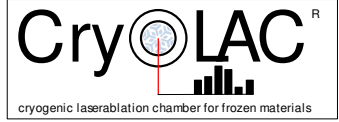


## - Einsatz einer neuartigen kryogenen Ablationskammer für die Spurenelementanalyse in gefrorenen Proben mit LA-ICP-MS

H. Reinhardt, M. Kriews, H. Miller

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung,

Am Handelshafen 12, D-27570 Bremerhaven, Email: hreinhardt@awi-bremerhaven.de

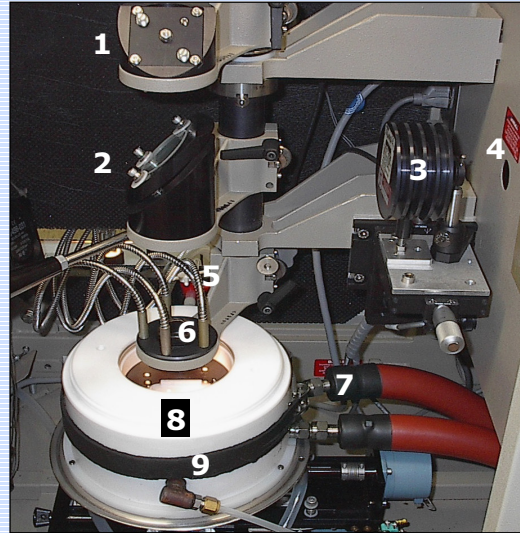


### Unsere Idee...

Für die direkte, hochaufgelöste 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 kühlbare Probenkammer - CRYOLAC<sup>®</sup> (cryogenic laser ablation chamber) - für die LA-ICP-MS entwickelt (Patent-Nr.: DE 19934561.9-52). Das Eis der Polarregionen ist ein Klimaarchiv. Bisher konnten klimarelevante Elementsignaturen in Eisbohrkernen nur mit Lösungsanalytik und geringer Ortsauflösung bestimmt werden. Durch Direktanalyse mit LA-ICP-MS bei -45°C wird nun eine hohe Ortsauflösung von bis zu 300 µm ermöglicht. Damit können selbst im Tiefeneis (>1000m), wo der Niederschlag eines Jahres auf wenige Millimeter zusammengepresst ist, Jahresschichten aufgrund ihrer Elementsignaturen (Mineralstaub- u. Seesalzpartikel) erkannt werden. Im Eis archivierte Depositionen atmosphärischer Partikel können durch gezielte ortsauflöste Analysen charakterisiert werden.

### Ihre Applikation...?

Die CRYOLAC<sup>®</sup> wurde für eine spezielle Anwendung in der Polarforschung entwickelt. Eine weitere interessante Anwendung liegt in der Elementanalyse von weichen, wasserhaltigen Gewebeprobe. Bislang gibt es nur wenige Studien über die Anwendbarkeit der Laserablation auf frische weiche Gewebeprobe, z.B. Leber oder Gehirn. Der Grund liegt in dem rel. hohen Wassergehalt von > 30%. Das macht den Ablationsprozess in einer herkömmlichen Kammer schwer kontrollierbar. Durch den Einsatz einer kühlbaren Probenkammer wird die Direktanalyse derartiger Proben im gefrorenem Zustand mittels LA-ICP-MS ermöglicht.



Anordnung der Kryo-Probenkammer CRYOLAC<sup>®</sup> im Laser Sampler 320 von PERKIN ELMER

- 1 CCD-Kamera
- 2 Spiegel
- 3 Blende u. Power-Meter
- 4 Strahlengang
- 5 Transportgas Ausgang
- 6 Beleuchtung/Linse
- 7 Kühlleitung
- 8 Probenkammer CRYOLAC<sup>®</sup>
- 9 Transportgas Eingang

### Technische Details der CRYOLAC<sup>®</sup>

Dimension*	Bauhöhe: 11 cm Durchmesser: 20 cm
Volumen*	730 mL
Probengröße*	max. 1 cm/5 cm/10 cm (H/B/T)
Material	Innenraum aus hochreinem Kupfer Ummantelung aus Teflon
Anschlüsse	Transportgas Ein-/Ausgang Kühlleitung Ein-/Ausgang
Kühlung	durch externen Umlaufkühler
Kühlmedium	Silikonöl oder Ethanol
Temperaturbereich	bis -50°C
optisches Fenster*	Quarz-Optik für z.B. IR-Laser Ø = 10 cm
Auswaschzeiten	ca. 7 min

\* kann je nach spezieller Anforderung gefertigt bzw. eingesetzt werden

### Weitere Informationen zum Thema

Reinhardt H., Kriews M., Miller H., Schrems O., Lüdke C., Hoffmann E., Skole J. (2001): Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a new tool for trace element analysis in ice cores, Fresen. J. Anal. Chem., 370, 5, 629-636.

Reinhardt H., Kriews M., Miller H., Lüdke C., Hoffmann E., Skole J. (2003): Application of LA-ICP-MS in polar ice core studies, Analytical and Bioanalytical Chemistry, published online first, DOI: 10.1007/s00216-003-1793-5, Springer-Verlag, in press.

Auf unseren Technologie-Transfer Seiten im Internet:  
www.awi-bremerhaven.de/TT/cryolac/cryolac\_1.html

### Elementanalysen in Eisbohrkernen

- Das entwickelte LA-ICP-MS-Verfahren (laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry) ermöglicht erstmalig die Analyse geringster Elementgehalte sowie die Charakterisierung von Staubhorizonten (Abb. 1) in Eisbohrkernen aus Grönland (Abb. 2) mit einer bisher nicht erreichten räumlichen und damit zeitlichen Auflösung (hinsichtlich der erdgeschichtlichen Klimainformation) auch in tiefen Eisschichten.
- Ein fokussierter IR-Laserstrahl eines Nd:YAG-Lasers (1064 nm) trägt feinste Eispartikel von der Oberfläche der Eisprobe ab, die in der kühlbaren Probenkammer auf -45°C gehalten wird.
- Das Probenaerosol wird mittels eines Transportgases (Argon) in ein ICP-MS vom Typ ELAN 6000 der Fa. Perkin Elmer/Sciex weitergeleitet und hinsichtlich seiner Elementzusammensetzung untersucht (Abb. 3).

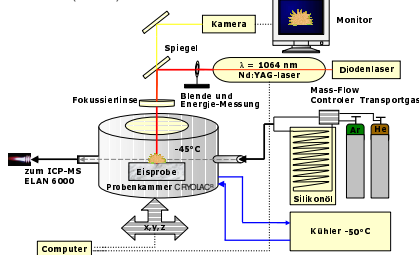


Abb. 3: Experimenteller Aufbau für die Detektion von Elementsignaturen in Eisbohrkernen

- Abb. 4 zeigt exemplarisch eine hochaufgelöste Signatur für das Element Aluminium in einer Tiefeneis-Probe eines grönländischen Eisbohrkerns aus einer Tiefe von 1.826 Metern (24.200 Jahre vor heute). Aus der Signatur (Min/Max) können saisonale Variationen abgelesen werden, die bei der Datierung des Kerns helfen.
- Al dient bei unseren Untersuchungen als ein Element, das für den Eintrag von Mineralstaub in das Inlandeis charakteristisch ist.
- Die Eisoberfläche wird senkrecht zur Kernachse mit einem Raster aus bis zu 20 Flächen (eine Fläche=20 mm<sup>2</sup>) beprobt. Pro Fläche werden 6 Einzelmessungen durchgeführt. Der Mittelwert aller gemessenen Flächen (senkrechte rote Linie) stimmt gut mit dem Literaturwert (senkrechte gepunktete Linie) überein. Die Auflösung der klimatischen Information beträgt hier 4mm und ist bedingt durch den Abstand der einzelnen Flächen untereinander. Wird mit einem Punktraster gearbeitet, so ist die Auflösung nur begrenzt durch den Durchmesser des IR-Laser-Einschubkraters (ca. 300 µm).
- Das Kryo-Rasterelektronenmikroskop zeigt die Struktur und Ausdehnung eines Laser-Einschubkraters auf der Eisoberfläche nach 50 Schüssen (Abb. 5).
- Die Kalibrierung/Validierung des Systems erfolgt mit eingetragenen Standardlösungen/Standardreferenzmaterialien, die nach einer speziellen Prozedur durch schrittweises Einfrieren hergestellt werden.
- Mit der hier vorgestellten Methode wurden bis zu 62 Isotope direkt aus dem gefrorenen Feststoff analysiert. Die optimierten Betriebsparameter für ICP-MS und Laser sind in Tab. 1 aufgelistet. Das Signal von <sup>17</sup>OH (aus dem Eis) wurde als interner Standard verwendet.

## Anwendungsbeispiele für die CRYOLAC<sup>®</sup> aus unserer Erfahrung



Abb. 1: Sichtbare Staubhorizonte in einer Eisprobe

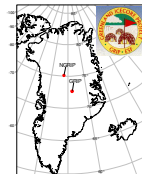


Abb. 2: Bohrlokationen in Grönland (NGRIP-North Greenland Ice Core Project)  
Projekt NGRIP 1996-2001  
Position: 75,1 °N, 42,3 °W  
Bohrtiefe: 3000 m  
Eisalter: >200.000 Jahre  
www.glaclology.gly.ku.dk/ngrip/index.htm

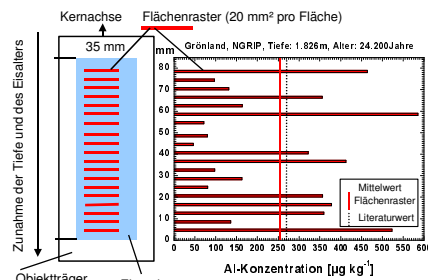


Abb. 4: Al-Signatur in einer Grönländischen Eisprobe aus einer Tiefe von 1.826 m. Die hochaufgelöste Elementsignaturen zeigt saisonale Variationen (Sommer/Winter) des Mineralstaubeintrages (Al-Gehalt) aufgrund sich ändernder meteorologischer Bedingungen

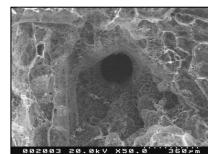


Abb. 5: Laser-Einschubkrater (Ø=300 µm) auf einer Eisoberfläche nach 50 Schuss

**Nachweisgrenzen:**  
Pb ≅ 0,001 µg kg<sup>-1</sup>  
Na, Mg, Al, Zn ≅ 0,1 - 1 µg kg<sup>-1</sup>  
Fe, Ca ≅ 1 - 10 µg kg<sup>-1</sup>

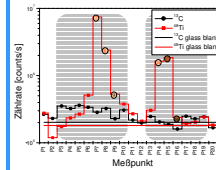
**Wiederfindung für gefrorene SRM:**  
Na, Mg, Al, Ca, Fe, Zn, Cd, Pb ≅ ± 10 %

Tab. 1: Optimierte Betriebsparameter für die Elementanalyse in Eisbohrkernen

ICP-MS	PerkinElmer/Sciex ELAN 6000
RF-Power	1300 W
Trägergas	0,92 L min <sup>-1</sup>
Auto Lens	on
Massen für Optimierung	<sup>17</sup> OH, <sup>24</sup> Mg, <sup>103</sup> Rh, <sup>208</sup> Pb, CeO <sub>2</sub> , Ca, Ba <sup>++</sup> /Ba
Laser	Nd:YAG, 1064 nm
Pulse Mode	Q-switched
Schuss-Frequenz	10 Hz
Laser-Energie	300 mJ
Kraterdurchmesser	300 µm

### 2-D Elementanalysen in gefrorenem Gewebe

- In Zusammenarbeit mit der TU Hamburg-Harburg wurde in einem Projekt die Anwendung der CRYOLAC<sup>®</sup> bei der Laserablation von weichen Gewebeprobe untersucht. Als Probenmaterial standen tiefgekühlte Dünnschnitte von Hamstergewebe auf Objektträgern zur Verfügung.
- Die wissenschaftliche Fragestellung bei der Untersuchung war der Verbleib des Abbrüdes eingesetzter Titan-Gelenkimplantate in einzelnen Körper- bzw. Organanteilen der Tiere.
- Ohne Kalibrierung wurden Ti-Signaturen mittels eines Punktrasters analysiert. Neben <sup>48</sup>Ti wurde <sup>13</sup>C zur Kontrolle, ob der Laserstrahl Gewebe oder den Objektträger (Glas) ablatiert, mitgemessen. Abb. 5 zeigt die erhaltenen Zählraten (counts/s) für die jeweiligen Meßpunkte 1-21 (Spots). Tab. 2 zeigt die optimierten Meßparameter. Die grauen Flächen im Diagramm zeigen die Spots im Gewebe. Ablatiert der Laser Gewebe, steigt der <sup>13</sup>C-Gehalt im Vergleich zum Glas-Blank signifikant an. Deutlich zu erkennen, die 4 Spots mit erhöhtem Ti-Gehalt (Punkte 7, 8, 14 und 15), die alle im selben Bereich der Probe liegen. Hier wurden wahrscheinlich abgeriebene Ti-Partikel gefunden.
- Die Temperatur in der Kammer lag während der Analyse bei -45°C. Das Foto (rechts) zeigt die analysierte Gewebeprobe mit dem Punktraster. Die mikrotomierten Gewebe-Dünnschnitte hatten eine Dicke von ca. 100 µm.



Tab. 2: Optimierte Meßparameter für die Elementanalyse in gefrorenem Gewebe

RF-Power	1400 W
Trägergas	1 L/min
Laser-Energie	300 mJ
Anzahl der Schüsse	200/Spot
Schuss-Frequenz	10 Hz



### Zusammenfassung und Ausblick

- Hochaufgelöste 2D-Elementanalysen in Eisbohrkernen mit LA-ICP-MS ermöglichen nun die Detektion von Signaturen in tiefen komprimierten Eisschichten und geben Hinweise über klimatische Bedingungen in der Paläoatmosphäre.
- Die Elementanalyse von gefrorenem Gewebe durch LA-ICP-MS in Kombination mit einer kühlbaren Probenkammer schafft neue Perspektiven für die bioanalytische und medizinische Forschung, z.B. im Bereich der Hirn- u. Tumorforschung. Erste Versuche mit gefrorenem Hamstergewebe haben gezeigt, daß auch weiches Gewebe durch Direktanalyse mit LA-ICP-MS analysiert werden kann.

- Zukünftige Untersuchungen an Eisproben sollen zeigen, wo im Eiskristallgitter Verunreinigungen (deponierte Aerosolpartikel) angereichert werden. Man weiß, daß einige Spezies (z.B. SO<sub>2</sub><sup>-</sup>) an Korngrenzen (sog. Triple-Junctions) lokalisiert sind und durch Diffusionsprozesse wandern können. Dies würde Unschärfen bei der Datierung und Synchronisation unterschiedlicher Eisbohrkerne erklären. Für diese Untersuchungen wird das optische System des Lasers modifiziert und ein TV-Mikroskop eingebaut.