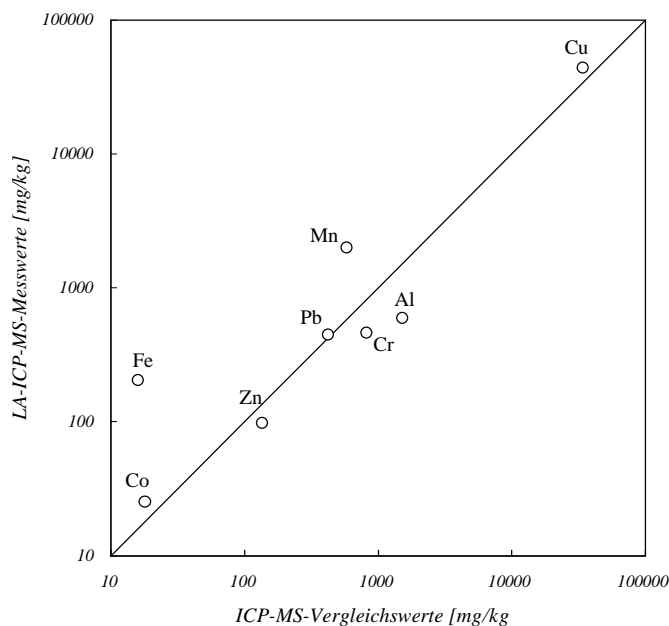


Abb. 60 Vergleich der Messwerte von den nasschemischen Untersuchungen mit denen der LASER-ICP-MS im blauen Bereich der Probe KHH 16

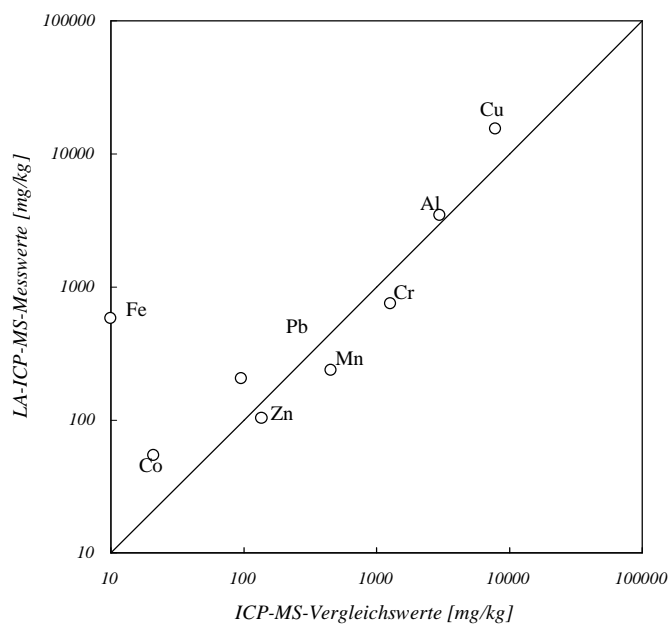


Abb. 61 Vergleich der Messwerte von den nasschemischen Untersuchungen mit denen der LASER-ICP-MS im grünen Bereich der Probe KHH 16

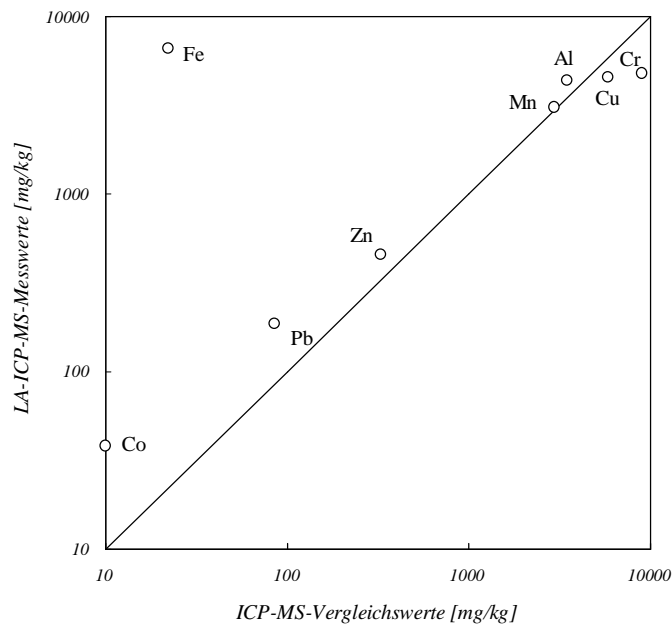


Abb. 62 Vergleich der Messwerte von den nasschemischen Untersuchungen mit denen der LASER-ICP-MS im roten Bereich der Probe KHH 16

Die Streuungen der beiden Messmethoden liegen je nach Element- und Gehalt zwischen 1 % und 27 %. Die größeren Abweichungen beim Eisen, die bei allen drei Farbbereichen zu beobachten sind, erklären sich durch den stark abweichenden Konzentrationsbereich der Kalibrierfunktion. Aus den Abweichungen kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass in diesem Fall nicht von der Annahme ausgegangen werden kann, dass Standard und Probe sich in ihrem physikalischen Abtragverhalten gleich verhalten. Obwohl die Kalibriergeraden Messungen mit hoher Präzision erwarten ließen, müssen aufgrund dieser Einschränkungen die ermittelten Werte mit Vorbehalt betrachtet werden. Zusätzlich liegen die Ausmaße der Farbbereiche teilweise unterhalb der Grenzen des Auflösvermögens des Lasers. Daher können durch gezielten Beschuss einzelner Farbbereiche auch geringe Mengen der Nachbarregion mit abgetragen werden und damit die Werte verfälschen. Für eine halbquantitative Beurteilung reicht die Präzision der Methode jedoch aus, so dass eine Vorauswahl von Elementen mit Elementgehalten > 1000 ppm für weiterführende Untersuchungen mit der X-Ray-Camera zur gezielten Anregung getroffen werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur anorganische Bestandteile der Farbbereiche untersucht. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass auch organische Farbzusätze in den Proben enthalten sind.

6.4 X-Ray-Camera

Die Untersuchungen mit der Röntgenstrahl-Kamera wurden mit dem Versuchsaufbau von WROBLEWSKI (1994, 1996a) am **Hamburger Synchrotron Labor** (HASYLAB), DESY durchgeführt. Die erforderliche Instrumentation sowie Einstellungen und Kenndaten für die Messungen sind in Tab. 37 aufgestellt.

Tab. 37 Instrumentation und Einstellung für die Messung mit der X-Ray-Camera

Strahl DORIS	
Positronen-Energie	4,45 GeV
Initialer Strom (bei 5 bunches)	120 mA
Umfang	289,2 m
Kurvenradius der Ablenkmagnete	12,1849 m
Magnetisches Feld der Ablenkmagnete	1,2182 T
Kritische Energie	16,04 KeV
Strahl F	
Horizontale Strahlgröße	1,224
Vertikale Strahlgröße	0,510
Horizontale Strahldivergenz	0,400
Vertikale Strahldivergenz	0,0238

Die X-Ray-Camera eignet sich besonders zur Analyse von Elementverteilungen auf der Probenoberfläche. Ihr Einsatz beschränkt sich aufgrund des physikalischen Messprinzips auf Elementgehalte > 1000 ppm. Bislang wurde diese Methode zur qualitativen Analyse genutzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals geologisches Probenmaterial qualitativ vermessen.

Die Energieeinstellungen für den der Messung vorgeschalteten Monochromator ergaben sich aus den Voruntersuchungen mit der LASER-ICP-MS. Es wurde jeweils knapp oberhalb und unterhalb der Kantenenergie (Bindungsenergie) für das jeweilige Element angeregt. Um die Nettozählraten zu erhalten und damit andere Elemente auszuschließen, wurden die Messergebnisse als Differenzen der Einzelbilder berechnet. Abb. 63 zeigt das Differenzbild der Probe KHH 6. Es wurde die K_{α} -Linie des Eisens bei 7,112 KeV mit 7,2 KeV als obere und mit 7,0 KeV als untere Kante angeregt:

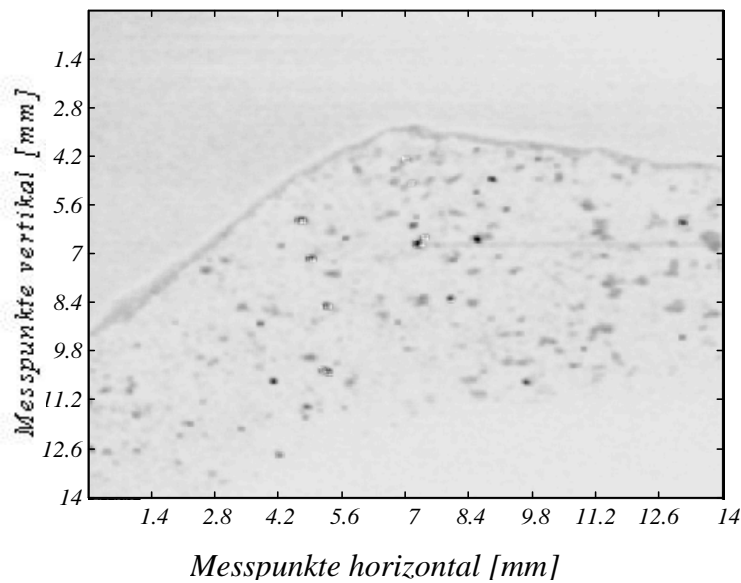


Abb. 63 Differenzbild der Anregung bei 7,2 KeV und 7,0 KeV (Eisen) von der Probe KHH 6

Der in Abb. 63 erkennbare dunkelgraue Randstreifen der Probe lässt aufgrund der gezielten Anregung auf Eisen schließen. Beim Vergleich mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 65) lassen sich ebenfalls am Rand der Probe jedoch zwei Schichten erkennen. In der dunklen Randschicht wurde Eisen nachgewiesen, in der hellen Randschicht, die auch in Abb. 63 angedeutet ist, Gold vermutet. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde die L-Linie vom Gold bei 11,919 KeV oberhalb mit 12,1 KeV und unterhalb mit 11,8 KeV angeregt und das Differenzbild der Einzelmessungen gebildet. (vergl. Abb. 64).

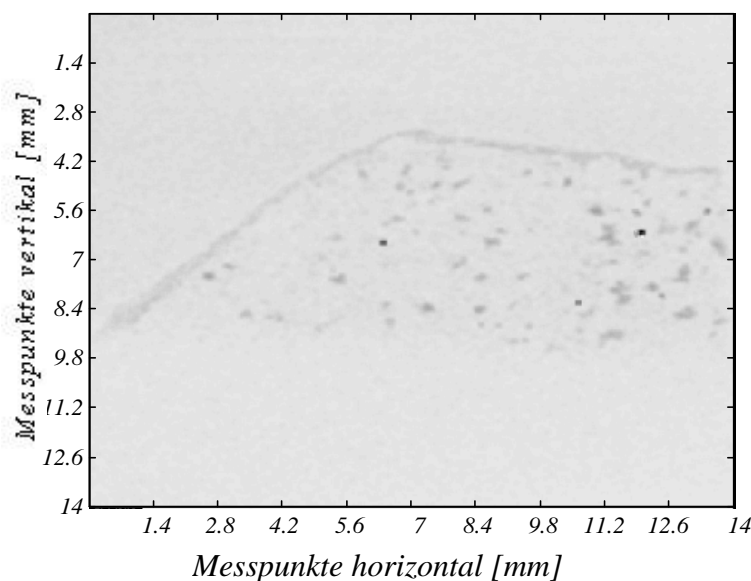


Abb. 64 Differenzbild der Anregung bei 12,1 KeV und 11,8 KeV (Gold) von der Probe KHH 6

Das Emissionsbild vom Gold (Abb. 64) bestätigt die Annahme: In der äußeren, dünnen Schicht ist Gold nachweisbar. Dieser Befund passt zu der Feststellung von GOTTGETREU (1974), dass in Kirchen Kombinationen von Blattgold und Eisensulfid zur Verzierung Anwendung fanden.

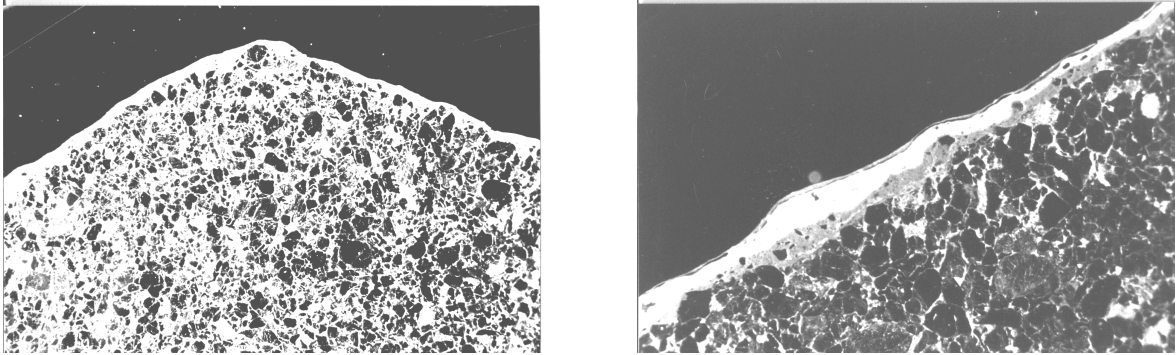


Abb. 65 Lichtmikroskopische Aufnahmen vom Dünnschliff der Probe KHH 6 in 25- bzw. 40-facher Vergrößerung

Eine gleichartige Untersuchung wurde mit der Probe KHH 16 vorgenommen. Auch bei dieser sind zwei Randschichten zu erkennen, welche auf einer dritten aufliegen. Von außen nach innen haben diese Schichten die Farben blau, rot und grün. Der blaue Bereich weist einen deutlich höheren Kupfergehalt als der grüne und der rote Bereich auf. Zur qualitativen Untersuchung auf Kupfer mit der X-Ray-Camera wird nach Messung des Dünnschliffes das in Abb. 66 dargestellte Differenzbild erzeugt, welches jedoch nur mit geringeren Kontrasten erhalten werden konnte. Die Anregung der K_{α} -Linie des Kupfers bei 8,979 KeV erfolgte mit 9,0 KeV als obere und mit 8,8 KeV als untere Kante.

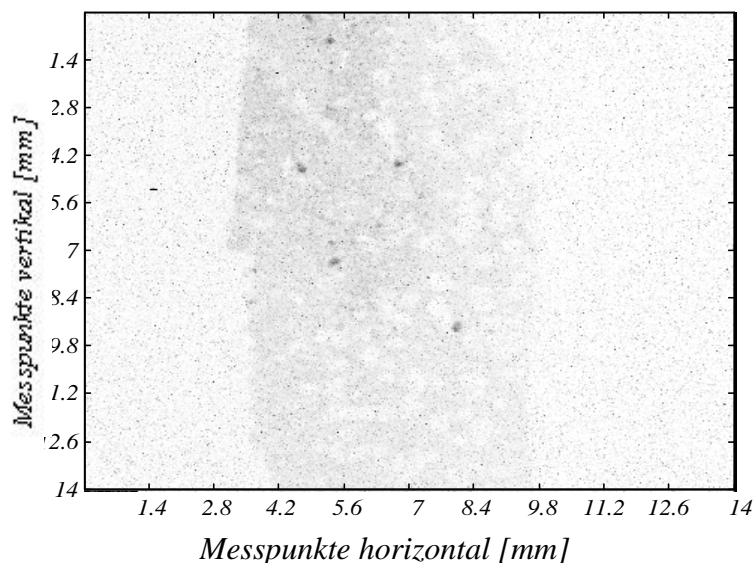


Abb. 66 Differenzbild der Anregung bei 9,0 KeV und 8,8 KeV (Kupfer) von Probe KHH 16

Die grau hervorgehobenen Punkte lassen auf Kupferpigmente schließen. Beim Vergleich mit den Farbbereichen auf dem Dünnschliff lässt sich der kupferhaltige Bereich dem blauen Farbbereich zuordnen. Das im grünen Farbbereich vermutete Kupfer ließ sich in gleicher Weise nicht darstellen, was vermutlich auf der zu geringen Empfindlichkeit der Methode beruht.

Die äußeren Umrisse der in Abb. 68 dargestellten Probe lassen sich auch in Abb. 67 erkennen. In diesem Probenbereich wurde die K_{α} -Linie des Eisens bei 7,112 KeV angeregt. Das wiederum kontrastärmere Differenzbild (Abb. 67) wurde aus der Anregung bei 7,2 KeV und 7,0 KeV berechnet. Die dunklen Bereiche im oberen Teil der Abbildung lassen auf einen Eisengehalt in der lichtmikroskopisch dargestellten roten Schicht (im Schwarz-Weiß-Bild schwarz!) schließen.

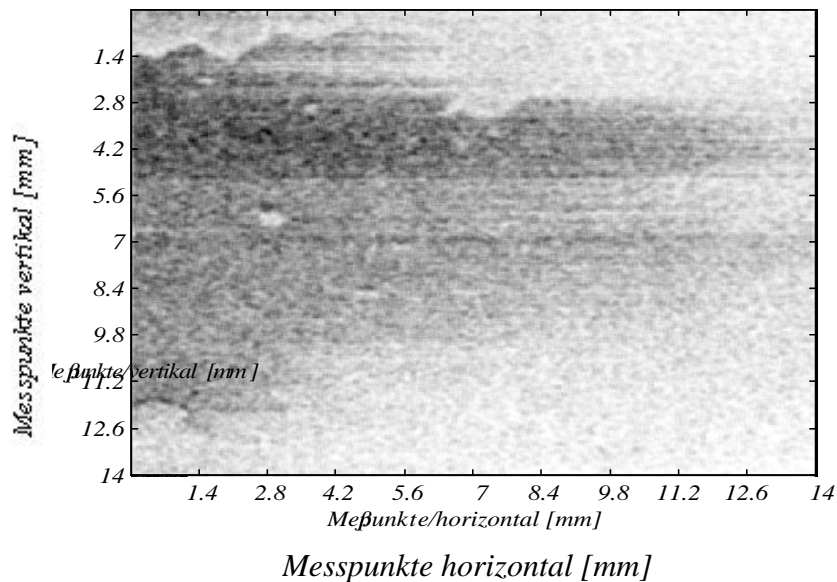


Abb. 67 Differenzbild der Anregung bei 7,2 KeV und 7,0 KeV (Eisen) von Probe KHH 16

Der im roten Bereich vermutete erhöhte Eisenanteil kann durch Vergleich beider Abbildungen bestätigt werden.

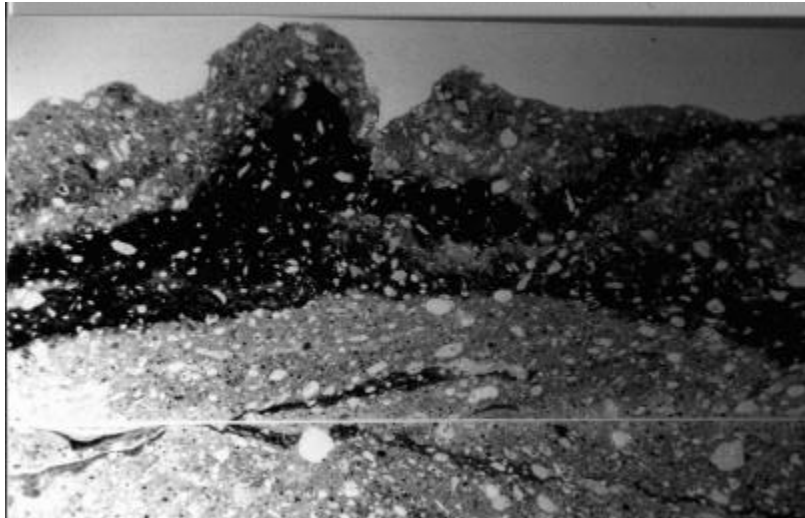


Abb. 68 *Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe KHH 16 in 25-facher Vergrößerung*

7 Zusammenfassung

Zu den Aufgaben der Gesteinsanalytik gehört die Untersuchung oberflächennaher Schichten mit geringen Dicken. Die vorliegende Arbeit untersucht die Eignung der LASER-ICP-MS zur direkten Elementbestimmung in solchen Schichten.

Als Probenmaterial standen zur Verfügung:

- vier verschiedene Sandsteine (Sander-Schilf-Sandstein, Obernkirchner-Sandstein, Regensburger-Grün-Sandstein, Gotland-Sandstein), aus denen Aufschluslösungen, Pellets und gesägte Probequader hergestellt wurden.
- schwarze Schichten auf einem Gesteinsbruchstück vom Leineschloss Hannover (H 94b) und auf einem Terracottastein, die in unbehandelter Form untersucht wurden.
- zwei antike Keramikscherben mit Bleiglasuren sowie sechs abgetragene Glasuren von unterschiedlichen Scherben, aus denen Aufschluslösungen und abgetragene Schichten hergestellt wurden.
- zwei heterogene Kunstmarmorproben (KHH 6, 16) mit unterschiedlichen Farbbereichen, aus denen Aufschluslösungen (Probe KHH16) und Dünnschliffe hergestellt wurden und die auch in unbehandelter Form vermessen wurden.
- Standardreferenzmaterialien NBS 2704 und BCR 142, aus denen Aufschluslösungen und Pellets hergestellt wurden.
- Komponenten zur Herstellung von Pelletstandards für die Messung schwarzer Schichten (Gips, Lehm, Ruß, Standardreferenzmaterialien NBS 1632a und NBS 1633a), aus denen Aufschluslösungen und nach Vermischung Pellets hergestellt wurden.

Folgende Untersuchungsmethoden für diese Proben kamen zur Anwendung:

- nasschemischer Aufschluss mit anschließender ICP-MS-Messung, zunächst für die Standardreferenzmaterialien NBS 2704 und BCR 142 zur Validierung der Methode, danach für die vier Sandsteine.
- nasschemischer Aufschluss mit anschließender ICP-MS-Messung für die fünf Komponenten zur Herstellung von Pelletstandards, für die Keramikscherben und für die drei Kunstmarmorproben.
- Röntgenfluoreszenzanalyse der Sandsteinpellets.

- LASER-ICP-MS-Messungen von unbehandelten Sandsteinen, Sandstein-Pellets, Mischpellets aus Referenzmaterialien für schwarze Schichten, schwarze Schichten der oben genannten Bruchstücke, Keramikscherben mit Bleiglasuren, Kunstmarmorproben.

Im Rahmen dieser Messungen wurde auch die Eignung von fünf verschiedenen Filtermaterialien für die Rückhaltung von im Gasstrom mitgerissenen Partikeln des Probenmaterials untersucht. Als geeignet erwies sich Papiervlies.

- X-Ray-Camera-Aufnahmen der Dünnschliffe von Kunstmarmorproben.

Die LASER-ICP-MS ist eine Relativmethode, d.h. sie benötigt für eine quantitative Elementbestimmung Bezugswerte, die mit anderen Methoden gewonnen werden müssen. Diesem Zweck dienten der nasschemische Aufschluss mit anschließender ICP-MS-Messung und die Röntgenfluoreszenzanalyse.

Als mögliche Schnellanalyse zur qualitativen bzw. halbquantitative Ermittlung der Elementzusammensetzung könnte die LASER-ICP-MS zur Vorbereitung von Messungen mit der X-Ray-Camera dienen, mit welcher jeweils nur ein einzelnes Element angeregt werden kann. Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurden auch einige Messungen mit der X-Ray-Camera durchgeführt.

Die Messungen lieferten folgende Ergebnisse:

Korrelationskoeffizienten, die aus Ergebnissen vergleichender ICP-MS-Messungen der Standardreferenzmaterialien mit deren zertifizierten Werte erhalten wurden, bestätigten Richtigkeit und Präzision der ICP-MS-Methode.

Gleiches gilt für die Korrelation zwischen ICP-MS- und RFA-Messungen an Sandsteinen.

Für die quantitative Bestimmung mit der LASER-ICP-MS wurden die Werte von ICP-MS und RFA an Sandsteinen zur Kalibrierung herangezogen. Diese erfolgte einmal mit gesägten Quadern und einmal mit gepressten Pellets der pulverisierten Gesteinsproben. In beiden Fällen ergab die Dreipunktkalibrierung Korrelationskoeffizienten, welche Richtigkeit und Präzision der LASER-ICP-MS bestätigten. Die mit Hilfe der Gesteinsquader erhaltenen Korrelationskoeffizienten mit Werten zwischen 0,9940 und 0,9995 lagen näher am Idealwert von 1 als die mit den Pellets erhaltenen Korrelationskoeffizienten mit Werten zwischen 0,9460 und 0,9902. Pellet-Standards können mit beliebigen Elementzusammensetzungen hergestellt werden. Diese Möglichkeit kann im Falle stark variierender Elementgehalte die Einbuße an Messgenauigkeit gegenüber unbehandelten Quadern rechtfertigen.

Für die direkte Untersuchung schwarzer Schichten steht wegen der geringen Schichtdicke außer der LASER-ICP-MS kein geeignetes Alternativverfahren zur Verfügung. Die Validierung anhand von Pellet-Standards aus Referenzsubstanzen ergab je nach Element Korrelationskoeffizienten zwischen 0,6163 und 0,9917.

Am Beispiel von Bleiglasuren wurde mit der LASER-ICP-MS das Isotopenverhältnis $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ bestimmt und mit den Werten der nasschemischen Aufschlussweise und der ICP-MS-Messungen verglichen. Die höhere Standardabweichung der Einzelmessungen bei der LASER-ICP-MS-Methode lässt auf Störungen schließen, die möglicherweise auf dem thermischen Energieeintrag des Lasers in die Probe beruhen.

An den Kunstmarmorproben wurde die laterale Elementverteilung in den unterschiedlichen Farbbereichen mit der LASER-ICP-MS-Methode gemessen. So wurden Elementgehalte halbquantitativ ermittelt, anhand derer anschließend eine Auswahl von Einzelementen für die anschließende Untersuchung mit der X-Ray-Camera getroffen werden konnte.

Die Messungen mit der X-Ray-Camera bestätigten qualitativ die Ergebnisse der LASER-ICP-MS.

Summary

An important part of the analysis of minerals is the investigation of thin layers closed to the surface. This paper investigates the question whether LASER-ICP-MS is useful for the direct evaluation of elements in such layers.

The following samples were used for the investigation:

- four different sandstones
- black layers on two different minerals
- two antique potsherds with plumb enamel as well as six other enamels from different potsherds
- two samples of heterogeneous artificial marble
- standard reference materials NBS 2704 and BCR 142
- various components for the preparation of pellets

The equipment for the investigations consisted of:

- ICP-MS of chemically disintegrated samples as well as RFA, of pellets, both for comparative purposes
- LASER-ICP-MS of the untreated majority of the samples
- X-Ray-Camera for the heterogeneous samples

The main results were as follows:

A comparison of correlation coefficients resulting from ICP-MS tests and the certified values of the standard reference materials confirm the exactness and precision of the ICP-MS method. The same applies to the correlation between ICP-MS and RFA of the sandstone samples. The analytical values of the latter were used for the calibration of LASER-ICP-MS. The comparison of various correlation coefficients allowed the conclusion that pellets, which can be prepared from any elements, are useful as standards in spite of certain drawbacks in accuracy.

LASER-ICP-MS is the only suitable method for the direct investigation of black layers due to their small thickness.

The plumb enamels were used as samples for the measurement of the isotope ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ both with LASER-ICP-MS and ICP-MS. The higher standard deviation with LASER-ICP-MS can be explained with the high thermal energy applied to the samples.

LASER-ICP-MS allowed a semi-quantitative screening of the elements of artificial marble, which enabled the selection of elements for the subsequent X-Ray-Camera investigation, which qualitatively confirmed the results of LASER-ICP-MS.

8 Literaturverzeichnis

ABELL, I.D. (1991): Performance Benefits of optimisation of Laser Ablation sampling for ICP-MS, in applications of plasma source mass spectrometry. G. Holland and A.N. Eaton (eds.), - The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1991, 209.

AMORT, H. (1994): Quantification of Geological Standards. - HASYLAB Jahresbericht, 993.

AMORT, H. (1998): Neuentwicklung eines XRF und kombinierten XRF/XRD-Analyseverfahrens mit der X-Ray-Camera zur Untersuchung der Systeme Silber/Eisen und Kupfer/Eisen. – Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg.

ARROWSMITH, P. (1987): Laser Ablation of solids for elemental analysis by inductively coupled mass spectrometry. - Anal. Chem. 59, 1437-1444.

BACKHAUS, K., ERICHSON, B., PLINKE, W., WEIBER, R. (1990): Multivariate Analysenmethoden. Eine anwendungsorientierte Einführung. - 6. Aufl., Springer-Verlag, Berlin.

BEHLEN, A. (1996): Reaktive Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre - Konzentrationsbestimmung und trockene Deposition auf Natursteine. - Dissertation, FB Chemie, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 29.

BENNETT, H., OLIVER, G.J. (1976): Development of fluxes for the analysis of ceramic materials by X-ray fluorescence spectrometry. - Analyst 101, 803-807.

BERGER, H. (1985): Anwendung atomspektroskopischer Methoden – insbesondere Graphitrohr-AAS – zur Bestimmung ökotoxischer Elemente in typischen Umweltproben. – Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg.

BRERETON, R.G. (1987): Chemeometrics in analytical chemistry. A review. Analyst 112, 1635 – 1657.

BROWN, D.S., BEAR, R.S., BLANK, T.B. (1992): Chemeometrics. Anal. Chem. 64, 22 R – 49 R.

CHRISTEN, H.R. (1985): Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. - 8. Aufl., Otto Salle Verlag, Frankfurt a. M.

COMMUNITY BUREAU OF REFERENCE (1988): BCR Information Reference Materials BCR CRM 38, Report EUR 11448 EN, Commission of the European Communities.

DANNECKER, W., STEIGER, M. (1991): Der Einfluß von Luftschadstoffen auf die Verwitterung von Natursteinen. Jahresberichte Steinzerfall – Steinkonservierung, Verlag Ernst & Sohn, Berlin.

DATE, A.R. (1981): Plasma Source Mass Spectrometry using an Inductively Coupled Plasma and a High-Resolution Quadrupole Mass Filter: - *Analyst*, 106, 1255.

DOERFFEL, K. (1990): Statistik in der analytischen Chemie. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

DOUGLAS, D.J., FRENCH, J.B. (1981): Elemental analysis with a microwave induced plasma quadrupole mass spectrometer system. - *Anal. Chem.* 53, 37-41.

DOUGLAS, D.J., FRENCH, J.B. (1988): Gas dynamics of the inductively coupled plasma mass spectrometry interface. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* 3, 743.

DOUGLAS, D.J., HOUK, R.S. (1985): Inductively coupled plasma mass spectrometry. *Prog. - Anal. At. Spectrosc.* 8, 1.

DOUGLAS, D.J., QUAN, E.S.K., SMITH, R.G. (1983): Elemental analysis with an atmospheric pressure plasma (MIP/ICP) quadrupole mass spectrometer system. - *Spectrochim. Acta* 38 B, 39-48.

EICHLER, H.J., EICHLER, J. (1995): Laser, High-Tech mit Licht. - Springer-Verlag, Berlin.

FESER, K., KÖGLER, W. (1979): The quadrupol mass-filter for GC/MS applications. - *J. Chromatorgr. Science* 17, 57.

FRESENIUS, W., GÜNZLER, H., HUBER, W., LÜDERWALD, I., TÖLG, G. WISSER, H. (1985): Analytiker Taschenbuch Band 5, Springer-Verlag, Berlin.

FUNK, W., DAMMANN, V., DONNEVERT, G. (1992): Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.

GOTTGETREU, R. (1974): Physikalische und Chemische Beschaffenheit der Baumaterialien. Julius Springer Verlag, Berlin.

GRAY, A.L. (1985): Solid sample introduction by Laser Ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. - *Analyst* 110, 551.

GRAY, A.L., DATE, A.R. (1983): Inductively coupled plasma source mass spectrometry using continuum flow ion extraction. - *Analyst* 108, 1033-1050.

GRIMM, W.D. (1990): Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland. – Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München.

GRIMM, W.D., SCHWARZ, U. (1985): Naturwerksteine und ihre Verwitterung an Münchener Bauten und Denkmälern , Überblick über eine Stadtkartierung. - Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes f. Denkmalpflege 31, 28-118, Natursteinkonservierung, Intern. Koll., München, 1984.

HALLER, M., KNÖCHEL, A., RADTKE, M. (1996): Improved Capillary Optics for the X-ray Microprobe. - HASYLAB Jahresbericht, 1996.

HAMESTER, M., WIEDERIN, D. (1997): Ultratrace multielement determinations in photoresist materials using High Resolution ICP-MS and a desolved Low-Flow nebulizer. Finnigan MAT Application Report 11: Photoresists.

HAMESTER, M. (1993): Minimierung von Störeinflüssen bei der Anwendung der ICP-Atommassenspektrometrie in der Spurenanalytik. – Dissertation, FB Chemie, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 19.

HAUPT, O. (1999): Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen und Entwicklung eines automatisierten Probenahme- und Analysesystems. – Dissertation, FB Chemie, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 34.

HENRION, R., HENRION, G., SZUKALSKI, K., FABIAN, I., THIESIES, A., HEININGER, P. (1991): Parametric and bootstrap estimations of confidence intervals for representative sample weights. *Fresenius J. Anal. Chem.* 340, 1 - 5.

HOUK, R.S., FASSEL, V.A., FLESCHE, G.D., SVEC, H.J., GRAY, A.L., TAYLOR, C.E. (1980): Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. - *Anal. Chem.* 52, 2283-2289.

JARVIS, K.E. (1988): Inductively coupled plasma mass spectrometry, a new technique for the rapid or ultra-trace level determination of the earth elements in geological materials. - *Chem. Geol.* 68, 31-39.

JARVIS, K.E., GRAY, A.L., HOUK, R.S. (1992): Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Blackie & Son Ltd., Glasgow.

KAWAGUCHI, H., TANAKA, T. MIZUIKE, A. (1988): Continuum background in ICP-MS. - Spectrochim. Acta 43 B, 955-962.

KERSTEN, M., FÖRSTNER, U., KRAUSE, P., KRIEWS, M., DANNECKER, W., GARBE-SCHÖNBERG, C.-D., HÖCK, M., TERZENBACH, U., GRAßL, H. (1992): Pollution source reconnaissance using stable lead isotope ratios ($^{206/207}\text{Pb}$), in J.-P. Vernet (ed.), Impact of heavy metals on the environment. - Elsevier, Amsterdam, 311.

KRAUSE, P. (1993): Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der ICP-MS und der Laser-ICP-MS in der Umweltanalytik – Dissertation, FB Chemie, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 18.

KÜHN, H. (1986): Gefasste Bildwerke, Farbe, Farbmittel, Pigmente und Bindemittel in der Malerei. - Arbeitsheft **40**, Bayerische Denkmalpflege.

KURZ, E.A. (1979): Channel electron multipliers. - Am. Lab. 11, 67-82.

LACHANCE, G.R., CLAISSE, F. (1995): Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, ff. John Wiley & Sons.

LECHTENBERG, F. (1994): Höchststortsauflösende Röntgenfluoreszenzanalyse mit weißer Synchrotronstrahlung. - Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Münster.

MANGELS, H. (1992): Konzeption, Aufbau und Betrieb einer Simulationsanlage für komplexe Schadgasatmosphären sowie Untersuchungen zur Verwitterung von Naturwerksteinen – Dissertation, FB Chemie, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 16.

MARING, H., SETTLE, D.M., BUAT-MÉNARD, P., DULAC F., PATTERSON, C.C. (1987): Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean region. - Nature 300, 154.

MASSART, D.L., VANDEGINSTE, B.G.M., DEMING, S.N., MICHOTTE, Y., KAUFMANN, L. (1990): Chemometrics: A textbook. - 3. Aufl., Elsevier, Amsterdam.

MEYBERG, F.B. (1986): Anwendung der Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma zur Elementbestimmung in umweltrelevanten Proben. - Dissertation, FB Chemie, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 5.

MOCHIZUKI, T., SAKASHITA, A., IWATA, H., KAGAYA T., SHIMAMURA, T., BLAIR, P. (1988): Laser Ablation for direct elemental analysis of solid samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. - *Anal. Sci.* 4, 403.

MOCHIZUKI, T., SAKASHITA, A., AKIYOSHI, T., IWATA, H. (1989): Direct analysis of steels by inductively coupled plasma emission spectrometry with a Q-switched neodymium:YAG laser. - *Anal. Sci.* 5/5, 535.

NAUMANN, K. (1983): Differenzierte Probenahme und Analytik von Aerosolen unter Anwendung atomspektrometrischer Methoden – Ein Beitrag für künftige Immissionsüberwachungen – Dissertation, FB Chemie, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg.

NEUMANN, H.H., STEIGER, M., WASSMANN, A., DANNECKER, W. (1993): Aufbau, Ausbildung schwarzer Gipskrusten und damit zusammenhängender Gefügeschäden von Naturwerksteinen am Beispiel des Leineschlusses (Hannover). - *Jahresberichte Steinzerfall - Steinkonservierung* 3, 151 – 167, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 1991.

NEUMANN, H.H. (1994): Aufbau, Ausbildung und Verbreitung schwarzer Gipskrusten, dünner schwarzer Schichten und Schalen sowie damit zusammenhängender Gefügeschäden an Bauwerken und Naturstein. – Dissertation, FB Chemie, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 24.

PERMUTT, T., EDLAND, S.D., MOEZZI, M., GROSSER, S.C. (1991): Likelihood techniques for interlaboratory calibration in the national stream survey. *J. Chemometrics* 5, 299 – 308.

PERKIN-ELMER (1991): Gerätehandbuch Laser-Sampler Modell 320, Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen.

PERKIN-ELMER (1992): Reference Manual Elan 5000, Inductively Coupled Mass Spectrometry. Perkin-Elmer GmbH, Norwalk, Connecticut, U.S.A.

PURSCHE, J. (1988): Entwicklungsgeschichte des polierten Putzes. - *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 1, 7.

REITMEIR, C. (1992): Stuckmarmor. Wie wird er hergestellt, welche Schäden treten auf, wie kann man ihn restaurieren? - *Restaura* 98, 4, 234-242.

SANTEN, M. (1986): Spurenanalytische Elementbestimmung in Sandsteinproben des Kölner Domes. – Diplomarbeit, FB Chemie, Universität Hamburg.

SHATTUK, T.W., GERMANI, M.S., BUSECK, P.R. (1991): Multivariate statistics for large data sets: Application to individual aerosol particles. *Anal. Chem.* 63, 2646 – 2656.

STEIGER, M. (1991): Die anthropogenen und natürlichen Quellen urbaner und mariner Aerosole, charakterisiert und quantifiziert durch Multielementanalyse und chemische Receptormodelle. – Dissertation, FB Chemie, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 11.

STOFFREGEN, J. (1991): Charakterisierung der Immissionssituation von Kulturbauten und Gesteinsprüfkörpern in verschiedenen Orten Deutschlands mit Hilfe stationärer und mobiler Messstationen. – Dissertation, FB Chemie, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 13.

THOMPSON, M. (1982): Regression methodes in the comparison of accuracy. *ANALYST* 107, 1169 – 1180.

ULRICH, A. (1989): Vergleichende Elementbestimmungen an Naturwerksteinproben unter besonderer Berücksichtigung des Siliciums. – Diplomarbeit, FB Chemie, Universität Hamburg.

VAN LOON, J.C., PARISSSES, C.M. (1969): Scheme of silicate analysis based on the lithium metaborate fusion followed by atomic-absorption-spectrometry. - *Analyst* 94, 1057-1062.

VINCZE, L. (1994): Quantitative Valibration of elemental intensities by means of a detailed Monte Carlo simulation model. - *HASYLAB Jahresbericht*, 917.

WINGE, R.K., PETERSON, V.J., FASSEL, V.A.: (1979): Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Prominent Lines, *Appl. Spectrosc.* 33, 206-219.

WITTENBURG, C. (1994): Trockene Schadgas- und Partikeldeposition auf verschiedene Sandsteinvarietäten unter besonderer Berücksichtigung atmosphärischer Einflußgrößen. – Dissertation, FB Chemie, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd. 22.

WROBLEWSKI, T. (1994): An X-Ray-Camera. - HASYLAB Jahresbericht, 981.

WROBLEWSKI, T. (1996 a): Application of a CCD-Camera system for x-ray diffractometric investigations of a single grain in coarse grained material. – HASYLAB Jahresbericht.

WROBLEWSKI, T. (1996 b): Reduction for multidimensional datasets obtained with an X-ray-camera. - HASYLAB Jahresbericht.