

Eine Kryo-Probenkammer für die Elementspurenanalyse in gefrorenen Proben mit der Laserablations-ICP-MS

H. Reinhardt, M. Kriews, E. Dunker, I. Beninga¹, K.-R. Nolte²

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Am Handelshafen 12, D-27570 Bremerhaven, Email: hreinhardt@awi-bremerhaven.de

¹Fa. Impres GmbH, Varreler Landstrasse 9, D-28259 Bremen, Email: beninga@mpres.hb.uunet.de

²Fa. W. Ludolph, Seeborg 5, 27572 Bremerhaven, Email: kai-rupert.nolte@udolph.de

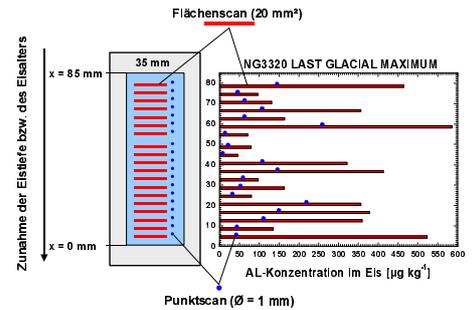
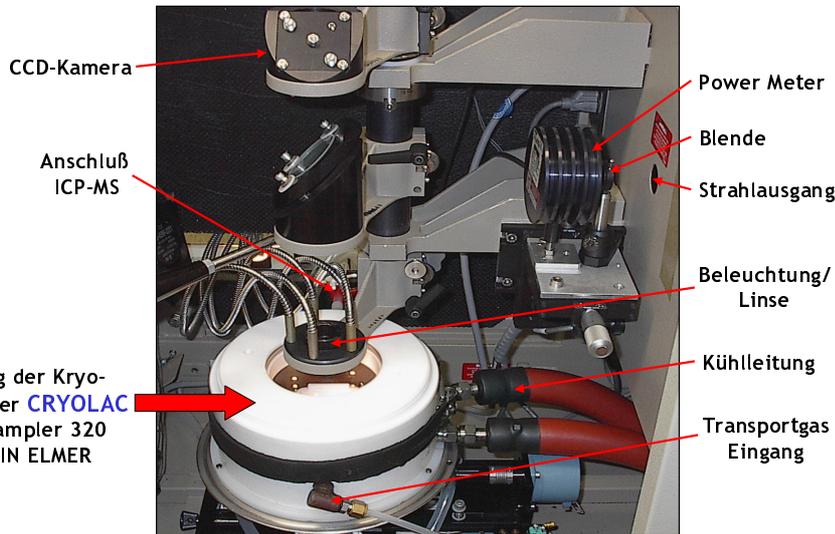


Abb. 2: Hochaufgelöste Al-Signatur in einer Tiefeneisprobe aus Grönland

- Die Auflösung der von uns eingesetzten Methode ist begrenzt durch den Durchmesser des IR-Laser-Einschußkraters (ca. 300 µm).
- Das Kryo-Pasterelektromikroskop zeigt die Struktur und Ausdehnung eines Laser-Einschußkraters auf der Eisoberfläche nach 50 Schüssen (Abb. 3).
- Die Kalibrierung des Systems erfolgt durch ein schrittweises Einfrieren von Standardlösungen.
- Mit den hergestellten Eisstandards konnten erfolgreiche Analysen für **62 Isotope direkt aus dem gefrorenen Feststoff** durchgeführt werden.
- Die erreichten Nachweisgrenzen liegen im Bereich von ng/kg für die Elemente Na, Mg, Al, Zn, Cd, Pb, Seltene Erden, Th, U und von µg/kg für die Elemente Ca und Fe.

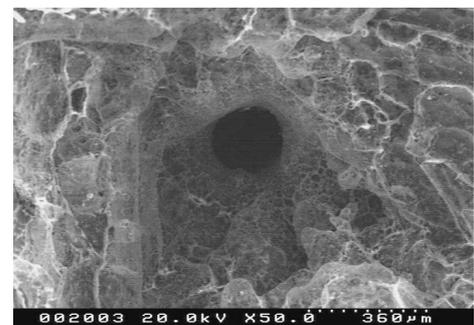


Abb. 3: Kryo-Pasterelektromikroskop-Aufnahme eines Einschußkraters auf einer Eisoberfläche

Für die Elementanalyse in gefrorenen Proben wurde vom Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung in Kooperation mit der Fa. Impres GmbH und dem ISAS Berlin eine neuartige Kryo-Probenkammer für die LA-ICP-MS entwickelt (Patent-Nr.: DE 19934561.9-52), die von der Fa. W. Ludolph Bremerhaven kommerziell gefertigt wird.

Ein Anwendungsbeispiel aus der AWI-Forschung

1. Einleitung:

- Elementgehalte im Eis der Polkappen liefern wichtige Informationen aus über 450.000 Jahre Erdklimageschichte.
 - Die Auswertung von Elementsignaturen in Eisbohrkernen aus großer Tiefe (bis 3 km) ist bisher meßtechnisch schwierig, da der hohe Druck die Jahresniederschläge auf wenige Millimeter zusammendrückt.
 - Herkömmliche Lösungsanalytik liefert nicht die erforderliche zeitliche Auflösung für die Klimarekonstruktion aufgrund der geringen Volumina.
- ### 2. Experimentelles:
- Das entwickelte LA-ICP-MS-Verfahren (Laserablation induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometrie) ermöglicht erstmalig die Analyse geringster Elementgehalte in Eisbohrkernproben aus Grönland mit einer bisher nicht erreichten räumlichen und damit zeitlichen Auflösung auch in tiefen Eisschichten.
 - Ein fokussierter IR-Laserstrahl (1064 nm) trägt feinste Eispartikel von der Oberfläche der Eisprobe ab, die in der Kryo-Probenkammer CRYOLAC auf -45°C gekühlt wird.
 - Das Probenaerosol wird mittels eines Transportgases (Argon) in ein ICP-MS vom Typ ELAN 6000 der Fa. PERKIN ELMER weitergeleitet und hinsichtlich seiner Elementzusammensetzung untersucht (siehe Abbildung 1).

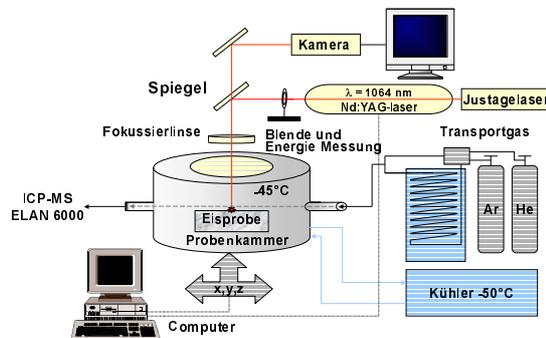


Abb. 1: Experimenteller Aufbau zur Elementanalyse in Eisbohrkernen mit LA-ICP-MS

3. Ergebnisse:

- Abb. 2 zeigt exemplarisch eine hochaufgelöste Signatur für das Element Aluminium in einer Eisprobe eines grönländischen Eisbohrkerns aus einer Tiefe von 1826 Metern (24200 Jahre vor heute).
- Al dient bei unseren Untersuchungen als ein Element, das für den Eintrag von Mineralstaub in das Inlandeis charakteristisch ist.

Vorteile einer LA-ICP-MS Analyse mit der Kryo-Probenkammer CRYOLAC:

- Analyse der räumlichen Verteilung der Elementkonzentration in gefrorenen Proben bei -45°C.
- Feststoffanalyse, d.h. kein Aufschluß notwendig
- geringes Kontaminationsrisiko

Anwendungsgebiete:

Geologie/Glazilogie:

Klimarekonstruktion durch die Analyse von Elementsignaturen in Eisbohrkernen aus polaren Eisschilden oder in Sedimentbohrkernen.

Biologie/Pharmazie/Medizin:

Untersuchungen an tiefgefrorenen biologischen Materialien, z.B. zur Charakterisierung der räumlichen Verteilung von Spurenelementen in Gewebeproben. Diese Fragestellung spielt eine entscheidende Rolle in der Tumorforschung sowie im Bereich des Metallabriebes bei Implantationen künstlicher Gelenke.

Technische Details / Spezifikationen:

- Dimension*: Höhe = 11 cm
Ø = 20 cm
- Material: Innenraum aus hochreinem Kupfer, Ummantelung aus Teflon
- Anschluß: Transportgas Ein-/ Ausgang
Kühlleitung Ein-/ Ausgang
- Kühlung: mit Siliconöl oder Ethanol bis -45°C
- Optik*: Quarz-Optik für z.B. IR-Laser
- Preis: auf Anfrage

*je nach Anforderung

4. Ausblick:

- Zukünftige Untersuchungen sollen zeigen, wo im Eiskristallgitter deponierte Spurenstoffe angereichert und aufkonzentriert werden.
- Untersuchungen an tiefgefrorenen biologischen Materialien zur Charakterisierung der räumlichen Verteilung von Spurenelementen in Gewebeproben.

5. Literatur zur wissenschaftlichen Arbeit:

- Reinhardt, H. (2002). Entwicklung und Anwendung eines Laserablations-ICP-MS-Verfahrens zur Multi-elementanalyse von atmosphärischen Einträgen in Eisbohrkernen, Dissertation, Universität Bremen. <http://www.awi-bremerhaven.de/Publications/Pei2002a.pdf>
- Reinhardt, H., Kriews, M., Miller, H., Schrems, O., Lüdke, C., Hoffmann, E., Skole, E. (2001). Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a new tool for trace element analysis in ice cores, *Fres. J. Anal. Chem.* 370, 629-636. <http://www.awi-bremerhaven.de/Publications/Pei8888a.pdf>
- Kriews, M., Reinhardt, H., Beninga, I., Dunker, E., Lüdke, C., Hoffmann, E., Skole, E. (2001). Patent-Nr. DE 19934561.9-52, München.