

**Quantifizierung von Konzentrationsgradienten
im μm -Bereich
mittels Laserablation-ICP-MS**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Susan Gruhl

geboren am 19.09.1977 in Leisnig

2006

Referentin: Prof. Dr. Carla Vogt

Korreferentin: PD Dr. Nina Ulrich

Tag der Promotion: 15.12.2006

Zusammenfassung

Die quantitative Beschreibung von Konzentrationsgradienten erfordert Analysetechniken mit hoher Ortsauflösung und hoher Nachweisempfindlichkeit. In dieser Arbeit wurden neuartige Materialien mit Konzentrationsgradienten im Prozent- als auch im ppm-Bereich untersucht.

Zu diesen Materialien gehören Halbleitermaterialien des $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Typs, bei denen ein Konzentrationsgradient durch die Diffusion von Schwefel in ZnSe-Kristalle erzeugt wird. Des Weiteren wurde der Verbleib von biologisch abbaubaren Magnesiumimplantaten untersucht, bei denen ein Konzentrationsgradient durch die Einlagerung der Legierungselemente in den umgebenden Knochen entsteht.

Die Untersuchung dieser Gradienten erfolgte mit Laserablation - induktiv gekoppelter Plasma - Massenspektrometrie (LA-ICP-MS). Diese Kopplungstechnik verbindet die hohe Ortsauflösung von wenigen Mikrometern durch den Probenabtrag mittels Laser mit den Vorteilen der ICP-MS wie Multielementfähigkeit, geringe Nachweisgrenzen und einem weiten linearen dynamischen Messbereich. Für die Quantifizierung der Konzentrationsgradienten mit dieser Technik wurden verschiedene Strategien angewendet. Dazu zählen die Normierung der Messsignale auf 100 Gew%, externe matrix-angepasste als auch externe nicht-matrix-angepasste Kalibration. Die matrix-angepasste Kalibration erforderte dabei die Herstellung und Charakterisierung von Referenzstandards für die beiden Matrizes.

Die mit LA-ICP-MS erhaltenen Ergebnisse wurden mit weiteren Analysemethoden (μ -RFA, REM-EDX, fs-LA-ICP-OES, PIXE) verifiziert. Dabei konnte die Eignung der LA-ICP-MS für die quantitative Charakterisierung von Konzentrationsgradienten in neuartigen Materialien bzw. für die Untersuchung zur Verteilung biologisch abbaubarer Implantatbestandteile im umgebenden mineralischen Knochengewebe gezeigt werden.

Schlagworte: Halbleitermaterialien, Implantatabbauprodukte, Matrixeffekte

Abstract

Quantitative description of concentration gradients requires analytical techniques with high spatial resolution and high detection sensitivity. In this work new kinds of materials with concentration gradients in the percentage-range down to the ppm-range were analysed.

To the examined materials belong semiconductor materials of the $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -type, in which the concentration gradient is formed by diffusion of sulphur into ZnSe crystals. Furthermore the fate of biological degradable magnesium implants was investigated, where the concentration gradients are formed by the incorporation of the alloy elements in the surrounding bone.

The analysis of these gradients was performed with laser ablation - inductively coupled plasma - mass spectrometry (LA-ICP-MS). This hyphenated technique combines the high spatial resolution of few micrometers given by the sample introduction via laser with the advantages of ICP-MS e. g. multi element capability, low detection limits and a wide linear dynamic range. For the quantification of the concentration gradients with this technique various strategies were applied. This included standardisation of the measured signals to 100 wt% as well as external matrix-matched and external non-matrix-matched calibration. The matrix-matched calibration required the manufacturing and characterisation of reference standards for both matrices.

The results obtained by LA-ICP-MS were verified by further analytical techniques (μ -XRF, SEM-EDX, fs-LA-ICP-OES, PIXE). It could be confirmed that LA-ICP-MS is well suited for the quantitative characterisation of concentration gradients in new semiconductor materials and the analysis of the distribution of biologically degradable implant components in the surrounding bone mineral respectively.

Keywords: semiconductor materials, implant degradation products, matrix effects

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Grundlagen	4
2.1.	Halbleitermaterialien vom $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Typ	4
2.2.	Knochengewebe in der Umgebung von biologisch abbaubaren Implantatwerkstoffen	9
2.2.1.	Magnesium-Implantate in der Orthopädie	11
2.2.2.	Die Knochenmatrix	13
2.3.	Laserablation - Induktiv gekoppeltes Plasma - Massenspektrometrie	19
2.3.1.	Der Ablationsvorgang	20
2.3.2.	Ionenerzeugung im induktiv gekoppelten Plasma	27
2.3.3.	Ionencharakterisierung und Detektion mittels Massenspektrometrie	29
2.3.4.	Quantifizierungsstrategien in der LA-ICP-MS	32
2.4.	Weitere verwendete Analysemethoden	37
2.4.1.	Mikro - Röntgenfluoreszenz - Analyse (μ -RFA) und Rasterelektronen- mikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX)	37
2.4.2.	Partikel - induzierte Röntgenemission (PIXE) und Rutherford Backscattering Spektroskopie (RBS)	40
2.4.3.	Induktiv gekoppeltes Plasma - Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)	42
3.	Charakterisierung von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$-Diffusionskristallen	45
3.1.	Präparation und Charakterisierung der Referenzkristalle	46
3.2.	Kalibrationen mit LA-ICP-MS im Zn-S-Se-System	51
3.2.1.	Kalibration über Normierung	51
3.2.2.	Externe matrix-angepasste Kalibration für Selen	59
3.2.3.	Externe matrix-angepasste Kalibration für Selen mit interner Standardisierung	62
3.2.4.	Ortsauflösung	70
3.3.	Charakterisierung von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Diffusionskristallen mit LA-ICP-MS	73
3.3.1.	Herstellung der Diffusionskristalle	73

3.3.2.	Untersuchung der Diffusionszonen mit Linienablationen	76
3.3.3.	Untersuchung der Diffusionszonen mit einer Linie aus Einzelspots	78
3.3.4.	Zusammenfassung und Vergleich der LA-ICP-MS-Messungen	81
3.4.	Untersuchung der Diffusionskristalle mit weiteren Analysetechniken	85
3.4.1.	Mikro - Röntgenfluoreszenz - Analyse (μ -RFA)	85
3.4.2.	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX)	89
3.4.3.	Femtosekunden - Laserablation - Induktiv gekoppeltes Plasma - Optische Emissionsspektroskopie (fs-LA-ICP-OES)	93
3.4.4.	Zusammenfassung und Vergleich der Ergebnisse aller verwendeten Techniken	100
4.	Seltenerd-Elemente in mineralischem Knochengewebe	106
4.1.	Präparation der biologischen Proben	107
4.2.	Herstellung und Charakterisierung von Hydroxylapatit-Standards für LA-ICP-MS-Untersuchungen	109
4.2.1.	Herstellung und Charakterisierung des Hydroxylapatits	112
4.2.2.	Präparation der Hydroxylapatit-Referenzstandards	116
4.2.3.	Charakterisierung der Referenzstandards	118
4.3.	Einfluss organischer Probenbestandteile auf die Quantifizierung der anorganischen Probenbestandteile	122
4.3.1.	Variation des Bindemittelanteils in den Hydroxylapatit-Tabletten mit PVA	122
4.3.2.	Variation der Bindemittelanteils in den Hydroxylapatit-Tabletten mit Technovit	128
4.3.3.	Einfluss der Einbettungspolymere während der Präparation der Realproben	133
4.4.	Messstrategien und Kalibrationen	135
4.5.	Untersuchung ausgewählter Realproben	145
4.5.1.	Beschreibung der Realproben	145
4.5.2.	Quantifizierung von Spurenelementen in Realproben über HA-Standards	147
4.5.3.	Quantifizierung von Spurenelementen in Realproben über verschiedene Referenzmaterialien nach Punktablationen	153
4.5.4.	Quantifizierung von Spurenelementen in Realproben mit Hilfe von PIXE-Untersuchungen	158

4.6.	Zusammenfassung der Untersuchungen zur Verteilung der Seltenerd- Elemente in mineralischem Knochengewebe um ein biologisch abbaubares Implantat	162
------	---	-----

5.	Zusammenfassung	166
-----------	------------------------	-----

6.	Literatur	170
-----------	------------------	-----

Anhang

I	Geräte und Hilfsmittel	
II	Messwerte der Kalibrationen für Zink und Selen mit LA-ICP-MS	
III	Vergleich der mit μ -RFA ermittelten Selen- und Schwefelkonzentrationen	
IV	Konzentrationen der Hydroxylapatit-Standards	

Abkürzungsverzeichnis

AGew%	Anionengewichtsprozent
At%	Atomprozent
BBO	Bariumborat (β -BaB ₂ O ₄)
c	Konzentration
CCD	charge-coupled device
CCT	collision cell technology; Kollisionszelle
CID	charge-injection device
cps	counts per second
CPV	Cell Path Voltage
d	Strecke
E	Element
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
eV	Elektronenvolt
fs	Femtosekunde; 10^{-15} s
Gew%	Gewichtsprozent
HA	Hydroxylapatit
HF	Hochfrequenz
I	Intensität
I _{GB}	Intensität des Gasblanks
I _S	Intensität des Signals während der Ablation
IC	Ionenchromatographie
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie
ICP-OES	Induktiv gekoppeltes Plasma-Optische Emissionsspektroskopie
IR	infrarot
IS	interner Standard
J	Joule
K	Kelvin
L	Liter
LA-ICP-MS	Laserablation-induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie
LA-ICP-OES	Laserablation-induktiv gekoppeltes Plasma-Optische Emissionsspektroskopie
μ -RFA	mikro-Röntgenfluoreszenz-Analyse
μ	mikro; 10^{-6}
m	Ionenmasse
m	Anstieg einer linearen Kalibrationskurve
MP	Multipol
m/z	Masse-Ladungsverhältnis
Nd:YAG	mit Neodym dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
NIST	Referenzmaterial des National Institute of Science and Technology
NWG	Nachweisgrenze
p. a.	purum analysis; zur Analyse
PIXE	Partikel-induzierte Röntgenemission
ppb	Part per billion; ng/g
ppm	Part per million; μ g/g
Pr	Probe

PVA	Polyvinylalkohol
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
QP	Quadrupol
R ²	Bestimmtheitsmaß
RBS	Rutherford Backscattering Spektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
REM-EDX	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie
s	Standardabweichung
S _{GB}	Standardabweichung des Gasblanksignals
S	Empfindlichkeit
s. I.	stöchiometrischer Index
SEE	Seltenerd-Elemente
Std	Standard
Std.-Abw.	Standardabweichung
subl.	sublimiert
t	Zeit
TOF	Time-of-flight (-Massenspektrometer)
UHMWPE	ultrahochmolekulares Polyethylen
UV	ultraviolett
V-UV	Vakuum-ultraviolett
WDX	wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
z	Ladungszahl
Z	Ordnungszahl

1 Einleitung

Moderne Werkstoffe besitzen oft makroskopische Eigenschaften, die in ihrer mikroskopischen Zusammensetzung verankert sind. In vielen Fällen sind diese optischen, mechanischen oder physikalischen Eigenschaften auf die chemische Zusammensetzung dieser Materialien zurückzuführen. Ein bekanntes Beispiel für die Optimierung der Materialeigenschaften über chemische Veränderungen des Ausgangsmaterials ist die Veredlung von Roheisen mit weiteren Metallen, um spezielle Stähle mit einzigartigen, angepassten Eigenschaften herzustellen. Ein weiteres Beispiel sind Leuchtstoffe auf Zinksulfidbasis, die nach entsprechender Anregung je nach Dotierung in verschiedenen Spektralbereichen Licht emittieren können.

In dieser Arbeit werden neuartige Materialien untersucht, deren Zusammensetzung sich im μm -Bereich graduell verändert. Diese Konzentrationsgradienten bilden sich aus, wenn Konzentrationsunterschiede in verschiedenen stofflichen Phasen auszugleichen sind. Der Konzentrationsausgleich erfolgt bei den untersuchten Proben über Diffusionsvorgänge in festen Materialien und in biologischen Matrices über Transportvorgänge, die möglicherweise an Proteine gekoppelt sind. Für ein besseres Verständnis dieser Diffusionsvorgänge sollen die Konzentrationsgradienten quantitativ beschrieben werden. Diese Beschreibung stellt hohe Anforderungen an die laterale Ortsauflösung der verwendeten Analysetechnik. Außerdem liegen die zu untersuchenden Elemente zum Teil als Spur, zum Teil als Hauptkomponente in den Proben vor. Für eine gleichzeitige Detektion dieser Elemente ist eine Analysetechnik notwendig, die eine Multielementfähigkeit in Kombination mit einem großen dynamischen linearen Messbereich aufweist, der bis in den ng/g -Bereich reicht.

Diese erforderlichen Merkmale werden von der Laserablation mit induktiv gekoppeltem Plasma und massenspektrometrischer Detektion (LA-ICP-MS) als Analysenmethode erfüllt. Diese Festkörper-Analysetechnik verbindet den hohen Energieeintrag eines Lasers zum Probenabtrag mit der Nachweisstärke der Massenspektrometrie nach der Ionisierung der Probe in einem Plasma. In dieser Arbeit wird hierfür eine kommerziell erhältliche LA-ICP-MS-Gerätekombination verwendet, die zusätzlich mit Kollisionszellentechnologie ausgestattet ist.

Zu den in dieser Arbeit untersuchten Probensystemen zählen $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristalle, deren anionische Zusammensetzung sich innerhalb eines 1 bis 2 mm großen Kristalls graduell

ändert. Die zu analysierenden Elemente liegen als Hauptkomponenten vor. Aufgrund der Nachweisstärke der LA-ICP-MS können diese Kristalle mit einem sehr geringen Probenabtrag und somit sehr hoher lateraler Auflösung untersucht werden. Die Herausforderung bei der Untersuchung dieser Proben liegt in der Bestimmung der Elementkonzentrationen in den Kristallen mit einem Quadrupol-Massenspektrometer. Beide Anionen in diesen Kristallen, Schwefel und Selen, werden in der ICP-MS mit Quadrupol-Geräten durch polyatomare Interferenzen gestört. Dazu zählen insbesondere Sauerstoff- und Argon-Dimere, die aufgrund des verwendeten Argonplasmas stets vorhanden sind. Durch den Einsatz einer Kollisions- bzw. Reaktionszelle sollen diese Störungen beseitigt werden, sodass eine vollständige Beschreibung der Konzentrationsänderungen innerhalb eines ZnS_xSe_{1-x} -Kristalls mit LA-ICP-MS möglich ist.

Das zweite Stoffsystem umfasst biologisch abbaubare Magnesiumimplantate. Dieses neuartige Implantatmaterial stellt derzeit einen Forschungsschwerpunkt in der Medizin und Werkstoffentwicklung dar. Die medizinische Anwendung dieser Implantatmaterialien liegt vor allem auf dem Gebiet der Orthopädie, denn die Magnesiumimplantate weisen ein ähnliches Elastizitätsmodul wie natürlicher Knochen sowie eine sehr gute Biokompatibilität auf. Die Magnesiumimplantate sollen zukünftig in Form von Nägeln eine vorübergehende Stabilisierung der Knochenfragmente nach einem Knochenbruch gewährleisten. Während der Heilungsphase des Knochens wird das Implantatmaterial biologisch abgebaut und muss nicht über einen weiteren operativen Eingriff entfernt werden. Der biologische Abbau des Implantatmaterials kann über Modifikationen desselben optimiert werden. Das Abbauverhalten und der Verbleib der während des Abbaus dieser Metalllegierung freigesetzten Elemente sind Gegenstand der derzeitigen Untersuchungen, wobei gleichzeitig Rückschlüsse auf das toxische Potential dieser Legierungen gezogen werden sollen. Ein Aspekt ist dabei die Anreicherung der abgebauten Legierungselemente im neu gebildeten Knochengewebe in direkter Nachbarschaft zum Implantat. Die Konzentrationen dieser Elemente im Knochengewebe können sich dabei um mehrere Größenordnungen unterscheiden.

Ziel dieser Arbeit ist die Methodenentwicklung für die Untersuchung der Konzentrationsgradienten in den oben erwähnten Materialien. Es wird überprüft, mit welchen Kalibrationsstrategien die Konzentrationsgradienten mit LA-ICP-MS quantitativ richtig wiedergegeben werden. Die mit der kommerziellen Geräte-Kombination erhaltenen Ergebnisse werden mit anderen Analysetechniken bzw. anderen Gerätekombinationen für LA-ICP-

MS-Systeme verifiziert, um eine Routinetauglichkeit der LA-ICP-MS zu gewährleisten. Dadurch steht für nachfolgende Arbeiten zur systematischen Untersuchung der Diffusions- und Transportvorgänge eine ausgereifte Meßmethode zur Verfügung.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Halbleitermaterialien vom $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Typ

Die Chalkogen-Verbindungen des Zinks, zu denen ZnO, ZnS, ZnSe und ZnTe zählen, haben in den letzten Jahren großes Interesse in verschiedenen Anwendungsgebieten hervorgerufen. Neben den altbekannten Verwendungen der Einzelstoffe als Pigment (Zinkweiß, ZnO) oder als lumineszenter Detektor für energiereiche Strahlung (Sidotsche Blende, ZnS), finden sie heutzutage, meist dotiert, Anwendung als IR-Sensoren, in magnetischen Werkstoffen, in der nichtlinearen Optik, in der Optoelektronik als transparente Leiter für Solarzellen, in der Spintronik, in der Kosmetikbranche als UV-Blocker, als Additiv in Vulkanisierungsprozessen und vielem mehr [1].

Feste Lösungen der Zinkchalkogene sind zusätzlich Gegenstand der Forschung auf dem Gebiet der Leuchtstoffentwicklung. Über kationische Substitutionen im Kristallgitter des ZnS mit Cu, Tb, Au oder Al sind Emissionen im grünen Spektralbereich möglich [2]. Der Einbau von Eisen in ZnO [1] oder Mn in ZnS [2] verursacht eine Emission im roten Spektralbereich. Eine Dotierung von ZnS mit Ag [1] führt zu blauer Emission. ZnSe wird als potentielle Grundlage einer blau-emittierenden Leuchtdiode gehandelt [3-6]. Feste Lösungen von ZnS und ZnSe mit zusätzlicher Dotierung können also als Ausgangspunkt für die Entwicklung eines Leuchtstoffes dienen, der alle drei Hauptfarben (rot, grün, blau) emittieren kann [7, 8]. Eine Studie zu den energetischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften von festen Lösungen von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ zeigt, dass die Bandlücke in solchen Halbleitermaterialien von 3,45 eV (ZnS) bis 2,58 eV (ZnSe) variiert werden kann [9].

Unter festen Lösungen versteht man ein homogenes Gemisch aus mindestens zwei reinen Stoffen, die auf molekularer Ebene verteilt sind. So ist ein $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristall eine homogene Lösung des Reinstoffes ZnS im Reinstoff ZnSe. Eine Voraussetzung für die Bildung solcher Verbindungen ist eine Isotypie der reinen Stoffe, d. h. eine möglichst gleiche Kristallstruktur. Im ZnS liegt zunächst die Zinkblende-Struktur vor, welche ab 1020°C in die Wurtzit-Struktur übergeht. Für ZnSe gilt das gleiche, wobei die Umwandlungstemperatur bei 1360°C liegt.

Die Herstellung einer festen Lösung von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ aus der Schmelze ist nicht möglich, da vor Erreichen eines Schmelzpunktes für ZnSe (1522°C) eine Sublimation des ZnS eintritt

(1180°C) [10]. Eine bewährte Herstellungsmethode für $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristalle ist daher die chemische Transportreaktion [11-13].

Bei einer chemischen Transportreaktion wird ein Feststoff mit Hilfe eines gasförmigen Reaktionspartners (Transportmittel) in einer abgeschlossenen Ampulle verflüchtigt (Quelle) und über ein Konzentrationsgefälle zu einer anderen Stelle (Senke) transportiert. Das Konzentrationsgefälle wird meist durch eine Temperaturänderung und damit Druckänderung und Änderung der Gleichgewichtslage der reversiblen Transportreaktion hervorgerufen. Im Falle einer chemischen Transportreaktion mit Zinkchalkogenen erfolgt der Transport zu niedrigeren Temperaturen, sodass die gasförmigen Transportverbindungen wieder zum Ausgangsprodukt zurückreagieren. Durch solch eine Abscheidung werden zwar die gleichen chemischen Verbindungen erhalten, aber mit höherer Reinheit und unter Umständen als Einkristall.

Für die Herstellung von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristallen wurden ZnS und ZnSe in entsprechenden Verhältnissen mit Iod oder Brom transportiert [11]. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass keine Mischungslücke in diesem System existiert. Die Vegardsche Regel wird erfüllt (Abb. 2-1). Die Gitterkonstanten ändern sich innerhalb einer Mischkristallreihe mit lückenloser Mischbarkeit der Endglieder linear mit der Zusammensetzung der Mischkristalle.

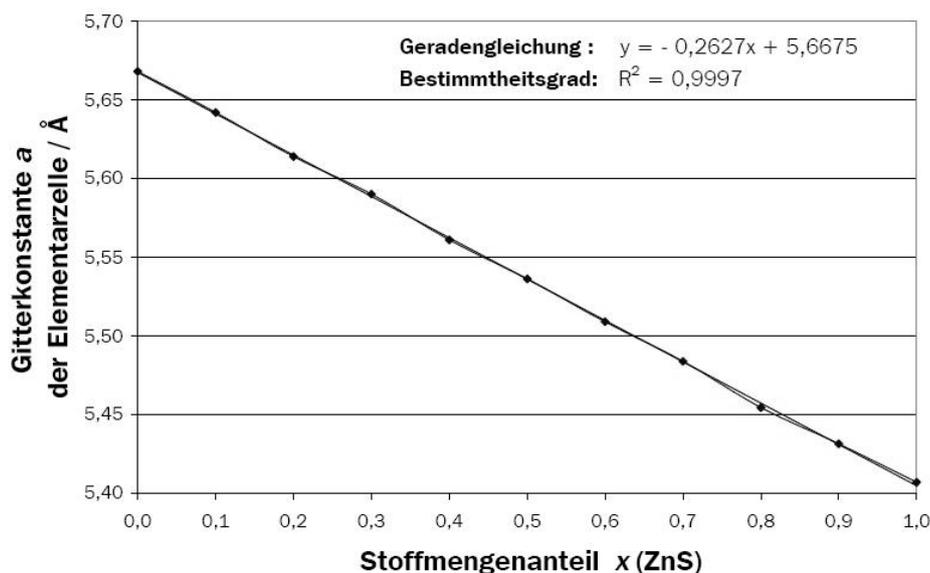


Abb. 2-1 Vegardsche Regel im Zn-S-Se-System [11]

Optisch ist die Mischbarkeit auch durch den glatten Farbverlauf der Kristalle von gelbem ZnS über Orangetöne bis zu tief weinrotem ZnSe zu sehen (Abb. 2-2).



Abb. 2-2 Farben von gemörserten $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristallen von hellgelben ZnS (links) bis tiefweinrotem ZnSe (rechts) [11]

Die Formen der Kristalle reichen dabei von 1 - 2 mm großen kornförmigen Kristallen (a) bis hin zu blättchenförmigen Kristallen (b), wie in Abbildung 2-3 gezeigt.

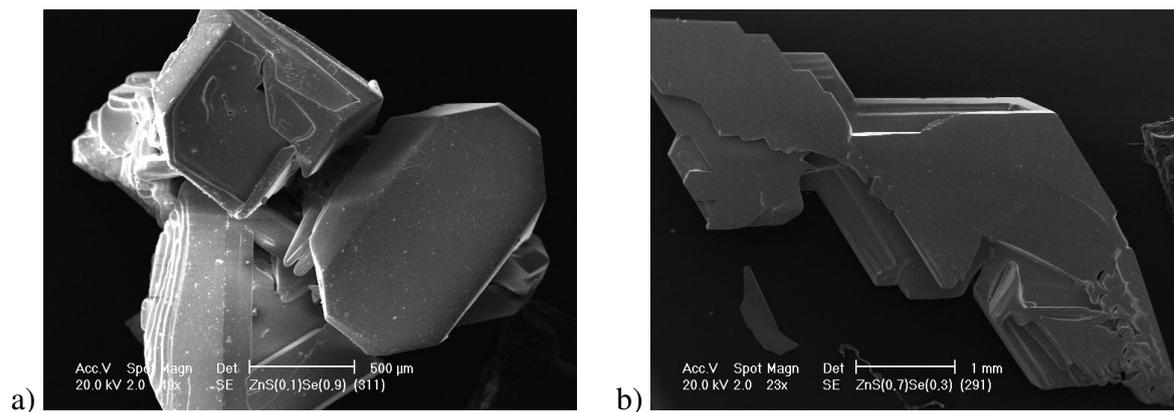


Abb. 2-3 Kristallformen des $\text{ZnS}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$ (a) und des $\text{ZnS}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$ (b)

Alle erhaltenen $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristalle weisen die Zinkblende-Struktur auf [13].

Über die chemische Transportreaktion werden homogene $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristalle erhalten. Um die verschiedenen Eigenschaften der $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristalle in einem Kristall zu vereinen, ist eine variable Zusammensetzung dieses Kristalls innerhalb weniger Mikrometer notwendig. Aus diesem Grund wurden Diffusionsexperimente durchgeführt. Dabei wurde in Abhängigkeit von Zeit, Druck und Temperatur die Diffusion von Schwefel in einen ZnSe-Kristall untersucht. Erste Ergebnisse für die Diffusion in ZnSe-Kristalle mit unregelmäßiger Oberfläche wurden von TOSCH [14] erhalten. TOSCH konnte zeigen, dass an Kristallen mit unregelmäßigen Oberflächen die Diffusion bevorzugt an Störstellen

auftritt. Der Schwefel dringt dabei bis 200 μm in den Kristall ein. Die Ergebnisse sind auf Grund der bevorzugten Diffusion an Störstellen nicht unbedingt reproduzierbar, sodass in neueren Experimenten spezielle ZnSe-Kristalle mit einheitlich glatter Oberfläche verwendet wurden.

Die Beschreibung der geringen Konzentrationsunterschiede innerhalb dieser sehr kleinen Distanz von 200 μm ist eine Herausforderung an den Analytiker. Neben den routinemäßig angewandten Techniken wie Mikrosonde und REM, bieten die Diffusionskristalle des Zn-S-Se-Systems die Möglichkeit die Leistungsfähigkeit der LA-ICP-MS zu testen. Neben der Ortsauflösung besteht die zweite Herausforderung in der Detektion der Kristallkomponenten Zn, S und Se mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers, da bei der Messung dieser Elemente zahlreiche Störungen im Massenspektrometer auftreten. Diese werden im Kapitel 3.2. näher erläutert.

Eine genaue Charakterisierung der Stöchiometrie in den Diffusionskristallen und die Prüfung auf Verunreinigungen sind von großem Interesse, da die Zusammensetzung der Kristalle die optischen und elektronischen Eigenschaften dieser Halbleitermaterialien wesentlich beeinflusst.

Da Zink das Kation im Ionengitter der Kristalle darstellt, bestimmen nur die Anionen die späteren Eigenschaften der festen Lösungen der $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristalle, wobei das Verhältnis von S und Se zueinander entscheidend ist. Deshalb werden in dieser Arbeit nur die Anionen betrachtet. Einige Messtechniken geben die Untersuchungsergebnisse nur als Gewichtsprozent aus. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und Einheitlichkeit werden die Schwefel- und Selen-Konzentrationen in Anionengewichtsprozent (AGew%) angegeben. Anionengewichtsprozent werden berechnet, indem die Gewichtsprozent der Anionen addiert werden und der relative Anteil des jeweiligen Anions bestimmt wird. Im Zinksulfid liegen somit 100 AGew% Schwefel vor. Der Zusammenhang zwischen den Anionengewichtsprozent und den stöchiometrischen Indizes in der Summenformel der $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristalle ist in Abbildung 2-4 dargestellt.

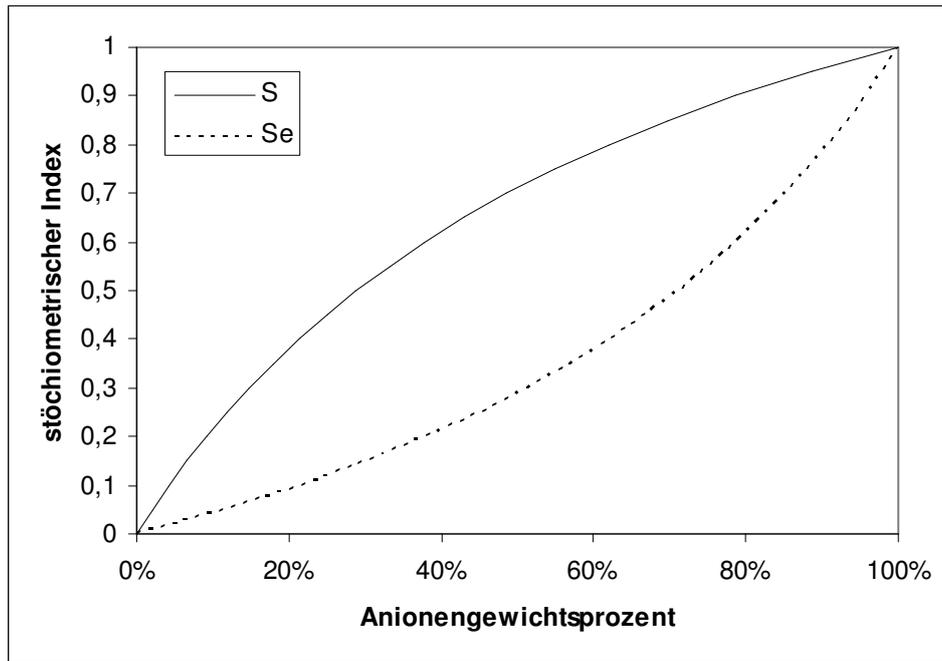


Abb. 2-4 Zusammenhang zwischen Anionengewichtsprozenten und den stöchiometrischen Indizes in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$

Die Kurve in Abbildung 2-4 ist gekrümmt, da sich die Molare Masse der $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Verbindungen mit steigendem Selengehalt erhöht. Der Gewichtsanteil eines Elements ändert sich somit nicht linear, auch wenn der prozentuale Anteil der Atome eines Elements konstant bleibt. Beispielsweise entsprechen 50 At% Zink je nach Stöchiometrie der $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Verbindung 45,3 - 67,1 Gew% Zink.

2.2. Knochengewebe in der Umgebung von biologisch abbaubaren Implantatwerkstoffen

Biologisch abbaubare Implantate stellen derzeit einen Schwerpunkt in der Erforschung neuer Implantatmaterialien dar. Neben den oft verwendeten, meist auf Dauer im Körper verbleibenden Implantaten, die in Tabelle 2-1 beispielhaft aufgeführt sind, haben biologisch abbaubare Implantate in der Medizintechnik Einzug gehalten. Dazu zählen beispielsweise Gefäßstents aus Eisen in der Kardiologie und Hydrogele oder andere biologisch abbaubare Polymerimplantate, die Medikamente langsam über einen längeren Zeitraum abgeben. Der einzigartige Vorteil biologisch abbaubarer Implantate liegt in der Vermeidung einer zweiten Operation zur Entfernung des Implantates, wenn dies seine Funktion erfüllt hat. Ein weiterer Vorteil ist die Anpassung von Steifigkeitsabnahmen während der Degradation zur Vermeidung von „Stress shielding“ während der Knochenheilung.

Tab. 2-1 Implantatmaterialien und ihre Verwendung (nach [15])

Anwendungen	Werkstoffe		
	Metalle	Polymere	Keramische Materialien
Osteosynthese, Gelenkersatz	Rostfreie Stähle, Ti und Ti-Legierungen, Co-Cr-Legierungen	Polyethylen (UHMWPE), Polymethylmethacrylat	Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Calciumphosphate
Dentalchirurgie	Ti und Ti-Legierungen, Co-Cr-Legierungen, Amalgam (Hg-Ag-Sn), Goldlegierungen	Polymethylmethacrylat	Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Calciumphosphate, Porzellan
Gefäßchirurgie	Co-Cr-Legierungen, Ni-Ti-Legierungen	Polyester, Polytetrafluorethylen, Polysiloxane, Polyurethane	

Anwendungen	Werkstoffe		
	Metalle	Polymere	Keramische Materialien
Ophthalmologie (Augenheilkunde)		Polymethylmethacrylat, Polysiloxane, Hydrogele	

Zu den Voraussetzungen, die ein Implantatwerkstoff erfüllen muss, zählen

- Biokompatibilität
- Bioresorbierbarkeit
- Möglichst gleiche oder zumindest ähnliche mechanische Eigenschaften wie das Originalgewebe
- Keine Toxizität oder Kanzerogenität
- Hohe / geringe Korrosionsbeständigkeit

Um eine entsprechende Biokompatibilität von metallischen Implantaten zu erreichen, werden diese häufig mit Materialien beschichtet, die das Anwachsen des umgebenden Gewebes an das Implantat fördern [16-19].

Eine Anpassung der mechanischen Eigenschaften an das Originalgewebe oder die gewünschte Funktion kann bei metallischen Implantatwerkstoffen durch diverse Techniken erfolgen, wie z. B. durch Aufschäumen oder gezielten Zusatz von Legierungsbildnern.

Die Kanzerogenität und Toxizität eines Implantatwerkstoffes kann dadurch minimiert werden, dass sich potentiell gefährdende Implantatbestandteile durch eine entsprechende Korrosionsbeständigkeit nicht aus dem Werkstoff herauslösen, bzw. dass für potentiell gefährdende Implantatbestandteile Ersatzwerkstoffe gefunden werden.

Dieser Punkt ist besonders kritisch zu betrachten, wenn es sich um biologisch abbaubare Implantate handelt. Die entstehenden Abbauprodukte müssen vor dem medizinischen Einsatz eingehend charakterisiert und quantifiziert sein. Deshalb sind umfassende *in vitro*- und *in vivo*-Untersuchungen des Abbauprozesses für diese Materialien unumgänglich. Da meist nicht nur ein einzelner Abbaumechanismus vorliegt und von einer großen biologischen Variabilität der Patienten ausgegangen werden kann, ist die Beschreibung des Abbauprozesses keineswegs trivial. So spielen beispielsweise beim Abbau von Polytrimethylcarbonaten (PTMC) neben dem pH-Wert vor allem Enzyme eine große Rolle, wobei

aber die betreffenden Enzyme noch nicht identifiziert sind [20]. Eine Langzeitstudie über den Abbau von radioaktiv markierten Poly(ϵ -caprolacton) zeigte, dass zunächst niedermolekulare Abbauprodukte entstehen, die dann ohne weitere Akkumulation in anderen Geweben ausgeschieden werden [21].

Die gleichen Betrachtungen gelten natürlich auch für metallische Implantate. Auf dem Gebiet der biologisch abbaubaren Metallimplantate haben vor allem Magnesiumlegierungen ein besonderes Interesse im Bereich der Gefäßchirurgie als Stents [22], und auch in der Orthopädie hervorgerufen [23].

2.2.1. Magnesium-Implantate in der Orthopädie

Im Bereich der Knochenheilung besitzen Magnesium-Implantate gegenüber konventionellen Metallimplantatwerkstoffen mehrere Vorteile. Magnesium gehört zu den essentiellen Elementen für den menschlichen Organismus und ist das vierthäufigste Kation im menschlichen Körper [24]. Da der menschliche Organismus außerdem über einen guten Ausscheidungsmechanismus für Magnesium verfügt, sind Vergiftungserscheinungen durch bioabbaubare Magnesium-Implantate vernachlässigbar. Die durchschnittliche Konzentration von Magnesium im Serum beträgt etwa 0,7 – 1,1 mmol/L [25].

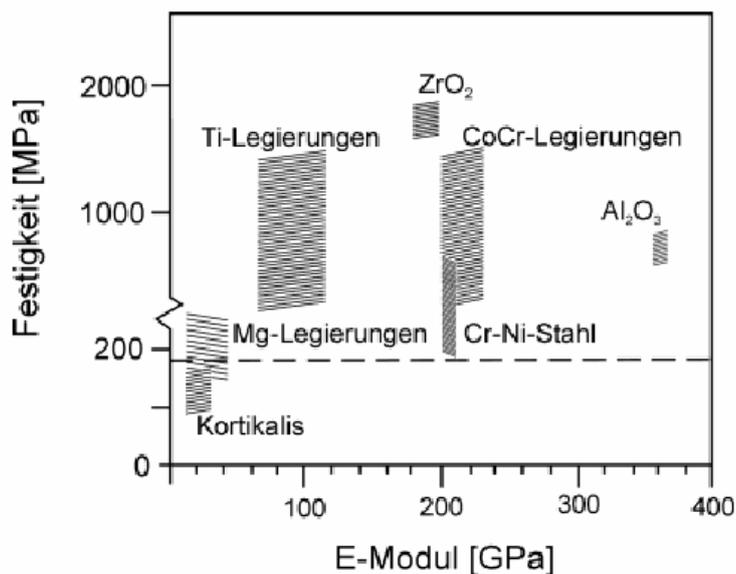


Abb. 2-5 E-Module ausgewählter Implantatbestandteile im Vergleich zu dem des Knochens [26]

Trotz seiner Leichtmetalleigenschaften besitzt Magnesium eine höhere Bruchfestigkeit als keramische Biomaterialien, während das E-Modul und die Druckfestigkeit eher denen des Knochens entsprechen als dies für andere Metalllegierungen der Fall ist (siehe Abbildung 2-5). Dementsprechend eignet sich Magnesium hervorragend, um als lasttragendes, leichtgewichtiges, biologisch abbaubares Implantatmaterial während der 12 - 18 wöchigen Knochenheilungsphase zu fungieren.

Der Nachteil von reinem Magnesium ist die extrem hohe Korrosionsrate. So bilden sich Wasserstoffblasen in der Nähe des sich auflösenden Magnesium-Implantates [23], aber auch andere, nicht näher charakterisierte Gase [27], was zu einem Verlust an mechanischer Integrität führt und den Heilungsprozess extrem behindert. Um den Korrosionswiderstand zu erhöhen, kann das Magnesium-Implantat beschichtet werden, oder es werden dem Magnesium verschiedene Legierungsbildner zugemischt. Zu den Legierungsbeimischungen zählen unter anderem Cadmium, Calcium, Aluminium, Mangan, Silber, Zirkonium, Zink, Silizium, Yttrium, Lithium und Seltenerd-Elemente. Der Verbleib dieser Elemente während und nach dem Abbau des Implantates ist für die Abschätzung etwaiger Toxizitäten zu klären. Für Aluminium wurde *in vitro* bereits eine erhöhte Zelltoxizität bei Kontakt mit Mg-Al-Implantaten nachgewiesen [26]. In anderen *in vivo*-Studien [27] wurde durch einen Aluminium-Zusatz eine erhöhte Osteoblastenaktivität hervorgerufen. SERRE et al. [24] diskutiert z. B. die Rolle des Magnesiums im Calcifizierungsprozess in Abhängigkeit von der Konzentration des Magnesiums. *In vivo* und *in vitro* ergeben sich darüber gegensätzliche Aussagen. Nicht immer können also *in vitro*-Studien für die Vorhersage von *in vivo*-Vorgängen herangezogen werden. Beispielsweise unterscheiden sich Korrosionsraten von Magnesiumlegierungen, die *in vitro* bestimmt wurden, von *in vivo* bestimmten Korrosionsraten um bis zu 4 Größenordnungen [28].

Magnesium selbst hat in physiologischen Konzentrationen einen positiven Einfluss auf die umgebenden Zellen. Im Gegensatz zu Polymerimplantaten weisen Magnesium-Implantate eine Osteokonduktivität, also eine wachstumsrichtungsgebende Funktion, auf. Während das Magnesium-Implantat sich auflöst, erfolgt der Aufbau einer Calcium-Phosphat-Phase in eben diese Richtung. Der positive Einfluss von Magnesium-Ionen bei der Adhäsion von Knochenzellen an ein Implantat wurde auch an anderen Implantatmaterialien nachgewiesen [29, 30]. Die Mechanismen für die Osteointegration sind allerdings noch Gegenstand von Diskussionen. So werden laut SUL et al. [29] zwei Mechanismen vorgeschlagen:

1. mechanisches Zusammenhalten über Knochenwachstum in Poren oder andere oberflächliche Unregelmäßigkeiten (Makro-Ebene)
2. biochemische Bindungen (Mikro-Ebene)

SUL et al. tendieren zu letzterer Aussage, da sie zeigen konnten, dass es zu Ionenaustausch-Reaktionen in der sich neu bildenden Calciumphosphat-Schicht kommt und dass Oberflächeneigenschaften des mit Magnesium-Ionen behandelten TiO₂-Implantates, wie Rauigkeit oder Porengröße, keine große Rolle spielen.

Für Magnesium-Implantate mit Li-Al-SEE-Zusätzen stellen WITTE et al. [27] die Hypothese auf, dass Calciumphosphatablagerungen und Korrosionsprodukte wie MgO oder Mg(OH)₂ eine komplexe Korrosionsschicht auf dem Implantat bilden. Dadurch wird der Korrosionsprozess verlangsamt. Außerdem wird vermutet, dass durch die hohen, lokalen Magnesiumkonzentrationen bestimmte Proteine beeinflusst werden, wie z. B. alkalische Phosphatasen oder Kofaktoren für Enzymaktivitäten bei der DNA-Verdopplung (RNA) und der Synthese von Proteinen [27]. Der Einfluss von Proteinen auf den Korrosionsprozess könnte auch die unterschiedlichen Korrosionsraten *in vitro* und *in vivo* erklären [28].

2.2.2. Die Knochenmatrix

Der Knochen erfüllt im Organismus strukturelle und metabolische Funktionen. Er stützt den Körper ab, bietet Gegenkraft bei Muskelkontraktionen, schützt innere Organe und ist auch gleichzeitig Calcium- und Phosphatspeicher.

Der strukturelle Aufbau eines Knochens ist sehr unterschiedlich und an die zu erfüllende Funktion optimal angepasst. So gibt es beispielsweise Röhrenknochen, wie sie in Unterarmknochen oder Fingerknochen vorkommen, oder platte Knochen, wie sie im Beckenkamm oder im Schädel vorhanden sind. Histologisch betrachtet besteht ein Knochen aus dem Periost (Knochenhaut), der Kortikalis (kompakter Knochen) und der Spongiosa (schwammartiger Knochen). Abbildung 2-6 zeigt diese Bestandteile anhand eines Beispiels.

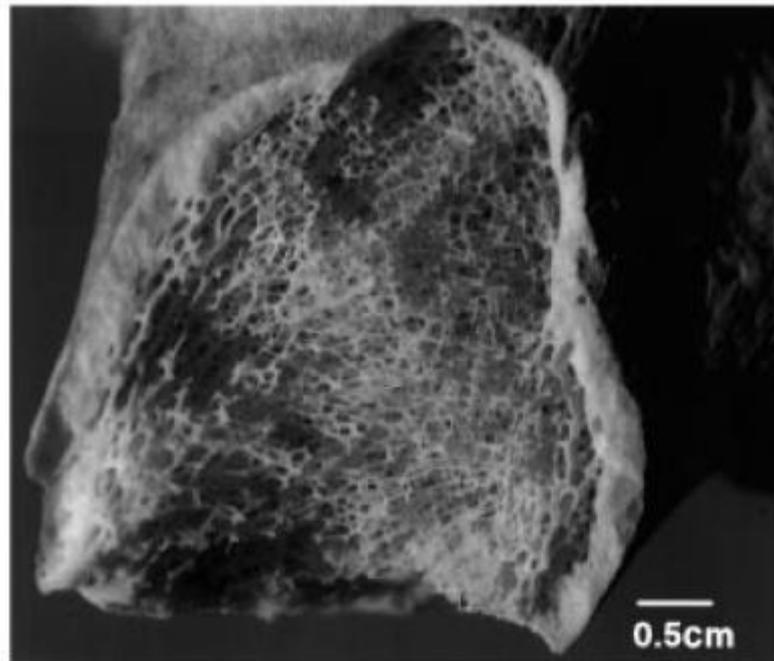


Abb. 2-6 Knochenquerschnitt mit Knochenhaut und Kortikalis außen und Spongiosa in der Mitte [31]

Der mineralische Anteil eines Knochens beträgt etwa 70 %. Die Mineralphase des Knochens ist für die Härte und Bruchfestigkeit des Knochens verantwortlich und besteht aus einer carbonatreichen Form des Hydroxylapatites. Die restlichen 30 % eines Knochens sind organische Bestandteile, wobei Kollagene einen Großteil davon bilden. Kollagene sind in diesem Fall Netzwerke aus faserförmigen Proteinen, den Fibrillen. Neben der strukturgebenden Funktion ist der organische Anteil für die Zug- und Biegefestigkeit verantwortlich.

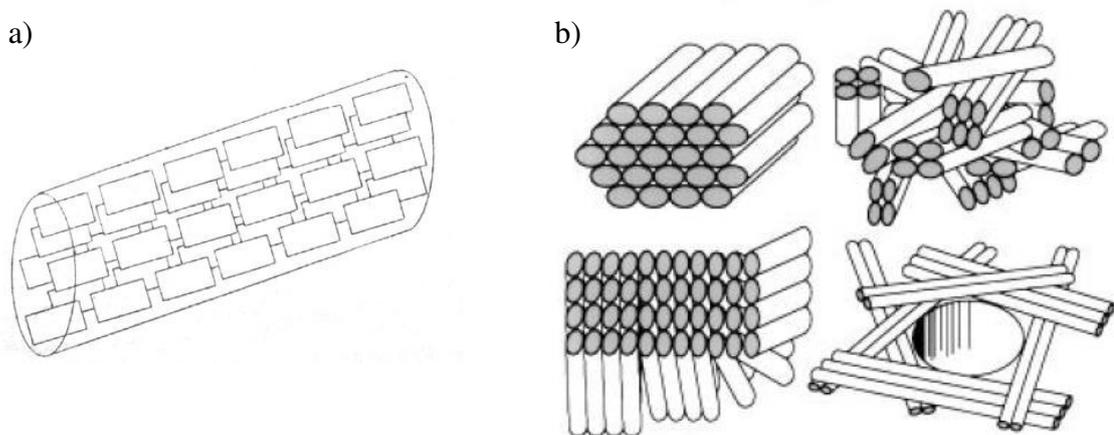


Abb. 2-7 Anordnung (a) der Mineralpartikel in den Kollagenfibrillen [32] und (b) der Fibrillen in verschiedenen Knochengeweben [31]

Mikroskopisch betrachtet ist der Hydroxylapatit blättchenförmig entlang der kristallographischen c-Achse parallel zu einer Fibrillenachse ausgerichtet (Abbildung 2-7a). Diese Blättchen oder Knochenbälkchen sind mit 40 nm breiten Zwischenräumen zwischen den Kollagenfibrillen hochorganisiert angeordnet. Die mineralisierten Fibrillen ordnen sich zu Segmenten mit höherer Ordnung (Abbildung 2-7b). Bei neu gebildetem Knochen ist diese Ordnung gering, bei lamellaren Knochen sind die Fibrillen flächenförmig angeordnet usw. Entsprechend dieser Ordnung sind die makroskopischen bzw. mechanischen Eigenschaften anisotrop. Im Falle einer Belastungsänderung ist der Knochen allerdings in der Lage sich anzupassen. Bestimmte Knochenzellen, die Osteoklasten, resorbieren den Knochen an entsprechender Stelle, und andere Knochenzellen, die Osteoblasten, bilden ausgleichend neues Knochengewebe. Reguliert werden diese Vorgänge von Osteozyten. Diese Remodellierung läuft auch im gesunden Knochen ab.

Die chemische Zusammensetzung der mineralischen Knochenphase

Der bereits erwähnte carbonatreiche Hydroxylapatit weist eine geringere Kristallinität im Vergleich zu stöchiometrischem Hydroxylapatit auf. Daher ist er löslicher und für den Stoffwechsel und für den Austausch mit Körperflüssigkeiten leichter verfügbar.

Der Hydroxylapatit des Knochens kann aber nicht nur mit Carbonat substituiert werden, sondern auch mit Magnesium, Kalium, Natrium, Chlorid, Strontium, oder Barium. Die entsprechende Formel ist $(\text{Ca, Na, Mg, K, X})_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{HPO}_4)_3(\text{OH, Cl, F})$, wobei das X für Spurenelemente steht. Die Nicht-Stöchiometrie gegenüber reinem Hydroxylapatit wird über das Ca/P-Molverhältnis angegeben. Je nach Alter, Knochentyp und Ernährung variiert es von 1,3 bis ca. 1,66. Reiner Hydroxylapatit hat ein Molverhältnis von 1,67.

Der Substitutionsgrad hat natürlich auch Einfluss auf andere Eigenschaften wie Gitterparameter, Kristallgröße und Kristallform, Kristallinität, IR-Absorptionseigenschaften oder thermische Stabilität. Die Substituenten können dabei additive, synergetische oder gegensätzliche Effekte hervorrufen. Eine erhöhte Substitution mit Aluminium, Eisen, Cadmium und Blei führt beispielsweise zu Knochenkrankheiten bei Menschen und Tieren.

Hydroxylapatit

Hydroxylapatit bietet sich als keramisches Knochenersatzmaterial aufgrund seiner starken Ähnlichkeit zum natürlichen Knochen an. Seine Biokompatibilität ist exzellent. Bei direktem Kontakt mit lebendem Knochen tritt Osteokonduktion und Osteointegration auf.

In klinischen Anwendungen wird er in zwei Formen verwendet. Zum einen wird er als Keramik mit geringer *in vivo*-Abbaurate verwendet, zum anderen als nicht-gesinterte Variante, die stärker absorbiert wird als die keramische Form [33]. Die nicht-gesinterte Variante hat Tetracalciumphosphat als Ausgangsprodukt, welches als Knochenzement angewendet wird, der sich *in vivo* zu Hydroxylapatit verfestigt. Eine Übersicht über weitere Calciumphosphat-basierte Knochenersatzmaterialien wurde von TADIC und EPPL [34] zusammengestellt. Zur besseren Biokompatibilität von Hydroxylapatiten als Knochenersatzmaterialien oder als Beschichtung für metallische Implantate gibt es mehrere Strategien. SATO et al. [35] konnten zeigen, dass eine Sol-Gel-Beschichtung von metallischem Titan mit modifiziertem Hydroxylapatit bessere Adhäsion von Osteoblast-ähnlichen Zellen zeigt als herkömmliche Plasmaspritz-Beschichtungen. CYSTER et al. [36] und TACHIBANA et al. [37] haben beschrieben, wie poröse Hydroxylapatit-Materialien hergestellt werden können, an denen eine bessere Osteokonduktivität erfolgen kann. Eine Erhöhung der Bioaktivität *in vivo* konnte PATEL et al. [38] an Silizium-substituierten Hydroxylapatit-Granulaten feststellen. Die Partikelgröße von ausgefälltem Hydroxylapatit wurde von WILLIGEROTH et al. [39] in Abhängigkeit der Fällungsart untersucht. Schon die Reaktion, die zur Herstellung des Hydroxylapatits verwendet wird, kann über das Endprodukt und den Arbeitsaufwand entscheiden. Thermodynamische Betrachtungen wurden zu Calcium-Phosphat-Fällungsprodukten in simulierter Körperflüssigkeit von LU und LENG [40] durchgeführt.

Die am häufigsten zur Fällung verwendete Reaktion ist



Bei der Kristallisation der Calciumphosphate entscheiden kinetische und thermodynamische Faktoren über das jeweilige Fällungsprodukt. Thermodynamisch ist der Hydroxylapatit die stabilste Phase. Bei schnellen Fällungen entstehen oft das kinetisch bevorzugte Octocalciumphosphat ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) oder ein amorphes Calciumphosphat. Diese kristallisieren erst nach einiger Zeit in Hydroxylapatit um. Die höchste Kristallinität wird nach PETERS [41] durch langsame Fällung mittels Tropftrichtern über mehrere Stunden aus warmer Lösung erreicht, wenn das Fällungsprodukt anschließend noch auf 900°C über Nacht erhitzt wird.

Auch der pH-Wert spielt eine entscheidende Rolle, welches Calciumphosphat gebildet wird. Aus Abbildung 2-8 ist ersichtlich, dass bei einem pH-Wert $> 4,2$ Hydroxylapatit die stabilste Phase ist. Bei kleineren pH-Werten bildet sich Dicalciumphosphatdihydrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

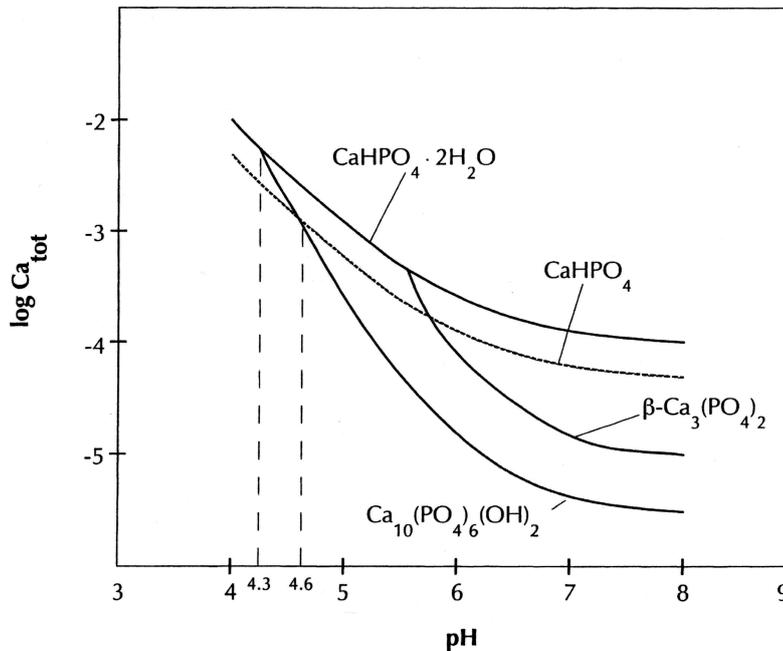


Abb. 2-8 Löslichkeitsisotherme für verschiedene Calciumphosphat-Verbindungen; aus [15]

Der Hydroxylapatit existiert in hexagonaler und monokliner Form, wobei die monokline Form noch nicht in wässriger Lösung hergestellt werden konnte [41, 42].

Die Kristallisationsgeschwindigkeit der Hydroxylapatitfällung wird durch Heteroionen beeinflusst ($\text{Na} > \text{Li} > \text{NH}_4 > \text{Cs} > \text{K}$ [41]). Diese werden teilweise in das Kristallgitter mit eingebaut, beziehungsweise wird eine koagulierende Wirkung der Heteroionen vermutet.

Der Einbau von Fremdionen in das Hydroxylapatit-Gitter erfolgt nicht nur während der Fällung. Eine Substitution in das Hydroxylapatit-Gitter kann auch nachträglich erfolgen. RIBEIRO et al. [43] untersuchten den Einbau von Ti-Ionen in Hydroxylapatit, um Vorhersagen für Hydroxylapatit-beschichtete Titanimplantate treffen zu können. 2006 konnten RIBEIRO et al. [44] Aussagen über mögliche Austauschmechanismen treffen, die unter anderem auch konzentrationsabhängig sind bzw. zur Bildung neuer Verbindungen führen. ERGUN et al. [45] untersuchten die Substitution des Calciums durch 2-wertige

Ionen wie Magnesium, Zink und Cadmium und durch 3-wertige Ionen wie Yttrium. Dabei zeigte sich, dass die Substitution mit diesen Ionen zu einer Volumenabnahme führt, was auf die kleineren Ionenradien zurückgeführt werden konnte. Die Dichte des Hydroxylapatites nahm ab, auch in Abhängigkeit von der Substituenten-Konzentration. Die größte Porosität erreichte die Substitution mit Yttrium, da hier vermutet wird, dass der Ersatz des 2-wertigen Calciums durch das 3-wertige Yttrium eine Vakanz im Kristallgitter hervorruft. Dies alles führt natürlich zu veränderten Eigenschaften des Hydroxylapatites hinsichtlich Stabilität und Biokompatibilität. Diese wurde für dieselben Proben von WEBSTER et al. [46] untersucht. Eine Yttrium-Substitution führt demnach zu erhöhter Adhäsion von Osteoblasten, was für eine Knochenregeneration förderlich ist. TANIZAWA et al. untersuchten die Substitution von Calcium mit Fe^{2+} und Fe^{3+} in Zahnmaterial und Hydroxylapatit [47]. Diese Ionen beeinflussen dabei die Bildung von bestimmten Calciumphosphaten und die Löslichkeit des Hydroxylapatites (Karies). Bei der Untersuchung von 3-wertigen Ionen, wie Al^{3+} und La^{3+} [48], traten Ähnlichkeiten zum Verhalten von Fe^{3+} auf. Auch diese 3-wertigen Ionen werden gegen Calciumionen ausgetauscht, wobei es zu strukturellen Veränderungen im Kristallgitter kommt, die mit der Bildung einer Leerstelle verbunden sind. Der Einbau von H^+ oder anderen einwertigen Ionen wie Na^+ konnte nicht nachgewiesen werden.

Interessant ist nun natürlich die Frage, in wieweit biologisch abbaubare Metallimplantate, in diesem Fall eine Magnesiumlegierung mit einwertigen (Lithium) und dreiwertigen Legierungsbildnern (Aluminium, Seltenerd-Elemente), einen Einfluss auf die Knochenneubildung und den bereits vorhandenen Knochen zeigen. Die quantitative Verteilung dieser Legierungsbestandteile im neu gebildeten und im bereits vorhandenen Knochengewebe soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit der LA-ICP-MS an ausgewählten Knochenschnitten untersucht werden.

2.3. Laserablation - Induktiv gekoppeltes Plasma - Massenspektrometrie

Die Laserablation - Induktiv gekoppeltes Plasma - Massenspektrometrie, oder englisch laser ablation - inductively coupled plasma - mass spectrometry (kurz LA-ICP-MS), ist eine Analysetechnik, bei der mit Hilfe eines Lasers wenige Nanogramm festen Probenmaterials abgetragen werden, die als Aerosol in einem Trägergasstrom zum ICP transportiert werden. Im ICP erfolgt die Verdampfung, Atomisierung und Ionisierung. Die erhaltenen Ionen werden durch das Interface aus der Atmosphäre in das Vakuum überführt und in einem Massenseparator nach ihrem Masse-Ladungsverhältnis aufgetrennt und detektiert. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 2-9 gezeigt.

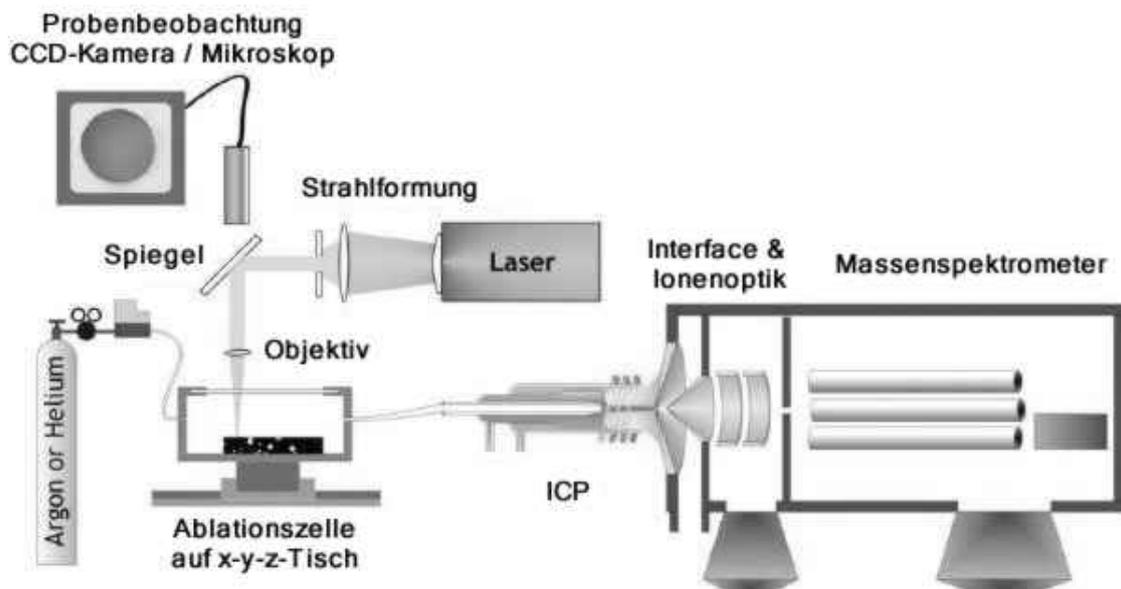


Abb. 2-9 Schematischer Aufbau der LA-ICP-MS nach [49]

Seit der ersten Anwendung dieser Technik von GRAY [50] im Jahre 1985 hat die LA-ICP-MS in vielen Gebieten Anwendung gefunden. Aufgrund der minimalen benötigten Probenmenge, der Nachweisstärke und des großen linearen dynamischen Messbereiches (9-11 Größenordnungen) der ICP-MS wird diese Methode in Kombination mit der Laserablation zur Untersuchung von Spurenelementen in Mineralien in der Geologie [51-54] und Biologie [55-58], zur Untersuchung der Zusammensetzung und Verunreinigung in keramischen, mineralischen oder metallischen Kunstgegenständen [59-63], in der Kriminaltechnik [64-66] und sogar zur Untersuchung von Spurenelementen in

Eisbohrkernen in der Klimaforschung [67, 68] eingesetzt. In den letzten Jahren stieg außerdem die Anzahl der Anwendungen für biologische Fragestellungen stark an, wobei die Methode besonders für die Proteinanalytik [69-71] und zur Bestimmung der Spurenelementverteilung in Gewebeschnitten [72-77] eingesetzt wurde.

Die analytische Leistungsfähigkeit der LA-ICP-MS ist dabei von zahlreichen Faktoren abhängig. Die zur Ablation führenden Wechselwirkungsmechanismen zwischen Laser und Probenmaterial sind abhängig von Laserparametern und den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Probenmaterials. Aber auch die Effekte während des Aerosoltransportes von der Ablationskammer zum ICP und während der Ionisation im ICP haben Einfluss auf das Messergebnis. Tabelle 2-2 gibt eine kleine Übersicht über diese Faktoren. Einige der Faktoren werden in den nächsten Kapiteln näher beschrieben.

Tab. 2-2 Parameter, die das Messergebnis in der LA-ICP-MS wesentlich beeinflussen

Laser	Aerosoltransport	Probenmatrix
<ul style="list-style-type: none"> • Pulslänge • Wellenlänge • Leistungsdichte • Energiedichte • Strahlprofil • Geometrie der Ablationskammer 	<ul style="list-style-type: none"> • Art des Gases • Druck • Flussrate • Länge und Durchmesser des Transport-schlauches 	<ul style="list-style-type: none"> • Absorption • Morphologie • Homogenität • Oberflächen-orientierung

2.3.1. Der Ablationsvorgang

Laser

Laser ist eine Abkürzung aus dem englischen Sprachraum für „Light amplification by stimulated emission of radiation“, also der „Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung“. Das emittierte Licht ist monochromatisch und kohärent. Farbstofflaser als auch Feststofflaser (Titansaphire $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$) bieten inzwischen die Möglichkeit der Wellenlängenabstimmung innerhalb eines vom aktiven Medium abhängigen Wellenlängenbereiches.

Vier Prozesse tragen zur Entstehung des Laserlichtes bei. Es handelt sich dabei um das optische Pumpen, die spontane Emission, die stimulierte Emission und die Absorption. Als optisches Pumpen wird die Anregung der aktiven Spezies im Lasermedium auf ein höheres Energieniveau über elektrische Entladung, Stromdurchgang oder über die Einwirkung von intensiver Strahlung (Blitzlichtlampen) verstanden. Von diesem hohen Energieniveau kann ein strahlungsloser Übergang auf einen metastabilen Zustand erfolgen oder die Energie als spontane Emission von Licht abgegeben werden. Diese Photonen können mit weiteren Molekülen im Grundzustand wechselwirken und diese auf das höhere Energieniveau anheben. Sie können aber auch mit bereits angeregten Molekülen im metastabilen Zustand wechselwirken. Diese Wechselwirkungen bewirken, dass das Molekül im metastabilen Zustand zurück in den Grundzustand fällt, wobei ein Photon ausgesendet wird, welches die gleiche Energie besitzt wie das anregende Photon und phasengleich in die gleiche Richtung wandert wie das anregende Photon. Diese stimulierte Emission ist kohärent und praktisch parallel. Um eine Lichtverstärkung zu erreichen, muss die Anzahl der Photonen, die durch stimulierte Emission entstehen, größer sein als die Anzahl der Photonen, die durch Absorption verloren gehen. Es muss also über das optische Pumpen eine Besetzungsumkehr der normalen Verteilung der Energiezustände erreicht werden. Die Besetzungsumkehr kann in einem 4-Niveau-Laser leichter und mit viel weniger Energieaufwand erzeugt werden, da hier ein schneller Übergang von einem zweiten, ebenfalls metastabilen, aber energetisch niedrigerem Zustand in den Grundzustand stattfindet.

Mit der Entwicklung der Lasertechnologie nimmt die Anwendung der anfänglich genutzten 3-Niveau-Rubinlaser zu Gunsten von Nd:YAG und Excimerlasern ab. Farbstofflaser oder Halbleiterlaser finden weniger häufig Anwendung, da Feststofflaser im allgemeinen praktischer und billiger sind, beziehungsweise Excimerlaser bessere Strahlcharakteristika aufweisen.

Excimerlaser (excited dimer) basieren auf der Bildung angeregter Dimer-Gasmoleküle, welche aus reaktiven Gasen wie Chlor oder Fluor und einen Inertgas wie Argon, Krypton oder Xenon bestehen. Die angeregten Dimere oder Exciplexe relaxieren unter Emission von Licht mit Wellenlängen im UV- bis V-UV-Bereich. Sie weisen damit auch bei UV-transparenten Materialien eine gute Absorptionsfähigkeit auf. Aufgrund der höheren Photonenenergie pro Volumen können mit Excimerlasern kleinere und deshalb besser im Trägergasstrom transportierbare Partikel erzeugt werden. Diese Partikel werden im ICP

vollständig ionisiert und führen zu signifikant geringeren Fraktionierungseffekten. Nachteilig ist der kostspielige routinemäßige Austausch der hochreinen Gase.

Bei einem Nd:YAG-Laser handelt es sich um einen 4-Niveau-Laser, dessen aktives Medium aus einem Nd-dotierten $Y_3Al_5O_{12}$ -Kristall besteht. Die Grundemissionswellenlänge ist 1064 nm, welche aber nur noch begrenzt direkt zur Ablation eingesetzt wird, z. B. bei der Untersuchung von Eisbohrkernen. Bei derartigen Proben besitzt diese Wellenlänge die beste Absorption, was zu einer guten Ablationsrate und niedrigen Nachweisgrenzen in dieser Matrix führt [67]. Häufiger werden jedoch die mittels BBO-Kristallen erzeugten frequenzverdoppelte (532 nm), -vervierfachte (266 nm) und -verfünffachte (213 nm) Nd:YAG-Laser für die LA-ICP-MS verwendet. Die Option mit Festkörperlasern ebenfalls im UV-Bereich oder sogar V-UV-Bereich bei 193 nm [78, 79] zu ablatieren wurde durch die Verwendung von „optical parametric oscillators“ (OPO) ermöglicht und stellt eine kostengünstige Alternative zu Excimerlasern dar.

Der für die LA-ICP-OES verwendete Femtosekundenlaser wurde in [80] ausführlich beschrieben.

Ablation

Unter Ablation versteht man einen Materialabtrag, der nicht ausschließlich über Schmelz- und Verdampfungsprozesse erfolgt. Es handelt sich um eine Kombination von thermischen, mechanischen, photophysikalischen und photochemischen Wechselwirkungsmechanismen, zwischen denen auch eine Kopplung auftritt. Abbildung 2-10 gibt eine Übersicht über die ablaufenden Prozesse.

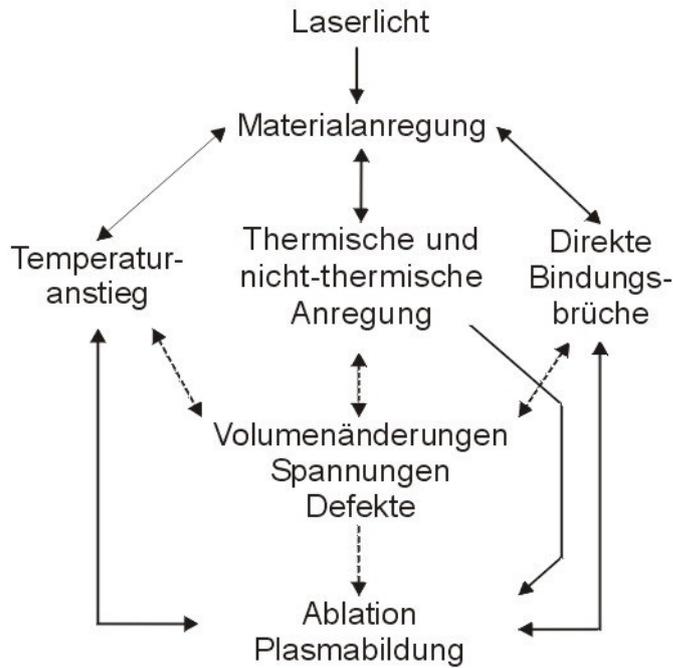


Abb. 2-10 Ablationsprozesse in der Probe [81]

Das Probenmaterial wird über ein einzelnes Photon oder mehrere Photonen angeregt, wobei die Anregungsenergie in Wärme umgewandelt wird. Die Erwärmung ändert die optischen Eigenschaften des Materials und somit auch die absorbierte Laserenergie. Der Temperaturanstieg führt außerdem direkt zur Materialablation mit oder ohne dem oberflächlichen Schmelzen des Materials und zu Spannungen im Material, die so hoch sein können, dass Probenmaterial explosionsartig herausgebrochen wird. Die Spannungen im Material können ebenfalls die optischen Eigenschaften des Probenmaterials ändern und somit die Absorption des Laserlichtes beeinflussen. Diese Vorgänge werden thermische Ablation genannt. Wenn die Energie der anregenden Photonen so hoch ist, dass es zu Bindungsbrüchen im Material kommt, spricht man von photochemischer Ablation. Thermische und photochemische Ablation können als Grenzfälle der photophysikalischen Ablation betrachtet werden, bei der thermisch und nicht-thermisch hervorgerufene Defekte, Spannungen und Volumenänderungen den Gesamtprozess beeinflussen. Zusätzlich zu den in Abbildung 2-10 gezeigten Mechanismen haben die Plasmabildung über der Ablationsstelle oder der Ausstoß von Elektronen und Ionen, die ein elektrisches Feld aufbauen können, einen Einfluss auf den Ablationsprozess. Über die Pulslänge und die verwendete Laserwellenlänge kann das Ausmaß der thermischen Ablationsmechanismen beeinflusst werden.

Beim Überschreiten des materialabhängigen Schwellwertes der Laserenergiedichte (threshold), wenn die Laserenergie ausreicht, um genügend Material abzutragen, bildet sich eine Dampfwolke über der Ablationsstelle. Dieser Dampf besteht aus Klustern, Molekülen, Atomen, Ionen und Elektronen (Plasma). Dieser Dampf schirmt das einfallende Laserlicht ab, sodass sich auch hier die wirkenden Ablationsmechanismen ändern („Plasma Shielding“-Effekt). Aufgrund von Temperatur und Konzentrationsgefällen um die Ablationsstelle herum breiten sich diese Teilchen als eine Druckwelle aus. Zeitaufgelöste Abbildungen solcher Druckwellen zeigen dabei die Abhängigkeit der Ablation von der verwendeten Energiedichte [82]. Während der Ausbreitung der Druckwelle kühlt sich der Dampf ab, und es können sich neue Agglomerate bilden. Die Zusammensetzung, Form und Größe dieser Teilchen war Untersuchungsgegenstand in den vergangenen Jahren [83-90], um die Problematik der Fraktionierung während der Ablation (siehe unten) besser verstehen zu können. Dabei spielen die Laserwellenlänge, die Laserpulsdauer, die Laserenergie, das Aspekt-Verhältnis von Durchmesser zu Tiefe des sich entwickelnden Kraters, aber auch die Art und der Druck der umgebenden Atmosphäre (Vakuum, Argon-Gas oder Helium-Gas) eine wichtige Rolle.

Element-Fraktionierung in der LA-ICP-MS

Unter Fraktionierung versteht man alle Effekte während der Ablation, des Aerosoltransportes und der Ionisation im ICP, die dazu führen können, dass das gemessene Signal nicht mehr mit der Zusammensetzung der Probe korreliert. Einige Elemente der Probe weisen in diesem Fall eine zu hohe oder zu niedrige relative Empfindlichkeit gegenüber einem internen Standard auf. Um diesen transienten Effekt zu beschreiben, führte FRYER [91] 1995 den Fraktionierungsindex ein. Dieser wird berechnet, in dem die 2. Hälfte des Ablationssignals normiert auf Calcium durch die erste Hälfte des Ablationssignals normiert auf Ca dividiert wird. Dadurch kann ermittelt werden, wie sich die Elemente mit voranschreitender Ablation in ihren Verhältnissen ändern. Abweichungen vom Wert 1 beschreiben die relative Änderung von Analyt/Calcium-Verhältnissen über die Zeit. Damit konnte nachgewiesen werden, dass verschiedene Elemente sehr ähnliche Ablationsverhalten aufweisen. Die unterschiedlichen Abweichungen der einzelnen Elemente im Fraktionierungsindex folgen zu einem gewissen Grad der Klassifizierung von Mineralien nach Goldschmidt (siderophil, lithophil, chalkophil) [92].

Die Fraktionierung ist ein dynamischer Prozess, der während der Ablation, dem Aerosoltransport in das ICP als auch im ICP stattfinden kann und maßgeblich an die Partikelgrößenverteilung der ablatierten Teilchen gebunden ist.

Während der Ablation ist die Fraktionierung abhängig von den optischen Eigenschaften der Probe (Transparenz [85]), der Wellenlänge des Lasers und der Laserenergie. Mit kleinerer Laserwellenlänge wird die Fraktionierung geringer, da die gebildeten Partikel kleiner sind [85, 86]. Für 266 nm und für 213 nm wurden ähnliche Fraktionierungen gemessen [88], sodass angenommen werden kann, dass thermische Ablationsprozesse bei ns-Laserpulsen eine wichtige Rolle spielen. Somit kann die Elementabhängigkeit der Fraktionierung auch auf Elementeigenschaften wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Oxidschmelzpunkt, Dampfdruck usw. [93] zurückgeführt werden. LIU [88] konnte zeigen, dass eine gute Korrelation zwischen Oxidschmelztemperatur und Fraktionierung existiert. Ablagerungen von leichter flüchtigen Elementen in der Umgebung des Ablationskraters wurden von EGGINS [84] mittels REM beobachtet, die auf eine Fraktionierung während der Ablation hindeuten. GUILLONG [86] wies nach, dass auch das Ablationsmuster (Einzelspot oder Linie) Einfluss auf die Partikelgrößen und somit auch auf die Fraktionierung hat.

Zur Fraktionierung während des Transportes des Aerosols zum ICP tragen selektive Dampfkondensation oder Kondensation von kleinen Aerosolbestandteilen an größeren Aerosolteilen bei [94]. Dabei ist die Partikelmorphologie als auch die chemische Zusammensetzung entscheidend. Die Transporteffizienz [95] und die chemische Zusammensetzung sind dabei partikelgrößenabhängig. Zu kleine Partikel ($< 2\text{nm}$) diffundieren aus dem Gasstrom heraus. Zu große Partikel ($> 5\ \mu\text{m}$) setzen sich in den ersten Zentimetern des Transportschlauches ab. Der Verlust dieser Partikel wäre vernachlässigbar, wenn alle Partikel die gleiche Zusammensetzung hätten. Da sich die Zusammensetzung der Partikel aber schon aufgrund der Ablationsprozesse unterscheidet, kann keine stöchiometrische Detektion erfolgen. Diverse Variationen der Ablationskammergeometrien zeigen, dass es möglich ist, die Partikelgrößen zu verändern und den Transport der Partikel effizienter zu gestalten [96]. OUTRIDGE [83] beobachtete bei der Ablation von Kupfer- und von NIST-Glas-Standards, dass der Einfluss der Fraktionierung während der Ablation und der Einfluss der Fraktionierung während des Transportes nicht gleichstark in diesen beiden Matrices ausgeprägt ist, was maßgeblich darauf zurückzuführen ist, dass entscheidende Laserparameter für die Ablation von Metallen

(Pulslänge) und Gläser (Wellenlänge) sehr stark matrixabhängig sind. Die Verwendung von Helium als Transportgas verbesserte den Probenentransport in das ICP bis zu einem Faktor 5 [84, 97].

Die Fraktionierung im ICP selbst ist ebenfalls abhängig von Partikelgrößen. Unvollständige Ionisation im ICP von großen Partikeln führt zu ICP-induzierter Fraktionierung [98]. KUHN [87] zeigte anhand der Einzelspotablation von NIST-Glas-Standards mit einem 266 nm Laser, dass nur Partikel mit einem Durchmesser zwischen 90 und 150 nm vollständig im ICP ionisiert werden. Diese Absolutwerte für vollständig ionisierbare Partikel sind nicht für alle ICP-MS-Geräte gleich. Wie HATTENDORF [99] und GÜNTHER [100] zeigen konnten, erzeugen unterschiedliche ICP-MS-Geräte unterschiedliche Fraktionierung unter gleichen Laserablationsbedingungen (gleicher Laser, gleiche Matrix). Eine Erhöhung der Plasmaleistung führt zu keiner weiteren Verringerung der Fraktionierung [87, 93]. Aber die Verwendung von Helium als Transportgas verringert einen Matrixeffekt, der von Matrixelementen mit niedrigem 2. Ionisationspotential (im Vergleich zum 1. Ionisationspotential von Argon) hervorgerufen wird, deutlich [101, 102]. Gasflussraten des Zerstäubergasstromes sowie Linseneinstellungen im Massenspektrometer beeinflussen die Verdampfung und Ionisation von Aerosolen verschiedenster Matrices [103] ebenfalls.

2.3.2. Ionenerzeugung im induktiv gekoppelten Plasma

Das induktiv gekoppelte Plasma wird in einer Plasmafackel erzeugt. Diese ist in Abbildung 2-11 dargestellt.

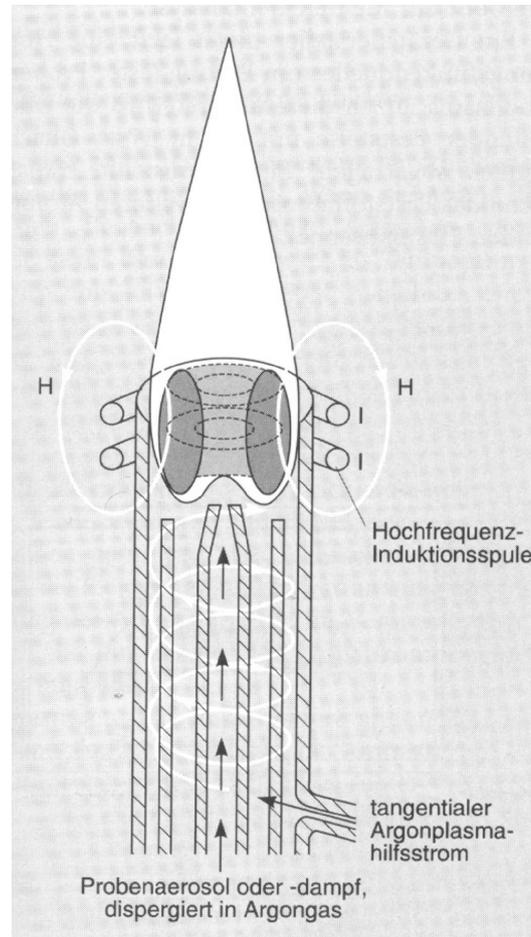


Abb. 2-11 Aufbau einer induktiv gekoppelten Plasmafackel [104]

Im Allgemeinen besteht die Plasmafackel aus drei konzentrischen Quarzrohren, durch die Argonströme mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten fließen. Am oberen Ende der Fackel befindet sich eine wassergekühlte Kupferspule, durch die das Plasma mittels Hochfrequenz (HF-Generator) stabilisiert wird. Der HF-Generator arbeitet mit circa 2000 W und 27 oder 40 kHz, wodurch nach dem Zünden des Argonplasmas mittels eines Teslafunkens über diese Spule ein Magnetfeld in die Gasströme induziert werden kann. Die erzeugten Ionen und Elektronen treten mit diesem Magnetfeld in Wechselwirkung, da es die durch die Gasströme vorgegebene Bewegungsrichtung der Ionen beeinflusst. Der Widerstand der Ionen und Elektronen gegen diese Richtungsänderung führt zur ohmschen

Erhitzung des Plasmas bis 10 000 K. Diese hohen Temperaturen würden zu einem Schmelzen des äußeren Quarzrohres führen, wenn nicht in diesem ein hoher tangentialer Argongasfluss angelegt werden würde (bis 15 L/min). Dieser Kühlgasfluss kühlt zum einen die Fackel, zum anderen zentriert er das Plasma.

Im inneren Quarzrohr erfolgt die Zuführung des Proben-aerosols in das Plasma. In der Laserablation ICP-MS besteht das Proben-aerosol aus der durch den Laser abgetragenen Probe, welche mit dem Trägergasstrom aus der Laserablationskammer in das ICP transportiert wird. Bei flüssigen Proben wird das Proben-aerosol über Zerstäubung mit Hilfe diverser, in der Literatur [104-108] beschriebener Zerstäuber erzeugt und mittels des Trägergasstromes in das ICP transportiert.

Im Plasma wird das Aerosol getrocknet, verdampft, atomisiert und ionisiert. Die Analytionen bilden entsprechend ihrer Ionisationspotentiale einwertige oder mehrwertige Ionen. Die mit feuchtem Aerosol eingetragenen Wassermoleküle werden gespalten und die entstehenden Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome und -Ionen können sich mit Argon-Ionen oder -Atomen und Analytionen oder -Atomen verbinden und so genannte Kluster bzw. polyatomare Interferenzen bilden. Aus angesäuerten Probelösungen können polyatomare Interferenzen durch das jeweilige Säureanion, wie z. B. Cl^- oder NO_3^- , und dem Lösungsmittel Wasser entstehen. Außerdem ist es möglich, dass sich zwei Isotope eines Elementes verbinden und Dimere bilden. In einem Argon-Plasma ist das prominenteste Dimer das Argon-Dimer.

Um aus dieser Vielzahl an Ionen die zu analysierenden Analytionen zu extrahieren und um die Druckdifferenz zwischen dem unter atmosphärischen Bedingungen betriebenen Plasma und dem unter Hochvakuum arbeitenden Massenfilter auszugleichen, ist das Interface ein wichtiger Bestandteil eines ICP-MS-Gerätes. Das Interface besteht aus 2 hintereinander angeordneten, Wasser gekühlten metallischen Lochblenden, wobei die Erste (Sampler) ein ca. 1 mm großes Loch aufweist und die Zweite (Skimmer) ein ca. 0,8 mm großes Loch. Sampler und Skimmer bestehen meist aus Nickel, aber auch Platin und Aluminium können verwendet werden. Zwischen Sampler und Skimmer liegt bereits ein Vorvakuum an, sodass Atome und Ionen aus dem Plasma extrahiert werden. Auf Grund der speziellen Geometrie dieser Lochblenden wird nur ein geringer Teil der Plasma-Teilchen weiter in den Massenseparator geleitet. Da das Plasma auf der gleichen Achse wie der Detektor liegt, müssen Photonen, die in das Massenspektrometer eintreten, entfernt werden. Die energiereichen Photonen würden sonst den Detektor schneller altern lassen. Die

Entfernung der Photonen aus dem Ionenstrahl geschieht über eine Metallscheibe (Photonenstop), um die die Ionen mittels elektrischer Felder (Ionenlinsen) herumgelenkt werden können, oder über eine nicht axiale Anordnung von Interface und Detektor. Auf diese Weise werden auch Neutralteilchen aus dem Ionenstrahl entfernt, sodass nur noch Ionen den Massenseparator erreichen. Die Ionenlinsen tragen außerdem dazu bei, den Ionenstrahl zu fokussieren.

2.3.3. Ionencharakterisierung und Detektion mittels Massenspektrometrie

Um die Ionen nach ihrem Masse-Ladungsverhältnis zu trennen, gibt es verschiedene Arten von Massenspektrometern. Die drei am häufigsten verwendeten Arten in der Laserablation ICP-MS sind Quadrupol-, Time-of-flight- (TOF) und Sektorfeld-Geräte.

TOF-Geräte bieten den Vorteil, alle Ionen gleichzeitig zu erfassen, die zur gleichen Zeit im Plasma generiert und dann auf die Flugstrecke gebracht werden. Sie eignen sich für die Laserablation ICP-MS allerdings nur bedingt, da der Vorteil von zeitaufgelösten Messungen zu extremen Datenmengen führt (20 000 komplette Spektren pro Sekunde [109]). Kurze transiente Signale von wenigen Millisekunden sind somit mittels TOF-MS sehr gut erfassbar. Weiterhin ist die erreichbare Massen-Auflösung bei TOF-Massenspektrometern nur etwa 10^3 . Außerdem ermöglichen TOF-MS noch keine vergleichbare Empfindlichkeit, weshalb im Spuren- und Ultraspurenbereich Sektorfeld- oder Quadrupol-Geräte noch immer bevorzugt Anwendung finden.

Sektorfeld-Geräte trennen die Ionen mittels magnetischer Felder (einfachfokussierend) oder mit einer Kombination von elektrischem Feld und magnetischem Feld (doppelfokussierend). Wenn bei einem doppelfokussierenden Spektrometer das elektrische Feld zuerst und das magnetische Feld danach durchlaufen werden, spricht man von Nier-Johnson-Geometrie. Wird zuerst das magnetische Feld und dann das elektrische Feld durchlaufen, spricht man von der Mattauch-Herzog-Geometrie. Doppelfokussierende Massenspektrometer erreichen Auflösungen von bis zu 10^4 , sodass die Identifizierung von Analytionen auch bei der Anwesenheit von isobaren oder polyatomaren Störungen möglich ist. Weitere Vorteile sind die hohe Empfindlichkeit dieser Geräte und die Möglichkeit der gleichzeitigen Detektion der Isotope mittels Faradaybechern, was diese Geräte für Isotopenanalytik prädestiniert. Limitierend für die Verwendung von Sektorfeld-Geräten in

der Laserablation ICP-MS ist die eingeschränkte Multielement-Fähigkeit von Sektorfeld-Geräten bedingt durch die Hysterese des Magneten und die für Multielement-Bestimmungen notwendige Anzahl der Massensprünge. Die technische Weiterentwicklung der Sektorfeldgeräte erfolgt dahingehend, diese Nachteile zu beseitigen. Durch die Einführung des „Fast Field Regulators“ in Sektorfeld-Geräten entspricht die Geschwindigkeit der transienten Signalaufzeichnung dieser Massenspektrometer denen der Quadrupol-Geräte [110, 111].

Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) sind zurzeit die am häufigsten verwendeten Massenspektrometer in der Laserablation ICP-MS. Ein Quadrupol besteht aus vier parallelen Stäben, an denen sowohl eine Gleichspannung als auch eine Wechselspannung anliegt. Je nach Einstellung dieser Spannungen werden nur Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses auf einer spiralförmigen Flugbahn durch den Quadrupol hindurch gelassen. Durch Variation der beiden Spannungen werden die m/z -Verhältnisse der Ionen nacheinander abgescannt. Die Detektion der Ionen erfolgt aufgrund dieses Messprinzips sequenziell. Infolge der Tatsache, dass Quadrupole sehr kurze Sprungzeiten von einer zur anderen Masse zulassen, sind sie für die Aufzeichnung transienter Signale sehr geeignet. Aufgrund dieser niedrigen Scanzeiten (< 100 ms) wird die Mehrzahl aller Laserkopplungen mit den sehr kompakten, günstigen und robusten Quadrupol-Geräten realisiert. Die Auflösung eines Quadrupol-Gerätes liegt bei 300, weshalb nur 1 amu bis 0,5 amu voneinander getrennt werden können. Die Unterscheidung von Analytionen und isobaren oder polyatomaren Störungen ist deshalb bei QMS-Geräten weitaus diffiziler. Entweder vermeidet man die Bildung polyatomarer Störungen, indem die Plasmaleistung reduziert wird (Cool Plasma), um die Bildung von polyatomaren Störungen zu verringern. Das hat aber auch einen Verlust an Empfindlichkeit für die Analytionen zur Folge. Oder man setzt eine Kollisions- oder Reaktionszelle ein.

Eine Kollisions- oder Reaktionszelle besteht aus einem weiteren Multipol innerhalb einer zusätzlichen Zelle, in die ein Kollisionsgas bzw. Reaktionsgas reguliert einströmt. Der Ionenstrahl durchläuft diese Zelle und die polyatomaren Interferenzen werden durch Kollisionen zerstört, oder die Störungen bzw. Analytionen reagieren mit dem Gas. Durch diese Reaktionen erscheinen entweder die Störungen oder die Analytionen auf einem anderen m/z -Verhältnis und werden somit voneinander getrennt. Als Reaktionsgase werden unter anderem Wasserstoff, Sauerstoff, Methan, Ammoniak und nitrose Gase verwendet. Edelgase werden als Kollisionsgase eingesetzt [112]. Das Kollisionsgas sollte

im Allgemeinen leichter sein als die zu analysierenden Ionen, da sonst die Analytione zu viel von ihrer kinetischen Energie verlieren und den Quadrupol nicht mehr erreichen. Die optimale Einstellung des ICP-MS mit Kollisionszelle erfolgt anhand des Signal-Untergrund-Verhältnisses.

Eine ausführliche Beschreibung der Vorgänge in solch einer Kollisionszelle sind in einem Übersichtsartikel von TANNER et al. [113] zusammengefasst. Die drei wichtigsten Vorgänge sind Charge-Transfer-Reaktionen, Kondensationen und Fragmentierungen. Bei Charge-Transfer-Reaktionen werden Elektronen vom neutralen Gasmolekül auf ein Kation übertragen.



Das in die Kollisionszelle strömende Gasmolekül sollte dabei eine kleinere Ionisierungsenergie besitzen als das Ion. Kondensationsreaktionen führen zur Bildung neuer Ionen anderer Masse.



Dabei kann das störende Ion ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ auf $^{56}\text{Fe}^+$) auf dem entsprechenden m/z-Verhältnis entfernt werden (Gleichung 5), oder das Analytium (Sr^+) auf ein anderes m/z-Verhältnis verschoben werden (Gleichung 6). Fragmentierungen treten auf, wenn die Kollisionsenergie größer als die Dissoziationsenergie der polyatomaren Interferenz ist.



Anstelle des Heliums können auch andere nicht-reaktive Gase (Xe) eingesetzt werden. Die polyatomaren Ionen brechen auseinander und werden bei anderen m/z-Verhältnissen gemessen, während das Analytium aufgrund des geringeren Stoßquerschnitts weniger Kollisionen erfährt und somit weiterhin auf dem ursprünglichen m/z-Verhältnis detektiert werden kann. Die Unterschiede in den kinetischen Energien der Ionen können zur

Trennung der Ionen mittels Energiediskriminierung herangezogen werden. Dabei wird zwischen dem Multipol in der Kollisionszelle und dem Quadrupol eine Potentialdifferenz angelegt, die nur Ionen mit einer bestimmten kinetischen Energie überwinden.

Die Detektion der Ionen erfolgt bei QMS-Geräten meist mit Elektronenvervielfachern. Diese sind mit kontinuierlichen oder diskreten Dynoden ausgestattet. Bei Elektronenvervielfachern mit diskreten Dynoden ist es möglich bei hohen Signalen schon nach der Hälfte der Dynoden das Signal abzugreifen (Analog-Modus). Bei kleineren Signalen läuft die Elektronenkaskade bis zur letzten Dynode durch, um ein messbares Signal zu erzeugen (Pulse-Count-Modus). So sind lineare dynamische Messbereiche über neun Größenordnungen erreichbar. Neuere Entwicklungen erlauben die Messung bis zu 11 Größenordnungen, indem zu Analog- und Pulse-Count-Modus noch ein zusätzlicher Faradaybecher eingesetzt wird [119].

2.3.4. Quantifizierungsstrategien in der LA-ICP-MS

Aufgrund der Vielzahl an untersuchten Stoffsystemen und der großen Anzahl an Einflussparameter in der Laserablation ICP-MS als Analysetechnik gibt es keine universelle Quantifizierungsmethode. Nur selten sind für die zu untersuchenden Proben entsprechende Referenzmaterialien erhältlich oder eine Quantifizierung mit nicht-matrixangepassten Referenzmaterialien möglich. In den letzten Jahren haben sich deshalb diverse Quantifizierungsstrategien herauskristallisiert [93, 120-122].

Dazu zählen die Quantifizierung über Festkörperstandards mit interner oder externer Standardisierung, die Quantifizierung über Flüssigkeiten, die dem Ablationsaerosol zugemischt werden oder die direkt als Referenz herangezogen werden, oder die Quantifizierung über die Normierung der gemessenen Intensitäten auf die ablatierte Masse.

Quantifizierung über Festkörperstandards

Die am weitesten verbreitete Methode ist die Quantifizierung über eine externen Kalibration. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt meist über folgende Gleichung (in Anlehnung an [123]):

$$\frac{S(E)_{Pr}}{S(IS)_{Pr}} = \frac{S(E)_{Std}}{S(IS)_{Std}} \quad (8)$$

S ist die Empfindlichkeit eines Isotops des zu analysierenden Elementes (E) oder des internen Standards (IS). Die Empfindlichkeitsverhältnisse der Probe (Pr) und des externen Referenz-Standards (Std) werden einander gegenüber gestellt.

Die Empfindlichkeiten ergeben sich aus dem Verhältnis der untergrundkorrigierten Intensität (I) zur Konzentration (c):

$$S = \frac{I}{c} \quad (9)$$

Durch Kombination von Gleichung 8 und 9 und Umstellen nach $c(E)_{Pr}$ ergibt sich folgende Gleichung:

$$c(E)_{Pr} = \frac{I(E)_{Pr} * I(IS)_{Std} * c(E)_{Std} * c(IS)_{Pr}}{I(IS)_{Pr} * I(E)_{Std} * c(IS)_{Std}} \quad (10)$$

Solange sich die Ablationsverhalten von Probe und Standard nicht wesentlich unterscheiden und solange in beiden Matrices ein interner Standard vorhanden ist, können über Gleichung 10 quantitative Aussagen mit nicht-matrix-angepassten Standards getroffen werden.

Diese Methode wurde z. B. für die Bestimmung von Spurenelementen in Mineralien [51], Gläsern [51, 124, 125], biogenen Calciten [56, 57], menschlichen Zahnwurzeln und Zähnen [58, 126] und für die Bestimmung von Nickel in Geweben von Mäusen, denen Ni-Implantate subkutan eingepflanzt worden waren [72], angewendet. Als Standard wurde dabei meist ein zertifizierter Glas-Referenzstandard verwendet. In anderen Fällen ist die Anwendung dieser Methode nur beschränkt möglich, z. B. bei der Bestimmung von Metallen über Referenzmaterialien aus Glas [83].

Ist im Referenzmaterial oder in der Probe kein gemeinsames Element vorhanden, das als interner Standard dienen könnte, so gibt es verschiedene Möglichkeiten entweder das Referenzmaterial oder das Probenmaterial anzupassen. Man spricht dann von matrix-angepasster Quantifizierung. Die Herstellung solcher Standards ist sehr zeitaufwendig,

bietet aber die Möglichkeit sowohl die Elementauswahl als auch die Konzentrationsbereiche zu variieren. Die Herstellungsverfahren beinhalten

- das Mischen fester oder flüssiger Standards zur Matrix mit anschließender Homogenisierung und teilweisem Zusatz von Bindemitteln vor dem Pressen,
- das einfache Trocknen und Pressen von bereits mit anderen Techniken untersuchtem Material mit gleicher Matrix aber unterschiedlichen Elementgehalten,
- das Einschmelzen in Glas oder Keramiken, wie Al_2O_3 oder TiO_2
- das Einbetten in Polymeren [52] oder
- die Mitfällung der gewünschten Elemente bei der Herstellung einer Gel-Fällung vor dem Sintern.

Mit Hilfe dieser Techniken wurden unter anderem Schwermetallionen in Schlangenschwänzen [127], Baumringen [128], Baumrinden [129] und Blättern von Eichen [130] oder Seltene Erden in Bodenproben [131] untersucht. Außerdem erlaubt der gezielte Elementzusatz eine Analyse über das Verfahren der Isotopenverdünnung oder auch über das Verfahren der Standardaddition, welche z. B. bei der Analyse von Moosen verwendet wurde [132].

Für die Analyse von weichen biologischen Proben wurden spezielle Ablations- als auch Quantifizierungsmethoden entwickelt. Für die Analyse von frischem Lebergewebe wurde eine gekühlte Ablationskammer verwendet [73, 74], in der eine wasserhaltige Paste aus zertifiziertem Referenzmaterial als auch entsprechende Feststoff-Proben untersucht werden konnten. Inzwischen wird die Ablation in solchen Cryoablationszellen auch für die Untersuchung von Gehirngeweben verwendet [75, 76]. Auch hier wird Gehirngewebe mit Standardlösungen versetzt, homogenisiert und eingefroren, um entsprechende Schnitte für die Quantifizierung zu nutzen. JACKSON et al. [77] zeigten mittels Laserablation ICP-MS die 2D-Verteilung von Cu, Zn und Fe in Rattengehirn ohne spezielle Kühlapparaturen. Die Quantifizierung erfolgte extern über drei zertifizierte Referenzmaterialien, da sich in dieser Untersuchung ^{13}C nicht als geeigneter interner Standard bewährte.

Quantifizierung über Flüssigkeiten

Die aufwendigen Prozeduren für die Herstellung von Festkörperstandards entfallen, wenn die Element-Standardlösungen direkt ablatiert werden oder dem Laseraerosol zugemischt werden.

Die direkte Ablation von Flüssigkeiten bietet den Vorteil der stets frischen Probenoberfläche und der breiten Anwendbarkeit für verschiedenste Probenmatrizes. In Verbindung mit Desolvatoren kann dem nassen Aerosol das Wasser entzogen werden und so die Bildung von Interferenzen, die ein feuchtes Aerosol hervorruft, vermindert werden. Bei der Bestimmung von Spurenelementen in zertifiziertem Glas-Referenzmaterial über die direkte Ablation von entsprechenden Flüssigstandards [133] konnte gezeigt werden, dass mit dieser Methode vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können wie bei der Festkörperkalibration. Anwendung fand die direkte Kalibration über Flüssigkeiten z. B. bei der Analyse von Flüssigkeitseinschlüssen in Mineralien [53]. Die Anpassung von Absorptionseigenschaften der Standardlösungen über verschiedene Chromophore wurde von BOUÉ-BIGNE et al. [134] für die Bestimmung von Probenmatrizes mit unterschiedlichen Transparenzen untersucht.

Die Kombination von Laseraerosol und Flüssigkeitsaerosol kann vor der Ablationskammer [54], in der Ablationskammer [75, 76], in einer Sprühkammer [135, 136] oder über ein Verbindungsstück vor dem ICP-Einlass [137] erfolgen.

Ein Verlust an Empfindlichkeit kann bei der Mischung von Laseraerosol und Flüssigkeitsaerosol auftreten, da das Laseraerosol durch das Flüssigkeitsaerosol verdünnt wird [121].

Quantifizierung über Normierung

Für die Quantifizierung über eine Normierung ist die Bestimmung aller Elemente in einer Probe Voraussetzung. Die Normierung erfolgt über die ablatierte Masse, welche über Lichtstreuung der ablatierten Partikel [138] oder über Partikelsammler [139] bestimmt wird. Alle gemessenen Elemente werden zu 100 % gesetzt, um anschließend relative Aussagen zu treffen [140]. Für diese Art der Normierung eignen sich besonders ICP-TOF-MS-Geräte, da hier bereits mit einem einzelnen Laserschuss alle Informationen erhalten werden können. Der bestimmbare Konzentrationsbereich liegt zwischen 0,1 bis 100 % [109]. Die Richtigkeit und Genauigkeit, die mit dieser Quantifizierungsmethode erreicht werden können, sind konzentrationsabhängig. Im Bereich von 0,1 - 1 % beträgt die Richtigkeit 20 bis 34 %, im Bereich von 10 - 100 % nur 3 bis 4% [109].

Die Quantifizierung über Normierung der Signale auf die ablatierte Masse eignet sich folglich nur für die Bestimmung von Hauptkomponenten in den Proben. Für die Bestimmung von Spuren sind die beiden anderen Verfahren vorzuziehen. Die Vor- und

Nachteile der angesprochenen Quantifizierungsmethoden sind in Tabelle 2-3 zusammengefasst.

Tab. 2-3 Gegenüberstellung der Quantifizierungsmethoden

Methoden	Vorteil	Nachteil
Quantifizierung über Festkörper ohne internen Standard (matrix-angepasst)	<ul style="list-style-type: none"> • Gleiche Ablationsbedingungen in Probe und Standard 	<ul style="list-style-type: none"> • Nicht für jede Probenmatrix erhältlich • Aufwendige Präparation von Standards
Quantifizierung über Festkörper mit internen Standard (nicht-matrix-angepasst)	<ul style="list-style-type: none"> • Kommerziell erhältliche Standards sind verwendbar • Gerätedriften und kleinere Unterschiede im Ablationsverhalten sind korrigierbar 	<ul style="list-style-type: none"> • Probe und Standard sollten ähnliche Ablationseigenschaften aufweisen
Quantifizierung über Flüssigkeiten	<ul style="list-style-type: none"> • Kalibrierstandards sind einfach herzustellen • Standardaddition und Isotopenverdünnungsanalyse sind möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • Verlust an Empfindlichkeit aufgrund der Verdünnung des Laseraerosols durch Zumischung des Flüssigkeitsaerosols • Störungen im ICP durch wässrige Kalibrierstandards
Quantifizierung über Normierung	<ul style="list-style-type: none"> • Matrix-unabhängig 	<ul style="list-style-type: none"> • Richtigkeit und Genauigkeit sind konzentrationsabhängig

2.4. Weitere verwendete Analysemethoden

Zur Verifizierung der ICP-MS-Messungen mit Laserablation und Flüssigprobenzufuhr wurden weitere Analysemethoden herangezogen. Dazu zählen die Mikro-Röntgenfluoreszenz-Analyse (μ -RFA), Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX), die Partikel-induzierte Röntgenemission (PIXE), Rutherford Backscattering Spektroskopie (RBS) und induktiv gekoppeltes Plasma - optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES). Diese Techniken werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben.

2.4.1. Mikro-Röntgenfluoreszenz-Analyse (μ -RFA) und Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX)

Bei beiden Techniken wird zunächst ein Elektronenstrahl erzeugt. In der Rasterelektronenmikroskopie wird dieser direkt auf die Probe gerichtet und die von der Probe emittierten Elektronen detektiert. In der μ -RFA wird der Elektronenstrahl zunächst auf ein Metalltarget gerichtet, welches dadurch Röntgenstrahlung emittiert, die dann erst auf das Probenmaterial gerichtet wird.

In beiden Fällen werden durch die Anregung des Probenmaterials Elektronen aus den inneren Schalen der Atome entfernt. Die Relaxation erfolgt entweder über die Aussendung von Auger-Elektronen oder als Emission charakteristischer Röntgenstrahlung. Die Informationstiefe ist bei REM auf Grund der anregenden Spezies wesentlich geringer und liegt im Bereich von wenigen Mikrometern. In der μ -RFA regt die Röntgenstrahlung die Probe bis in eine Tiefe von 100 μm an. Durch die größere Fläche des anregenden Strahles ist auch das Anregungsvolumen wesentlich größer als bei REM.

μ -RFA

Der Aufbau eines μ -RFA-Gerätes ist im Allgemeinen recht einfach. Als Strahlungsquelle dient meist eine Röntgenröhre z. B. mit Cr-, Cu- oder Rh-Target. Die erzeugte charakteristische und Kontinuums-Röntgenstrahlung wird über entsprechende Optiken auf die Probe fokussiert. Die Anregungsfläche beträgt dabei einige mm^2 bis cm^2 . Mit Kapillaroptiken sind inzwischen laterale Auflösungen im μm -Bereich möglich (bis

10 μm). Die anregende Röntgenstrahlung entfernt Elektronen aus den inneren Schalen der Atome in der Probe. Diese Vakanzen können dadurch aufgefüllt werden, dass ein Elektron einer äußeren Schale auf die innere Schale übergeht. Die freiwerdende Energie bei diesem Übergang kann einerseits über ein emittiertes Elektron einer äußeren Schale und dessen kinetische Energie abgegeben werden (Auger-Elektron). Andererseits kann die freiwerdende Energie direkt als charakteristische Röntgenstrahlung abgegeben werden. Diese charakteristische Strahlung aus der Probe wird mittels Löschgazähler, Szintillationszählern oder Halbleiterdetektoren detektiert. Bei den am häufigsten verwendeten Halbleiterdetektoren absorbiert meist ein mit Lithium dotierter Siliziumkristall die Röntgenquanten, wodurch Elektronen des Valenzbandes in das Leitungsband angehoben werden. Bei einer angelegten Spannung ist dies als Stromimpuls messbar. Somit ist jedes absorbierte Photon als Stromimpuls messbar.

Die charakteristische Röntgenstrahlung aus der Probe besteht aus den charakteristischen Linien der angeregten Atome in der Probe. Die K-Linien und L-Linien der Atome entstehen beim Übergang eines Elektrons auf die K-Schale bzw. die L-Schale. K-Linien eines Elementes sind energiereicher als dessen L-Linien. Der absolute Energiewert der K-Linien ist elementabhängig (Moseleysches Gesetz). Es ist deshalb möglich, dass Atome von Elementen mit großer Ordnungszahl K-Strahlung aussenden, die hinreichend energiereich ist, um Atome von Elementen mit kleinerer Ordnungszahl anzuregen. Diese Selbstabsorption wird auch Sekundäranregung genannt. Selbstabsorption ist aber auch zu beobachten, wenn die emittierte Röntgenstrahlung zu schwach ist, um die Probe zu verlassen. Somit sind über die Intensität der K-Linien und L-Linien auch Abschätzungen über die Eindringtiefe bzw. Informationstiefe möglich. Diese Effekte führen zu falschen quantitativen Aussagen, wenn nicht über Kalibrationsstandards korrigiert wird oder wenn das verwendete Quantifizierungsverfahren nicht an die Probenmatrix angepasst ist.

Das Quantifizierungsverfahren, das von den in dieser Arbeit verwendeten Geräten genutzt wird, ist die Fundamentalparametermethode. Die Fundamentalparametermethode beschreibt den Prozess der Fluoreszenz theoretisch auf der Grundlage von physikalischen Größen (Wechselwirkungsquerschnitt, Fluoreszenzwahrscheinlichkeit, Dichte, Massenschwächungskoeffizient, Intensität der anregenden Röntgenstrahlung, etc.) und unter Berücksichtigung von Geräteparametern (Einfallswinkel, Detektionswinkel, Detektoreffizienz, etc.), wobei letztere mit nur einer Kalibrationsmessung bestimmt werden müssen [141].

Somit ist dieses Quantifizierungsmodell sehr flexibel für verschiedenste Probenmatrizes einsetzbar. Limitierend für die universelle Anwendbarkeit ist die erreichbare Richtigkeit mit dieser Quantifizierungsmethode. Je nach Güte der verwendeten physikalischen Parameter und optimalen Messbedingungen (Bauteile, Anregungsquelle, etc.) sind Richtigkeiten bis 1% relativer Abweichung möglich.

Die zweite Möglichkeit für eine Quantifizierung ist die Kalibrierung über Standards. Diese sollten dann in genügender Anzahl (mindestens drei Standards) vorliegen und eine ähnliche Matrix wie die Proben aufweisen. Die Güte einer solchen Quantifizierung hängt stark von der Qualität der Standards, z. B. bezüglich Matrixanpassung, Konzentrationsbereich und Homogenität, ab.

Mit der μ -RFA können Konzentrationen über 5 Größenordnungen von Prozenten bis in den ppm-Bereich bestimmt werden.

REM

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird der Elektronenstrahl mit einer Elektronenkanone erzeugt. In den drei häufigsten Typen einer Elektronenkanone werden Wolfram-Haarnadelektroden, Lanthanhexaborid-Einkristallektroden oder Feldemissions-Elektrodenkanonen verwendet. Der Elektronenstrahl wird über elektrische Felder (Elektronenlinsen) gebündelt und gezielt auf die Probe gerichtet. Da die Ausrichtung des Elektronenstrahles sehr fein abgestimmt werden kann, ist die rasterförmige Abtastung der Probe mit dem Elektronenstrahl möglich. Die auf der Probenoberfläche auftreffenden Elektronen schlagen aus den Atomen der Probe weitere Elektronen heraus (Sekundärelektronen), die mit einem Thornley-Everhart-Detektor detektiert werden. Rückgestreute Elektronen des anregenden Elektronenstrahles stören die Feinauflösung des erhaltenen Bildes, können aber Informationen über kristallographische Orientierungen geben, wenn sie mit einem Halbleiterdetektor registriert werden. Entstehende Röntgenstrahlung kann wellenlängendispersiv (WDX) und energiedispersiv (EDX) detektiert werden und gibt wegen des hier eingesetzten Hochvakuumsystems Informationen über die elementare Zusammensetzung der Probe bis hin zu Elementen mit niedrigen Ordnungszahlen wie Kohlenstoff und Bor.

Da für quantitative Aussagen in dem verwendeten Gerät die Röntgenstrahlung energiedispersiv registriert wird, gilt für die Quantifizierung über die K-Linien mit REM-

EDX das Gleiche wie für die μ -RFA. Die laterale Auflösung, die mit der Rasterelektronenmikroskopie erreicht werden kann, liegt im nm-Bereich.

Somit hat die Rasterelektronenmikroskopie wesentliche Vorteile gegenüber der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse im Bereich der Ortsauflösung und in der Anzahl der messbaren Elemente. Die Nachteile der Rasterelektronenmikroskopie bestehen in zeitaufwendigen Probenpräparationen (Kohlenstoff- oder Gold-Bedampfungen oder filigrane Kontaktierungen) bei elektrisch nichtleitenden Proben, wie z. B. bei in Polymer eingebetteten Proben und in der deutlich geringeren Informationstiefe.

2.4.2. Partikel-induzierte Röntgenemission (PIXE) und Rutherford Backscattering Spektroskopie (RBS)

Bei diesen Techniken erfolgt die Anregung der Probe mit Hilfe von Ionen. Diese Ionen, meist He^+ oder H^+ , werden elektrostatisch auf Energien von einigen MeV beschleunigt. Über Kollimatoren kann der Ionenstrahl auf 0,5 bis 1 mm Durchmesser fokussiert werden. Für Mikro-PIXE-Untersuchungen wird der Ionenstrahl auf 1 - 50 μm fokussiert. In speziellen Geräten, wie z. B. dem LIPSION der Universität Leipzig, sind die Ionen sogar bis in den nm-Bereich fokussierbar.

PIXE

Wenn beschleunigte, energiereiche Ionen in die Probe eindringen, verlieren sie Energie über Kollisionen mit Atomen in der Probe, bis sie zum Stillstand kommen. Bei den Kollisionen mit den Probenatomen werden Elektronen der inneren Schalen entfernt. Die Vakanzen werden durch Elektronen äußerer Schalen gefüllt, wobei die freiwerdende Energie über Röntgenstrahlung (Partikel induzierte Röntgenemission; PIXE) oder Auger-Elektronen abgegeben wird. Die Detektion der Röntgenstrahlung bei PIXE erfolgt fast ausschließlich energiedispersiv. Die Fluoreszenzausbeuten hängen dabei stark von der Ordnungszahl der Atome ab. Die Quantifizierung bei PIXE-Experimenten ist nur für Elemente mit $Z > 11$ möglich. Die Auswertung erfolgt meist mit Hilfe der Fundamentalparametermethode oder anhand der Kalibration mit dünnen Filmstandards.

RBS

Eine kleine Fraktion der beschleunigten Ionen führt mit den Atomkernen der Probe elastische Stöße (Coulomb-Abstoßung) durch und wird zurückgestreut (Rutherford Backscattering; RBS). Die Energie der rückgestreuten Ionen ist abhängig von der ursprünglichen Energie und dem kinematischen Faktor, der wiederum eine Funktion der Massen der beteiligten Stoßpartner und dem Winkel zwischen einfallendem Ionenstrahl und rückgestreuten Ionen ist.

Die rückgestreuten Ionen passieren einen zweiten Kollimator auf dem Weg zum Detektor, sodass nur Ionen, die in einem bestimmten Winkel gestreut wurden, detektiert werden. Die höchsten Empfindlichkeiten werden erreicht, wenn die Rückstreuung von leichten Ionen (H^+ , He^+) an schweren Probeatomen erfolgt. Die beste spektrale Auflösung wird bei schweren Elementen in einer leichten Matrix erzielt. Mit der RBS sind Informationen über die qualitative Zusammensetzung als auch Informationen über Schichtdicken im nm-Bereich erhältlich.

Der Vorteil dieser Techniken besteht darin, dass Ionen elektrostatisch fokussierbar sind, im Gegensatz zu Röntgenstrahlen. Dadurch sind laterale Auflösungen bis in den unteren μm -Bereich erreichbar. Bei entsprechenden technischen Voraussetzungen reicht diese auch bis in den sub- μm -Bereich.

Das durch die Ionen angeregte Probevolumen ist kleiner als bei einer Anregung durch Röntgenstrahlung, wodurch mit PIXE und RBS oberflächennahe Informationen der Probe erhalten werden. Die Tiefenauflösung der RBS liegt im nm-Bereich, während z. B. mit μ -RFA eher die Gesamtzusammensetzung wiedergegeben wird.

Der geringe Untergrund in einem großen Teil des analytisch genutzten Messbereiches in PIXE-Röntgenspektren führt zu Nachweisgrenzen, die bis 3 Größenordnungen niedriger sein können als bei REM-EDX.

2.4.3. Induktiv gekoppeltes Plasma – Optische Emissionsspektroskopie (ICP – OES)

Die optische Atomspektroskopie findet breite Anwendung in der analytischen Chemie auf Grund der hohen Empfindlichkeit der Methode und der einfachen Bedienung. Nachweisgrenzen im ppb-Bereich und Präzisionen von 1 - 2 % zeichnen diese Methode aus.

Die Atomspektroskopie basiert auf der Anregung von Atomen, wobei die Atome für die Anregung Licht bestimmter Wellenlängen absorbieren (Atomabsorptionsspektroskopie), und der Relaxation der Atome zurück in den Grundzustand unter Emission von Licht bestimmter Wellenlängen (Atomemissions- und Atomfluoreszenzspektroskopie). Die dadurch erhaltenen Linienspektren weisen Linien mit einer Breite von wenigen Pikometern auf. Spektrale Überlappungen sind deshalb selten. Es können somit nach spektraler Zerlegung des Emissionslichts eine Vielzahl von Elementen in einer Probe simultan gemessen werden.

Die Atomemissionsspektroskopie hat den Vorteil, keine Lichtquelle zu benötigen, da die Atome in der Flamme oder dem Plasma durch Stöße angeregt werden. Beim Übergang in den Grundzustand emittieren die Atome ihre charakteristische Strahlung, deren Intensitäten direkt proportional zur Konzentration sind. Quantitative Aussagen können über Kalibrationskurven erhalten werden.

Zur Atomisierung der Probe werden unter anderem Flammen, elektrisch heizbare Öfen und Hochfrequenzplasmen (ICP) verwendet. Die Empfindlichkeit und auftretende Störungen hängen dabei von den Details der Atomisierung ab.

In der ICP-OES wird die optische Emission der Probenatome durch eine Anregung mittels eines induktiv gekoppelten Plasmas (ICP) hervorgerufen. Der Aufbau und die Funktionsweise eines solchen Plasmas sind in Kapitel 2.3.2. beschrieben. Mit einem Plasma können wesentlich höhere Temperaturen (10 000 K) erreicht werden als mit Flammen (2 500 – 3 000 K) oder Öfen. Durch diese hohen Temperaturen und die Stabilität des Plasmas treten weniger Störungen auf als bei anderen Anregungsquellen. Da die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf das Ausmaß der Atomisierung und die Anregung hat, beeinflusst sie die Intensität eines Signals. Der Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Wahrscheinlichkeit ein Atom im angeregten Zustand anzutreffen wird durch die Boltzmann-Verteilung wiedergegeben.

Bereits geringe Temperaturvariationen führen zu Intensitätsänderungen im Prozentbereich. Für Atomemissionen ist die Stabilität der Flamme entscheidend. In einem

induktiv gekoppelten Plasma ist die Temperatur mindestens doppelt so hoch wie bei einfachen Flammen. Außerdem ist die Verweilzeit der Analyten im Plasma etwa doppelt so lang. Die Besetzung angeregter Zustände ist demnach sehr hoch. Der Atomisierungsprozess ist vollständiger und das Signal ist höher als bei einfachen Flammen. Die Nachweisgrenzen der ICP-OES liegen elementabhängig zwischen denen der Flammen-AAS und denen der Graphitrohröfen-AAS und reichen bis in den ppb-Bereich. Der lineare dynamische Bereich erstreckt sich beim ICP über 5 Größenordnungen, im Gegensatz zu 2 Größenordnungen bei Flammen und Öfen.

Die Detektion der Emissionswellenlängen in einem ICP kann radial oder axial erfolgen. Die axiale Betrachtung entlang der Analyt-reichen Zone des Plasmas führt zu einer 4- bis 10-fachen Verbesserung der Empfindlichkeit und zu 5- bis 10-fach niedrigeren Nachweisgrenzen im Vergleich zur radialen Betrachtung, bei der das die Analytzone umgebende Argon-Plasma stört.

Zur simultanen Detektion der Atomspektren in der ICP-OES wird das Licht in neueren Geräten über ein CaF_2 -Prisma in der horizontalen Ebene und über Beugungsgitter (Echelle-Gitter) in vertikaler Richtung zerlegt. Es entsteht ein zweidimensionales Bild, welches mit einem Ladungsinjektionsarray (CCD oder CID) aufgenommen wird. Derzeit sind CCD-Detektoren mit 70 000 bis 1 000 000 Pixel erhältlich, die den Wellenlängenbereich von rund 170 nm bis 790 nm registrieren. Jeder Pixel empfängt dabei einen anderen Ausschnitt des Spektrums. Da die spektrale Auflösung für Wellenlängen im nahen IR schlechter ist als im UV-Bereich besitzen die CCD-Detektoren in neueren Geräten eine T-Form [142]. Wellenlängen im IR-Bereich werden auf flachen, breiten Pixeln detektiert, Wellenlängen im UV-Bereich auf hohen, schmalen Pixeln. Neben dieser Art der simultanen Detektion werden auch Fourier-Transform-Geräte oder Vielkanalspektrometer auf der Basis der Rowland-Kreisoptik verwendet.

Störungen in der Atomspektroskopie sind spektrale Überlappungen, die durch direkte Überlappung von Linien zweier Elemente und durch Linienverbreiterung (Dopplereffekt; Druckverbreiterung) hervorgerufen werden, chemische Interferenzen und Ionisationsinterferenzen. Spektrale Interferenzen lassen sich über Untergrundkorrekturen (Deuteriumlampen; Smith-Hieftje; Zeeman) oder durch die Wahl einer alternativen Detektionswellenlänge beseitigen. Chemische Interferenzen wie die Bildung von nichtflüchtigen Salzen können durch Zugabe von Freisetzungsmitteln oder höhere Flammentemperaturen vermindert werden. Ionisationsinterferenzen treten vor allem bei Matrices auf, die einen

höheren Anteil an leicht ionisierbaren Atomen besitzen. Die Ionisation dieser Atome führt zu einer Schwächung der Absorption bzw. Emission der angeregten Atome. Der Zusatz von Ionisationssuppressoren kann das Ausmaß der Ionisation verringern.

Neben der Untersuchung flüssiger Proben ist eine Kombination der ICP-OES mit der Laserablation ebenfalls möglich. Während bei Analyse flüssiger Proben immer ein feuchtes Aerosol in das Plasma gelangt, erreicht bei der Laserablation das trockene Aerosol blockweise das ICP. MAO et al. [143] konnten anhand der Ablation von Metallen zeigen, dass sich die Menge an ablatiertem Material nicht auf die Stabilität des ICP auswirken. Die Empfindlichkeit einer LA-ICP-OES-Messung lässt sich über verschiedene Parameter wie beispielsweise Laserspotgröße, Laserwellenlänge, Laserenergie oder Transportgas beeinflussen [144]. Chemische Interferenzen spielen in der LA-ICP-OES eine größere Rolle. MOTELICA-HEINO et al. [145] konnten zeigen, dass die chemische Bindungsform der Analyten einen Einfluss auf die Intensität hat.

Ein Vergleich von LA-ICP-OES mit LA-ICP-QMS [146] zeigte, dass für die meisten Elemente die Empfindlichkeit, die Nachweisgrenzen und der lineare dynamische Bereich in der LA-ICP-MS besser sind. Eine Ausnahme besteht in der ICP-MS für Elemente, deren Isotope stark von isobaren Interferenzen, die aus dem Argonplasma resultieren, überlagert werden. Diese Elemente, z. B. Calcium, zeigen in der ICP-OES geringere Nachweisgrenzen. Ein weiterer Vorteil der ICP-MS besteht in der Möglichkeit Isotopenverhältnisse bestimmen zu können, während in der ICP-OES nur Elementverhältnisse gebildet werden können.

3. Charakterisierung von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Diffusionskristallen

Ein Schwerpunkt der Erforschung neuer Halbleitermaterialien mit speziellen elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften ist derzeit die Untersuchung von substituierten ZnS- und ZnSe-Materialien, z. B. für den Einsatz in blau emittierenden Dioden. Die Forschung richtet sich dabei unter anderem auch auf Kristalle, deren Zusammensetzung sich graduell verändert, um somit die Eigenschaften von zwei Komponenten zu kombinieren.

Zur Herstellung dieser Kristalle werden entsprechende Verfahren entwickelt. Wie in Kapitel 2.1. erwähnt, zählt dazu die Diffusion von Schwefel in ZnSe-Kristalle, um $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristalle herzustellen. Diese Diffusion findet in einer sehr kleinen Zone nahe der Kristalloberfläche statt. Konzentrationsänderungen innerhalb von wenigen Mikrometern sind anschließend zu charakterisieren. Dafür wird eine hohe Ortsauflösung benötigt, wie sie mit der Laserablation mit kleinen Laserspotgrößen erreicht werden kann. Kleine Laserspots entfernen wenig Probenmaterial, so dass eine entsprechend empfindliche Messmethode wie die ICP-MS für die Quantifizierung herangezogen werden muss.

Für eine Quantifizierung mit LA-ICP-MS finden verschiedene Strategien Anwendung, die in Kapitel 2.3.4. beschrieben sind. Da im Zn-S-Se-System alle Hauptkomponenten gemessen werden können, sollte die Normierung auf 100 % eine quantitative Analyse ermöglichen. Außerdem sollte die externe Selen-Kalibration an gut charakterisierten Referenzkristallen mit und ohne interne Standardisierung untersucht werden, um die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden bewerten zu können.

Die mit der LA-ICP-MS erhaltenen quantitativen Messergebnisse an Diffusionskristallen sollen mit Ergebnissen verglichen und diskutiert werden, die unter Verwendung von μ -RFA, REM-EDX und fs-LA-ICP-OES erhalten wurden.

3.1. Präparation und Charakterisierung der Referenzkristalle

Präparation

Die verwendeten Referenzkristalle wurden im Rahmen der Dissertation von Christoph Rose [11] hergestellt. Durch die Einwaage von elementarem Zn, S und Se wurden Mischkristalle in entsprechender Stöchiometrie über mehrtägiges Tempern bei 900°C erhalten. Diese $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristalle wurden als Bodenkörper für Transportexperimente verwendet, die in Quarzampullen mit einem Innendurchmesser von 1 cm und einer Länge von 20 cm durchgeführt wurden. Als Transportmittel wurden Brom und Iod mit entsprechenden Einwaagen verwendet, die einen Anfangsdruck von 1 bar bei der mittleren Transporttemperatur erzeugen. Nach einem eintägigen Transport mit umgekehrten Temperaturgradienten, der zur Reinigung der Senkenseite der Quarzampulle dient, wurde der chemische Transport 48 Stunden lang mit dem Temperaturgradienten von $1000 - 900^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die dabei erhaltenen Kristalle werden nachfolgend als Referenzkristalle bezeichnet.

Charakterisierung

Für die Charakterisierung der Referenzkristalle wurden in dieser Arbeit sowohl verschiedene Festkörperanalysemethoden als auch Analysemethoden für Lösungen herangezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-1 und 3-2 zusammengefasst.

Der theoretische Wert entspricht der Einwaage der Elemente bei der Herstellung der Kristalle. Die REM-Ergebnisse wurden durch Mittelung der Messwerte eines Punktrasters erhalten, dessen Größe sich nach der zur Verfügung stehenden waagerechten Probenoberfläche richtet. Für die Ergebnisse der μ -RFA wurden die Messergebnisse von 5 einzelnen Punkten auf einer waagerechten Probenoberfläche gemittelt. Die PIXE- und RBS-Messungen wurden jeweils als Parallelbestimmung durchgeführt. Je nach Löslichkeit der Kristalle konnten bei den Analysemethoden für Lösungen Einfach- oder Parallelbestimmungen durchgeführt werden. Sofern die Auswertungen die Angabe einer Standardabweichung zuließen, sind diese in Tabelle 3-1 und 3-2 angegeben.

Tab. 3-1 Schwefelgehalte der Referenzkristalle in Anionengewichtsprozent

Kristall-Charge	Theoretischer Wert * ³	REM	μ-RFA	PIXE	RBS	IC / ICP-MS	Mittelwert * ¹
1	-	95,3	95,7 ± 0,41	96,9 ± 0,14	80,54* ²	70,86* ²	96
2	100	100	100	100	91,17* ²	-	100
3	90	90,9	93,0 ± 0,74	85,3	84,96	-	89
4	70	78,2	72 ± 1,2	62 ± 4,0	65,47	-	70
5	40	39,2	34,8 ± 0,13	25,3 ± 0,28	30,38	30,58	33
6	10	15,3	12,4 ± 0,13	12,2 ± 0,57	15,35	10,8 ± 0,29	13
7	-	6,0	3,64 ± 0,02	2,79 ± 0,07	6,14	1,00	4

*¹ Mittelwert aus den Ergebnissen der verschiedenen Techniken

*² nicht im Mittelwert enthalten; Erläuterung im Text

*³ bezogen auf die Einwaage bei der Präparation der Kristalle

Tab. 3-2 Selengehalte der Referenzkristalle in Anionengewichtsprozent

Kristall-Charge	Theoretischer Wert * ³	REM	μ-RFA	PIXE	RBS	IC / ICP-MS	Mittelwert * ¹
1	-	0	3,17 ± 0,26	3,13 ± 0,07	19,46* ²	29,14* ²	3
2	0	0	0	0	8,83* ²	-	0
3	10	9,1	7,0 ± 0,74	14,73	15,04	-	11
4	30	21,8	28 ± 1,1	37,80 ± 0,21	34,53	-	30
5	60	60,8	65,2 ± 0,13	75 ± 1,6	69,62	69,42 ± 0,05	67
6	90	84,7	87,6 ± 0,13	87,8 ± 0,35	84,65	89,25 ± 0,05	87
7	-	94,0	95,42 ± 0,01	97,2 ± 0,42	93,86	99,00	96

*¹ Mittelwert aus den Ergebnissen der verschiedenen Techniken

*² nicht im Mittelwert enthalten; Erläuterung im Text

*³ bezogen auf die Einwaage bei der Präparation der Kristalle

PIXE, REM-EDX und μ -RFA zeigten, dass an der Oberfläche der Kristalle Verunreinigungen von Kohlenstoff und Sauerstoff vorhanden sind. Reste des Transportmittels sind im $\mu\text{g/g}$ -Bereich nachweisbar.

In den röntgenspektroskopischen Methoden konnte ein großer Einfluss der verwendeten Auswertungsmethode festgestellt werden. Für die Auswertung der Röntgenspektren wurden ausschließlich K-Linien verwendet. Speziell in den μ -RFA-Bestimmungen führte eine neue Version der Quantifizierungssoftware mit präziser bestimmten Naturkonstanten (Fundamentalparametern) nicht mehr zu Unterschieden zwischen theoretischen und gemessenen Werten von über 40 AGew% gegenüber der Verwendung älterer Software. Aber auch zwischen neuen Softwareversionen wurden Unterschiede im Parametersatz festgestellt, wodurch die Auswertung der PIXE-Messungen mit einer Software speziell für geologische Proben (Geopixe 2) zu einer leichten Überbewertung des Selens und einer Unterbewertung des Schwefels führte. Eine weitere Ursache können die unterschiedlichen anregenden Spezies sein. Röntgenstrahlung und Protonen regen die Probe in unterschiedlichen Tiefen an. Bei inhomogenen Proben können dadurch sehr unterschiedliche quantitative Ergebnisse erhalten werden.

Eine solche Inhomogenität konnte mit den RBS-Messungen nachgewiesen werden. Auf Referenzkristallen der Charge 1 und 2 befinden sich an der Oberfläche der Kristalle selenreiche Schichten mit einer Stärke von wenigen Nanometern (Abb. 3-1). Die an diesen Kristallen erhaltenen quantitativen Ergebnisse der RBS wurden deshalb nicht zur Mittelwertbildung verwendet.

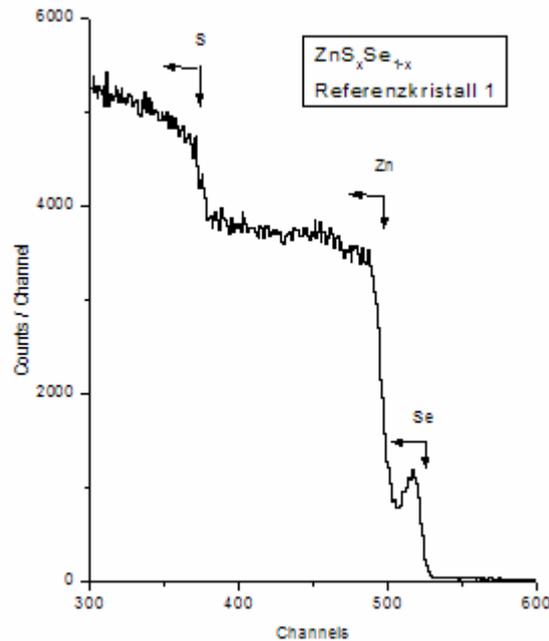


Abb. 3-1 RBS-Spektrum eines Referenzkristalls der Charge 1, der eine Selenschicht mit einer Stärke von durchschnittlich 6 nm aufweist

Weitere Informationen zur Gesamtzusammensetzung wurden durch die Auflösung der Kristalle und der anschließenden Analysen mit Ionenchromatographie (IC) und ICP-MS erhalten. Die Auflösung von selenreichen Kristallen erfolgte bereits mit verschiedenen Mischungen von hochreiner konzentrierter Salpetersäure (Merck; subboiled) und Wasserstoffperoxid (Merck; 30 %; p. a.), in Verhältnissen von 1:1 bis 1:5. Schwefelreiche Kristalle mussten mit Hilfe eines Mikrowellenaufschlusses (ZUNDEL Holding GmbH & Co. KG; BERGHOF Gruppe) in halbkonzentrierter Salpetersäure (Merck; subboiled) in Lösung gebracht werden. Andere Lösungsmittel oder Säuren hätten die Identifizierung von bereits nachgewiesenen Kontaminationen (Chlorid) unmöglich gemacht. Besondere Schwierigkeiten ergaben sich für die Kristalle mit ähnlichen Anteilen an Selen und Schwefel, da diese Kristalle sich nicht mit den beschriebenen Methoden in Lösung bringen ließen. Das Oxidationspotential der verwendeten Mischungen reicht meist nicht aus, um das Sulfid der Kristalle zum Sulfat umzusetzen, das mit der zur Verfügung stehenden Ionenchromatographie identifiziert wurde. Eine Optimierung der Ionenchromatographie wurde deshalb dahingehend durchgeführt, dass auch andere Schwefelspezies wie Sulfit und Thiosulfat analysiert werden konnten. Der jeweilige Schwefelanteil in den verschiedenen Spezies wurde aus den erhaltenen IC-Ergebnissen ermittelt und addiert. Der Selenanteil der gelösten Kristalle wurde mit ICP-MS im Normalmodus bei 1200 W ohne

Kollisionszelle bestimmt. Die Auswertung erfolgte über die Isotope ^{74}Se , ^{77}Se , ^{78}Se und ^{82}Se . Der Zinkanteil wurde während der ICP-MS-Messung ebenfalls bestimmt. Somit konnte sichergestellt werden, dass die Selenergebnisse mit denen der Festkörperanalysen vergleichbar waren. Die in Tabelle 3-1 und 3-2 dokumentierten Abweichungen in den AGew% sind somit auf die Ionenchromatographie-Bestimmungen zurückzuführen bzw. auf eventuelle Verluste an Schwefelspezies während der Aufschlüsse. Diese stark abweichenden Werte der Anionengewichtsprozentage der Flüssigmessungen wurden deshalb für die Mittelwertbildung nicht berücksichtigt.

Die gut charakterisierten Referenzkristalle wurden nachfolgend als Kalibrationsstandards für LA-ICP-MS, μ -RFA- und LA-ICP-OES-Bestimmungen eingesetzt. Aufgrund der Oberflächenkontaminationen und für eine bessere Handhabung der nur 1 bis 2 mm großen Kristalle wurden jeweils mehrere Referenzkristalle einer Charge in Technovit[®] 4004 (Hereaus Kulzer GmbH & Co. KG) eingebettet, angeschliffen und poliert.

3.2. Kalibrationen mit LA-ICP-MS im Zn-S-Se-System

Für die quantitative Untersuchung der ZnS_xSe_{1-x}-Diffusionskristalle besteht die Möglichkeit verschiedene Kalibrationsstrategien zu verwenden. Da die Analyten als Haupt- bzw. Nebenbestandteile in den Proben vorliegen, ist eine Kalibration über die Normierungsmethode (Kapitel 2.3.4.) möglich. Außerdem wurde nachfolgend die externe Selen-Kalibration mit und ohne interne Standardisierung untersucht. Für die Standardisierung eignen sich die Zinkionen im Kristallgitter der ZnS_xSe_{1-x}-Kristalle, da im Ionengitter der Verbindungen Zink mit 50 At% als Kation einen konstanten Gehalt repräsentiert. Diese drei Kalibrationsstrategien werden nachfolgend diskutiert, um die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden bewerten zu können. Die in Kapitel 3.1. beschriebenen Referenzkristalle wurden dabei als Kalibrationsstandards verwendet.

3.2.1. Kalibration über die Normierung

Für eine Kalibration über die 100 Gew%-Normierung müssen alle Elemente in der Probe bestimmt werden. Im Zn-S-Se-System treten zahlreiche polyatomare Interferenzen bei der Bestimmung der Elemente mittels ICP-QMS auf. Die wichtigsten polyatomaren Störungen sind in Tabelle 3-3 aufgeführt.

Tab. 3-3 Wichtige Störungen bei der Bestimmung von Zink, Schwefel und Selen mittels ICP-QMS

Isotop	relative Häufigkeit [%] [147]	Störungen
³² S	94,99	¹⁶ O ¹⁶ O ⁺
³³ S	0,75	
³⁴ S	4,25	¹⁶ O ¹⁸ O ⁺
³⁶ S	0,01	
⁶⁴ Zn	48,27	³² S ³² S ⁺ , ³² S ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺
⁶⁶ Zn	27,98	³² S ³⁴ S ⁺
⁶⁷ Zn	4,1	
⁶⁸ Zn	19,02	³⁴ S ³⁴ S ⁺
⁷⁰ Zn	0,63	

3. Charakterisierung von ZnS_xSe_{1-x}-Diffusionskristallen

Isotop	relative Häufigkeit [%] [147]	Störungen
⁷⁴ Se	0,89	⁶⁰ Ni ¹⁴ N ⁺
⁷⁶ Se	9,37	³⁸ Ar ³⁸ Ar ⁺ , ⁶⁰ Ni ¹⁶ O ⁺ , ⁶² Ni ¹⁴ N ⁺
⁷⁷ Se	7,63	⁷⁶ Zn ¹ H ⁺
⁷⁸ Se	23,77	³⁸ Ar ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁶⁴ Zn ¹⁴ N ⁺
⁸⁰ Se	49,61	⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁶⁴ Zn ¹⁶ O ⁺ , ⁶⁶ Zn ¹⁴ N ⁺
⁸² Se	8,73	⁶⁶ Zn ¹⁶ O ⁺ , ⁶⁸ Zn ¹⁴ N ⁺

Die größte Schwierigkeit besteht in der Bestimmung des Schwefels, da das Hauptisotop ³²S mit 95 % relativer Häufigkeit durch Sauerstoff aus der Luft oder Restfeuchtigkeit im Aerosol gestört wird. Die drei häufigsten Selenisotope werden durch Argon, aber auch durch polyatomare Zink-Interferenzen gestört.

Die Entfernung der polyatomaren Interferenzen aus dem Ionenstrahl kann mit Hilfe einer Kollisions- oder Reaktionszelle erfolgen. Tabelle 3-4 gibt eine Übersicht über einige in der Literatur beschriebene Verfahren für die Bestimmung von Zink, Schwefel und Selen mit ICP-MS unter Verwendung von Kollisions- oder Reaktionszellen. Die Bestimmung des Schwefels mit einem Thermo X7-ICP-MS wurde bisher in der Literatur jedoch noch nicht beschrieben.

Tab. 3-4 Übersicht zu Zn-, S- und Se-Bestimmungen mit ICP-QMS-Geräten unter Verwendung von Kollisions- oder Reaktionszellen (MP = Multipol der Kollisionszelle; QP = Quadrupol des Massenfilters; CPV = Cell Path Voltage)

Element	Kollisions- / Reaktionsgas	Plasmaleistung	ICP-MS-Gerät	Weitere Einstellungen	Literatur
S	Xe (5 %)	1450 W	Agilent 7500c	MP: -40 V; QP: -3 V;	Pröfrock / 2003 [148]
S	6 mL/min He, 0,32 mL/min Xe	1300 W	GV Instruments Isoprobe	Extraktionslinse -600 V	Mason / 2006 [149]
S als SO ⁺	0,6 mL/min O ₂	1075 W	Elan DRC-II	250 V axiale Feldspannung	Hann / 2004 [150]
S als SO ⁺	0,4 mL/min O ₂	1300 W	Elan 6100	Parameter a = 0; Parameter q = 0,4	Yeh / 2004 [151]

3. Charakterisierung von ZnS_xSe_{1-x}-Diffusionskristallen

Element	Kollisions- / Reaktionsgas	Plasma- leistung	ICP-MS- Gerät	Weitere Einstellungen	Literatur
S	2,5 mL/min He	550 W	Agilent 7500c	MP: -14 V; QP: -2 V; He als Plasmagas	Profröck / 2004 [152]
S	2,5 mL/min He	600 W	Agilent 7500c	Reaktionszelle an	Bouyssiére / 2004 [153]
S, Se	NH ₃ und H ₂	1350 W	Elan 6100	MP: -30 V; Parameter a = 0; Parameter q = 0,45	Hattendorf / 2000 [154]
Zn	5,5 mL/min He	1500 W	Agilent 7500c	MP: -17 V; QP: -13,5 V	McCurdy / 2004 [155]
Zn, Se	5 mL/min H ₂ oder He	1500 W	Agilent 7500c	MP: -12 bis -13 V; QP: -11 bis -12 V	Leonhard / 2002 [156]
Zn, Se	4 mL/min He	1500 W	Agilent 7500c	MP: -13 V; QP: -11,5 V	de la Flor / 2004 [157]
Se	H ₂ , O ₂ , CH ₄ , N ₂ O	1380 W	Elan 6100	CPV: -18 bis -25 V	Hattendorf / 2003 [158]
Se	0 - 8 mL/min H ₂ oder He	1500 W	Agilent 7500c	MP: - 15 V; QP: -14 oder -20 V	Yamada / 2002 [159]
Se	0,8 mL/min CH ₄	1350 W	Elan 6100	CPV: -25 V; Parameter a = 0; Parameter q = 0,5	Sloth / 2000 [160]

Weitere Beispiele wurden von KOPPENAAL et al. [112] zusammengefasst. Schwefel wurde unter anderem mit Sauerstoff und Xenon als Kollisionsgas, Selen mit Methan, Kohlenmonoxid, Wasserstoff-Helium-Gemisch und reinem Wasserstoff als Kollisionsgas und Zink mit Xenon, Methan und Ammoniak als Kollisionsgas bestimmt.

TOSCH [14] konnte an einem Thermo X7-ICP-MS zeigen, dass sich mit der Kollisionszelle sowohl die Argon- als auch die Zink-Störungen auf den Selenisotopen beseitigen lassen. Als Kollisionsgas wurden 6,5 mL/min eines Gemisches aus 8 % Wasserstoff (Linde AG; Qualität 5.0) in Helium (Linde AG; Qualität 5.0) verwendet. In dieser Arbeit wurden die ICP-MS-Signale des m/z-Verhältnisses 32 bei der Ablation eines ZnS-Kristalls unter ähnlichen ICP-MS-Einstellungen gemessen, wie Abbildung 3-2 zeigt.

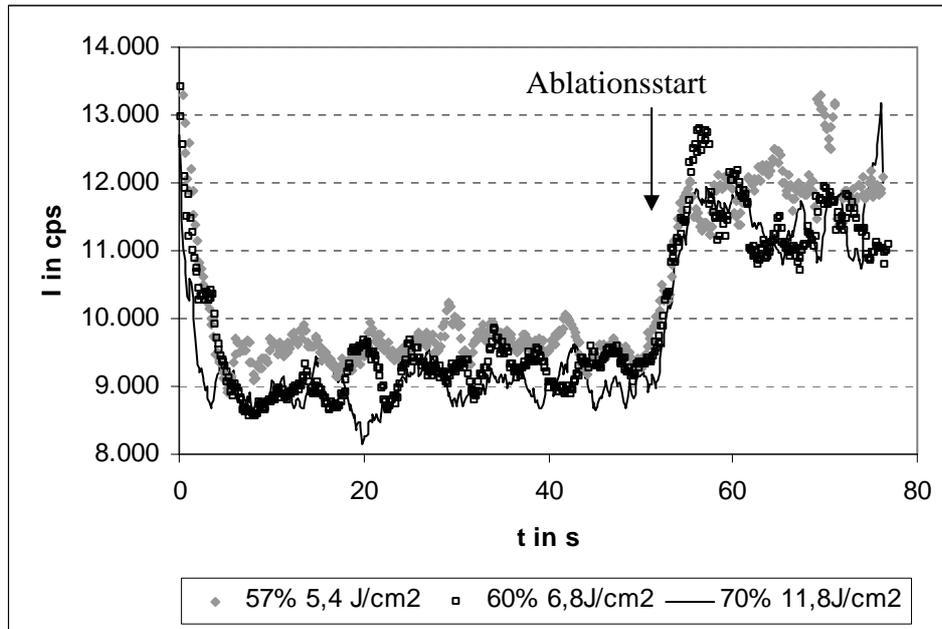


Abb. 3-2 ICP-MS-Signal ($m/z = 32$) während der Ablation eines ZnS-Kristalls (Linienablation mit $20 \mu\text{m/s}$, $12 \mu\text{m}$ Spotgröße, 10 Hz ; Kollisionszelle: $6,0 \text{ mL/min}$ 8% H_2 in He)

Das Untergrundsignal ($5 \text{ s} - 53 \text{ s}$) auf dem in Abbildung 3-2 dargestellten m/z -Verhältnis zeigt trotz der Verwendung der Kollisionszelle eine hohe Intensität und ein starkes Rauschen. Eine Abschätzung der Nachweisgrenze für die gezeigten Messbedingungen mit Kollisionszelle führte zu einem Wert von rund 50 AGew\% Schwefel. Für eine Quantifizierung eines Konzentrationsgradienten von wenigen Anionengewichtsprozenten erwiesen sich diese Messbedingungen als nicht ausreichend. Eine Erhöhung der Laserenergie führte nicht zu einer Erhöhung des Ablationssignals. Eine Vergrößerung des Laserspots würde zu einer Erhöhung des Signals, aber auch zu einem Verlust an Ortsauflösung führen. Eine Optimierung der Kollisionszellenbedingungen ist eine weitere Alternative, um die Messung der drei Elemente im Zn-S-Se-System zu ermöglichen.

Auf der Basis der Literaturdaten wurden zunächst die Einstellungsmöglichkeiten der Kollisionszelle (CCT) im Thermo X7-ICP-MS untersucht. Dazu wurde ein Gemisch aus 8% H_2 (Linde AG; Qualität 5.0) in Helium (Linde AG; Qualität 5.0) verwendet. Das Argon-Dimer wird bereits ab einem CCT-Gasfluss von 4 mL/min 8% H_2 in He effektiv entfernt. Ab einem CCT-Gasfluss $> 6 \text{ mL/min}$ 8% H_2 in He steigen die Signal/Untergrund-Verhältnisse des ^{80}Se -Isotopes auf Werte > 100 . Im Gegensatz dazu nimmt das Signal/Untergrund-Verhältnis des Schwefels für CCT-Gasflüsse $> 6 \text{ mL/min}$ 8% H_2 in He ab. Deshalb wurden die Spannungen am Hexapole und Quadrupole zunächst bei diesem CCT-Gasfluss

variiert. Die Einstellungen des Quadrupols im Massenspektrometer und des Hexapols in der Kollisionszelle können jeweils von -10 V bis +10 V variiert werden. Die Spannung am Quadrupol sollte bei der Verwendung der Kollisionszelle immer negativ sein. Ziel der Untersuchung ist die Ermittlung des höchsten Signal-Rausch-Verhältnisses möglichst aller Elemente bei einer optimalen Kombination von Hexapol- und Quadrupol-Spannung.

Für alle Bestimmungen wurde als Probe ein Dünnschliff eines Sphalerits (ZnS) aus Sonoya (Mexico) verwendet, der einen Durchmesser von 1 bis 2 cm und eine Höhe von 0,3 mm hatte. 1 mm lange Linienablationen ($10 \mu\text{m/s}$) wurden auf diesem Dünnschliff mit $12 \mu\text{m}$ Spotgröße, 10 Hz und $4,6 - 5,7 \text{ J/cm}^2$ durchgeführt. Für die Berechnung des Verhältnisses von Signal zu Untergrund wurden die gemittelten Intensitäten aus Zeitintervallen während der Ablation (Signal) und vor der Ablation (Gasuntergrund) verwendet. Die Einstellungen des ICP-MS wurden mit Ausnahme der am Quadrupol im Massenanalysator und am Hexapol in der Kollisionszelle angelegten Spannungen konstant gehalten.

Abbildung 3-3 zeigt die Signal/Untergrund-Verhältnisse auf dem m/z -Verhältnis 32 für die verschiedenen Einstellungen der Multipole. Das höchste Verhältnis wurde bei der Kombination von Pole Bias (Quadrupol) = -10 V und Hexapole Bias (Kollisionszelle) = 0 V erhalten. Ein ähnliches Verhalten ist auf dem m/z -Verhältnis 34 zu beobachten. Das höchste Signal/Untergrund-Verhältnis beträgt 4,2 bei gleichen Pole Bias- und Hex Bias-Werten. Die Isotopenverhältnisse von $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ weichen bei diesen Einstellungen nur 1,3 % vom theoretischen Wert 22,35 ab. Es ist anzunehmen, dass bei negativeren Pole Bias-Spannungen noch mehr Schwefelionen aus der Kollisionszelle extrahiert werden und noch höhere Signal/Untergrund-Verhältnisse erreicht werden könnten. Dies ist bei dem verwendeten ICP-MS aufgrund der Begrenzung der anlegbaren Spannungen nicht möglich.

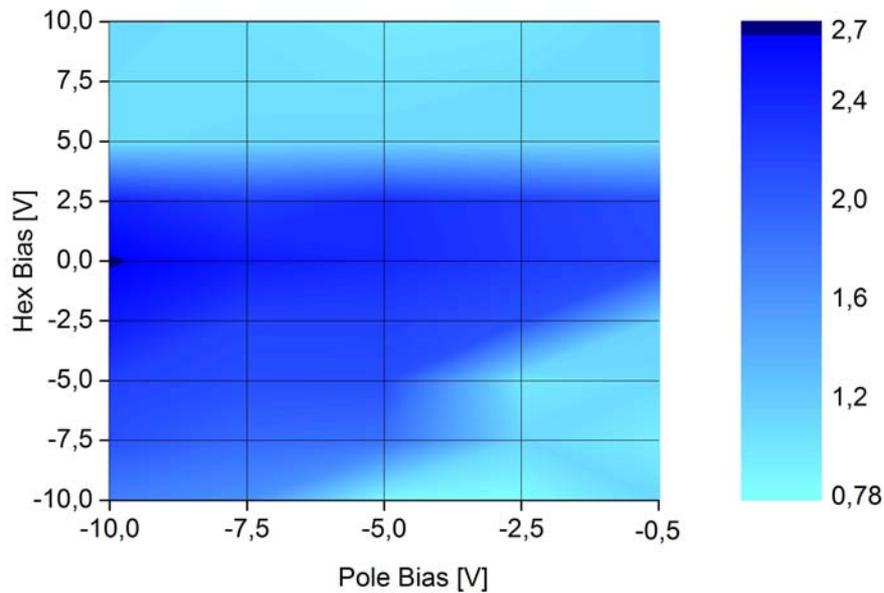


Abb. 3-3 Signal/Untergrund-Verhältnisse für verschiedene Spannungseinstellungen von Hexapol (Hex Bias) in der Kollisionszelle und Quadrupol (Pole Bias) auf dem m/z -Verhältnis 32 unter Verwendung von 6,0 mL/min 8 % H_2 in He als Kollisionsgas

Für eine Untersuchung von Schwefelgradienten in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristallen ist ein Signal/Untergrund-Verhältnis von 3 bis 4 nicht ausreichend. Da die Hexapol- und Quadrupol-Spannungen nicht zu den in der Literatur erwähnten Werten eingestellt werden können, ist der Wechsel des Kollisionsgases eine Möglichkeit diese apparativen Einschränkungen zu kompensieren. Neben H_2 und He sind für Schwefel-Bestimmungen Xe, O_2 und NH_3 untersucht worden (Tabelle 3-4). Die Verwendung von Sauerstoff als Reaktionsgas führt zur störungsfreien Messung des Schwefels auf dem m/z -Verhältnis 48 ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$) [150, 151]. Reaktionen der anderen Kristallbestandteile mit Sauerstoff sind dabei nicht auszuschließen. Da Zinkoxide Selenisotope stören, ist eine sorgfältige Auswahl der Analytisothe zu treffen. Die Auswertung ist anschließend mit einem größeren Aufwand verbunden, da die Oxidbildungsraten usw. zu berücksichtigen sind. Aufgrund dieser Einschränkungen ist die Anwendung von Xenon als Kollisionsgas einfacher zu realisieren. Xenon als großatomiges Gas besitzt ausreichend Energie für den Stoßprozess, um Sauerstoffinterferenzen zu zerstören (Gleichung 3 und 4). Gleichzeitig können aber auch die Schwefelisotope in der Kollisionszelle so beeinflusst werden, dass ein Verlust an Empfindlichkeit verursacht wird.

Um dies zu überprüfen und um den Detektor im ICP-MS nicht zu überlasten, wurde zunächst mit dem zweitkleinsten einstellbaren CCT-Gasfluss von 0,09 mL/min Xe (Linde AG; Qualität 5.0) gearbeitet. Bei gleichen Ablationsbedingungen wurden wiederum die Spannungen am Hexapol von -10 V bis -0,5 V und am Quadrupol von -10 V bis +10 V variiert. Die dabei erhaltenen Signal/Untergrund-Verhältnisse auf dem m/z-Verhältnis 32 sind in Abbildung 3-4 dargestellt.

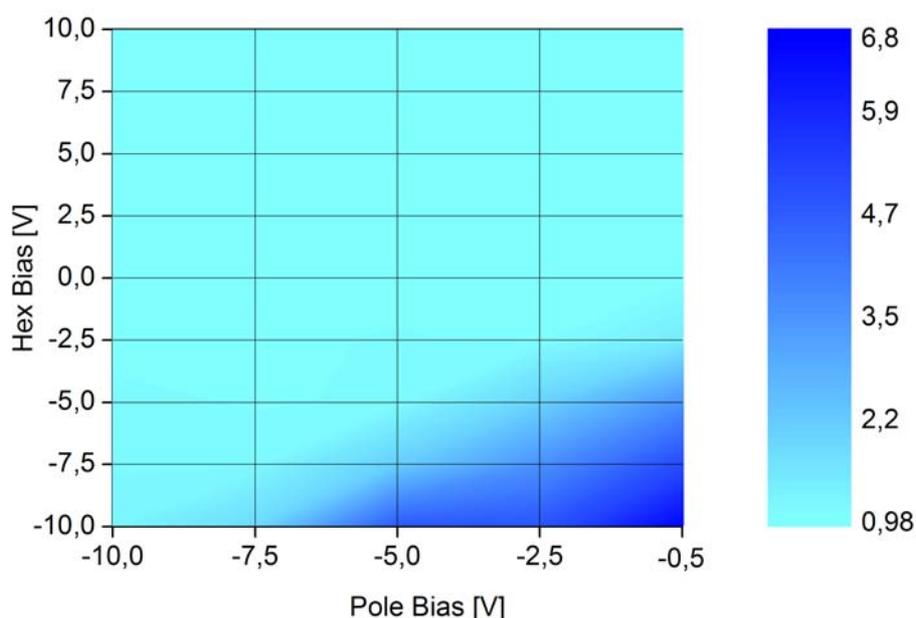


Abb. 3-4 Signal/Untergrund-Verhältnisse für verschiedene Spannungseinstellungen von Hexapol (Hex Bias) in der Kollisionszelle und Quadrupol (Pole Bias) auf dem m/z-Verhältnis 32 unter Verwendung von 0,09 mL/min Xenon als Kollisionsgas

Ein ähnliches Verhalten ergab sich auch bei diesen Kollisionsgaseinstellungen für ^{34}S . Die erreichbaren Signal/Untergrund-Verhältnisse sind doppelt so hoch wie bei ^{32}S . Auch bei ^{34}S wurden zwei Maxima bei Pole Bias -0,5 V / Hex Bias -10 V und Pole Bias -5 V / Hex Bias -10 V gemessen. Die Überprüfung des Isotopenverhältnisses von ^{32}S zu ^{34}S zeigt jedoch, dass bei diesen Einstellungen eine Abweichung von 29 - 54 % auftritt. Bei der Einstellung Pole Bias -0,5 V / Hex Bias -10 V ist das Verhältnis zu groß (34,3) und bei der Einstellung Pole Bias -5 V / Hex Bias -10 V ist das Verhältnis zu klein (15,9). Dies ist ein Hinweis darauf, dass nicht die Schwefelionen zu den hohen Signal/Untergrund-Verhältnisse führen, sondern andere Ionenarten gebildet werden. Da in den durchgeführten

Messungen die Abweichungen sowohl positiv als auch negativ zum theoretischen Isotopenverhältnis (22,35) nachgewiesen wurden, konnte keine systematische Untersuchung zur Bildung der Störionen durchgeführt werden. Eine Bildung von ZnO^+ und ZnN^+ konnte nicht nachgewiesen werden, sodass eine interferenzfreie Bestimmung der Selenisotope möglich sein sollte.

Um die Empfindlichkeit der Schwefelbestimmung zu erhöhen, wurde die CCT-Gasflussrate auf den kleinsten einzustellenden Gasfluss von 0,04 mL/min Xenon reduziert, sodass weniger Schwefelionen durch Stoßprozesse aus dem Ionenstrahl entfernt werden. Die oben erwähnten Laserablationsbedingungen wurden beibehalten und die Signal/Untergrund-Verhältnisse mit diesem Gasfluss bei unterschiedlichen Hexapol- und Quadrupol-Spannungen bestimmt. Das Ergebnis für das m/z-Verhältnis 32 ist in Abbildung 3-5 dargestellt.

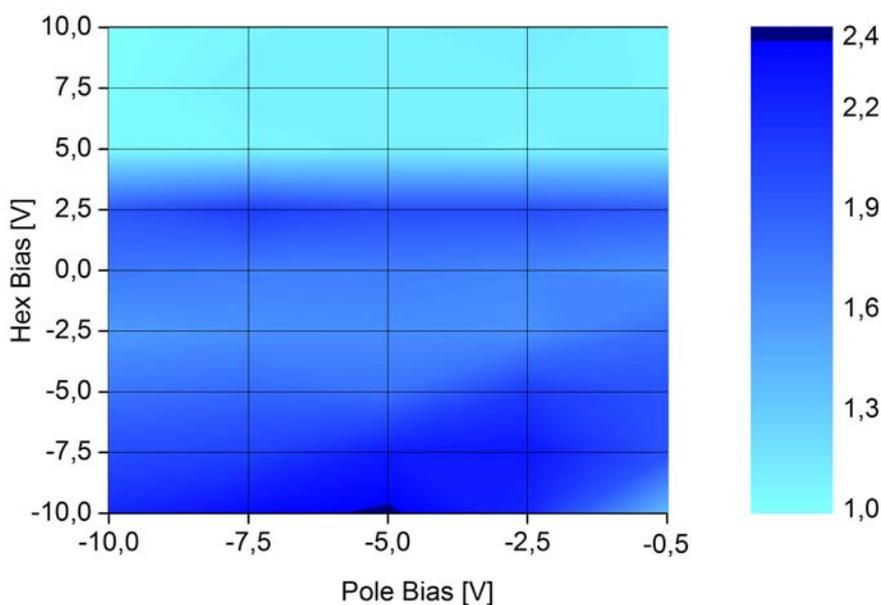


Abb. 3-5 Signal/Untergrund-Verhältnisse für verschiedene Spannungseinstellungen von Hexapol (Hex Bias) in der Kollisionszelle und Quadrupol (Pole Bias) auf dem m/z-Verhältnis 32 unter Verwendung von 0,04 mL/min Xenon als Kollisionsgas

Wie Abbildung 3-5 zeigt, gibt es ein Maximum des Signal/Untergrund-Verhältnisses bei Pole Bias -5 V / Hex Bias -10 V. Die Höhe des Maximums unter der Verwendung von

0,04 mL/min Xenon als Kollisionsgas ist mit der Höhe des Maximums bei der Verwendung von H_2/He vergleichbar.

^{34}S zeigt ein Maximum bei Pole Bias -2,5 V / Hex Bias -5 V. Das Maximum ist unter diesen Kollisionsbedingungen um den Faktor zwei größer als für ^{32}S , aber in der gleichen Größenordnung wie bei der Verwendung von H_2/He als Kollisionsgas.

Das Isotopenverhältnis von ^{32}S zu ^{34}S ist im Rahmen der Standardabweichung des gemessenen Verhältnisses für beide Einstellungen korrekt.

Es ist außerdem gut erkennbar, dass sich das Signal/Untergrund-Verhältnis erst ab Hexapol-Spannungen $< 2,5$ V erhöht. Bei höheren Werten des Hex Bias' werden die positiven Schwefelionen von dem Hexapol der Kollisionszelle elektrostatisch abgewiesen. Ihre kinetische Energie ist zu gering, um in die Kollisionszelle zu gelangen.

Eine ZnO^+ - und ZnN^+ -Bildung war bei diesen Kollisionszelleneinstellungen ebenfalls nicht nachzuweisen.

Das verwendete ICP-MS-Gerät, Thermo X7 mit Kollisionszellentechnologie eignet sich in der derzeitigen Konfiguration nicht für eine Schwefelbestimmung. Eine Erhöhung des Signal/Untergrund-Verhältnisses sollte durch eine Erweiterung der Spannungsbereiche an Quadrupol und Hexapol ermöglicht werden. Möglicherweise würde ein verbessertes Extraktionslinsensystem zu einer erhöhten Extraktion der Analytionen aus dem Plasma führen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dies nicht verifiziert werden. Eine weitere Alternative neben der Optimierung der Plasmaleistung ist der Wechsel vom Kollisionsgas zu einem Reaktionsgas, wie zum Beispiel Sauerstoff.

Da der Schwefel in den $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristallen nicht bestimmt werden konnte, ist die Möglichkeit der Kalibration über die 100 Gew%-Normierung somit für die LA-ICP-MS-Untersuchungen nicht gegeben.

3.2.2. Externe matrix-angepasste Kalibration für Selen

Selen liegt in den $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristallen als eine der Hauptkomponenten vor. Trotz der kleinen Probenmenge, die durch den Laser abgetragen wird, sind so geringe Absolutmengen an Selen mit der ICP-MS gut nachweisbar. Die externe matrix-angepasste Kalibration für Selen wird nachfolgend diskutiert. Wie Tabelle 3-3 zeigt, wird das

Hauptisotop des Selen, ⁸⁰Se, durch das Argon-Dimer gestört, welches durch den Einsatz einer Kollisionszelle entfernt werden kann. Um den Nachteil des Empfindlichkeitsverlustes bei der Verwendung der Kollisionszelle zu vermeiden und um die Belastung des Detektors bei der Registrierung der Signale auf dem m/z-Verhältnis 80 zu vermeiden, wurde dieses m/z-Verhältnis nicht bestimmt. Die Auswertung erfolgte anhand der anderen Selenisotope. Für die Messungen wurden die in Tabelle 3-5 aufgeführten Einstellungen verwendet. Vor der eigentlichen Messung wurden Oberflächenverunreinigungen durch eine Vorablation mit 15 µm Spotgröße, 20 µm/s Vortriebsgeschwindigkeit und 4 Hz bei einer Energiedichte von 5,4 J/cm² entfernt.

Tab. 3-5 Messbedingungen für LA-ICP-MS-Untersuchungen mit Linienablationen; u.a. für die externe matrix-angepasste Kalibration anhand der Referenzkristalle

Lasert	ICP	MS
Wellenlänge: 213 nm	Plasmaleistung: 1200 W	Ohne Kollisionszelle
Pulslänge: 3-5 ns	Transportgas: 1,01 L/min Ar	Registrierte Isotope: ³³ S,
Linienablation: 0,5 mm	Hilfsgas: 0,96 L/min Ar	³⁴ S, ³⁶ S, ⁴⁸ Ti, ⁵⁰ Ti, ⁶³ Cu,
Geschwindigkeit: 5 µm/s	Kühlgas: 14,4 L/min Ar	⁶⁴ Zn, ⁶⁵ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁶⁷ Zn,
Spotgröße: 8 µm		⁶⁸ Zn, ⁷⁰ Zn, ⁷⁴ Se, ⁷⁶ Se,
Laserpulsfrequenz: 4 Hz		⁷⁷ Se, ⁷⁸ Se, ⁷⁹ Br, ⁸¹ Br,
Energiedichte: 5,5 J/cm ²		⁸² Se, ⁸³ Kr, ⁸⁴ Kr
		Messzeit pro Isotop: 10 ms
		Messzyklus: 246 ms

Aufgrund des hohen Sauerstoffuntergrundes auf den Hauptisotopen des Schwefels war eine Bestimmung desselben unter diesen Bedingungen nicht möglich. Die Bildung von ³²S¹⁶O⁺ (m/z = 48) und ³⁴S¹⁶O⁺ (m/z = 50) wurde nicht beobachtet.

Durch die Überprüfung der Zinkisotopenverhältnisse konnte nachgewiesen werden, dass die Zinkisotope nicht durch Schwefel-Dimere oder SO₂⁺ gestört wurden.

Die Bildung von ZnO⁺- und ZnN⁺-Interferenzen ist ebenfalls nicht nachweisbar. Die Isotopenverhältnisse der gemessenen Selenisotope zeigten eine Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

Eine Abschätzung der Nachweisgrenze über die Gleichung 11 ergab, dass für vier Selenisotope nur die vier selenreicheren Referenzkristalle und nur für ^{82}Se die fünf selenreichen Referenzkristalle für eine Kalibration verwendet werden können.

$$I_S > I_{GB} + 3 \cdot s_{GB} \quad (11)$$

Mit I_S wird die Intensität des Signals während der Ablation bezeichnet, mit I_{GB} die Intensität des Gasblanks vor der Ablation und mit s_{GB} die Standardabweichung des Gasblanks. Die Auswertung erfolgte deshalb über das ^{82}Se -Isotop.

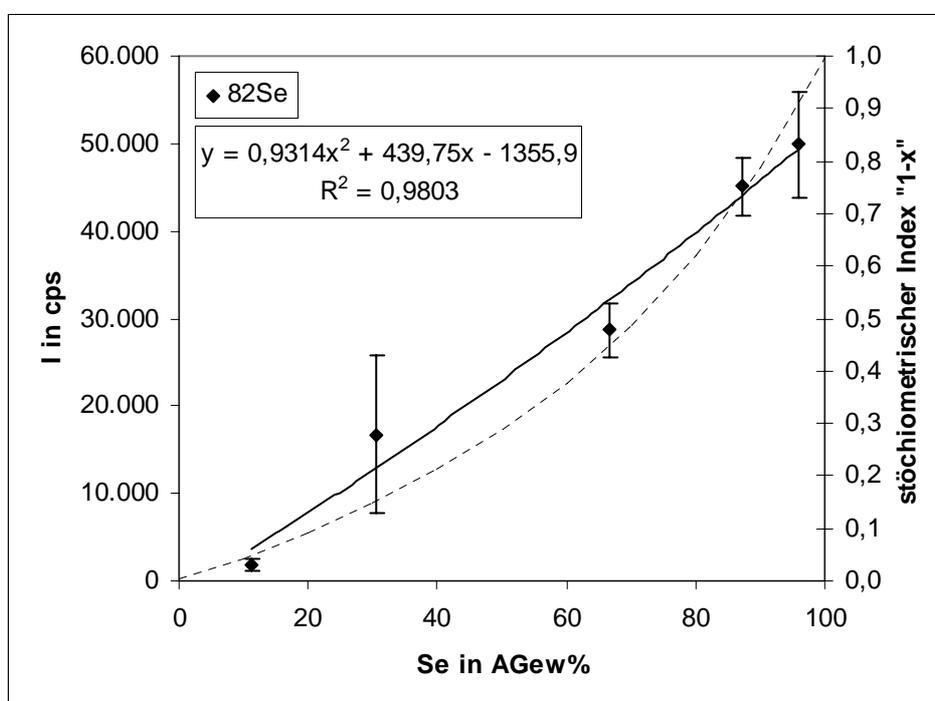


Abb. 3-6 Kalibrationskurve für Selen mit LA-ICP-MS über Linienablationen, die unter den Messbedingungen von Tab. 3-5 durchgeführt wurden.

In Abbildung 3-6 stellt die gestrichelte Linie den theoretischen Zusammenhang zwischen der Selenkonzentration in Anionengewichtsprozent und dem stöchiometrischen Index „1-x“ in der Formel $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ dar. Mit der ICP-MS wurden Intensitäten in „counts per second (cps)“ registriert, die zählbaren Ionen zugeordnet werden können. Die Zählrate gibt somit Atome bzw. Atomprozent wieder. Die gemessenen Intensitäten sollten also beim Bezug auf Anionengewichtsprozent ein ähnliches Verhalten zeigen, wie die theoretische Kurve.

Die Kalibrationspunkte für die Kalibration über das ⁸²Se-Isotop nähern sich in Abbildung 3-6 der theoretischen Kurve sehr gut an. Die optimale Ausgleichskurve durch diese Messpunkte ist ein Polynom zweiten Grades, welches im Bereich von 0 bis 100 AGew% Selen kein Minimum zeigt.

Eine lineare Kalibration durch die fünf Kalibrationspunkte ist nach dem Linearitätstest nach Mandel [161, 162] noch zulässig, für diese Anwendung jedoch nicht einsetzbar. Die lineare Kalibrationskurve wurde nur für eine Abschätzung der Nachweisgrenze (NWG) nach Gleichung 12 herangezogen.

$$NWG = \frac{3 \cdot s_{GB}}{m} \quad (12)$$

Mit s_{GB} wird die Standardabweichung des Selen-Gasblanksignals und mit m der Anstieg der linearen Kalibrationskurve bezeichnet. Die Abschätzung der Nachweisgrenze ergibt einen Wert von 19,6 AGew% Selen.

3.2.3. Externe matrix-angepasste Kalibration für Selen mit interner Standardisierung

Als interner Standard dient in diesem Probensystem das Zink. Die nasschemische Bestimmung des Zinkgehaltes in den Referenzkristallen ist aufgrund des großen Verdünnungsfehlers bei der Bestimmung von Hauptkomponenten weniger geeignet. Die verwendeten Referenzkristalle wurden von ROSE [11] röntgendiffraktometrisch auf die jeweilige Größe der Elementarzelle der Ionengitter untersucht. Die Referenzkristalle zeigen dabei scharfe Reflexe im Röntgendiffraktogramm, sodass ein regelmäßiger Aufbau des Ionengitters vorliegt. Zinkionen bilden die Kationen des Ionengitters. Aufgrund des regelmäßigen Aufbaus des Ionengitters kann geschlussfolgert werden, dass in allen ZnS_xSe_{1-x}-Kristallen 50 At% Zink vorhanden sind. Die Zinkionen eignen sich deshalb sehr gut als interner Standard. Die Intensität des Zinksignals sollte aus diesem Grund bei allen Referenzkristallen etwa gleich groß sein. Wie Abbildung 3-7 zeigt, lassen sich die Referenzkristalle bezüglich ihres Verhaltens bei der Analyse mit LA-ICP-MS in zwei Gruppen unterteilen. Bei den selenarmen Referenzkristallen erreichte die Intensität des

^{68}Zn -Isotopes nur etwa 50 000 cps, während bei den selenreichen Referenzkristallen dreifach höhere Intensitäten gemessen wurden.

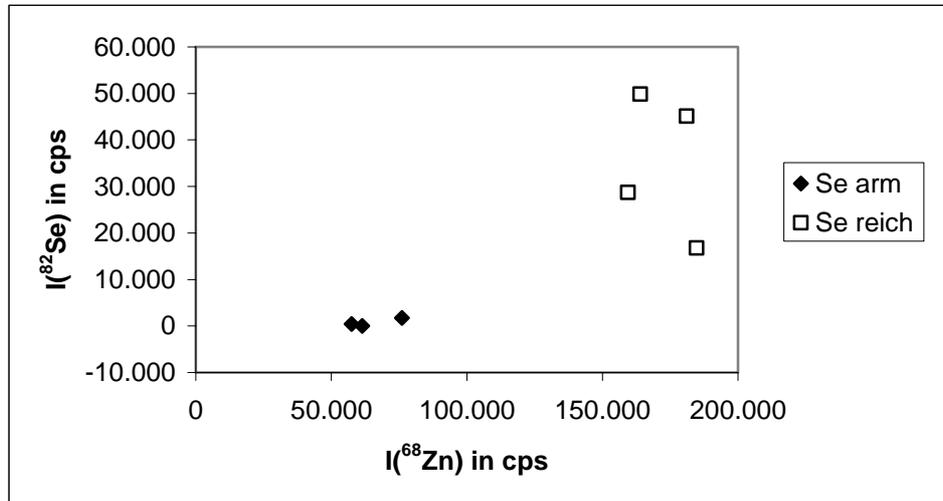


Abb. 3-7 Intensitäten ausgewählter Selen- und Zink-Isotope bei der Laserablation der Referenzkristalle unter identischen Ablationsbedingungen

Eine Ursache für die geringen Zinkintensitäten der selenarmen Kristalle könnte ein geringerer Probenabtrag verglichen mit den selenreichen Kristallen sein. Für eine Überprüfung der Ablationsraten wurden auf einem schwefelreichen Referenzkristall (Charge 1), einem selenreichen Referenzkristall (Charge 7) und einem Referenzkristall mit 67 AGew% Selen (Charge 5) jeweils 100 Laserpulse mit 5 J/cm^2 und unterschiedlichen Laserpulsfrequenzen $100 \mu\text{m}$ -Krater ablatiert. Abbildung 3-8 zeigt den selenreichen Referenzkristall.

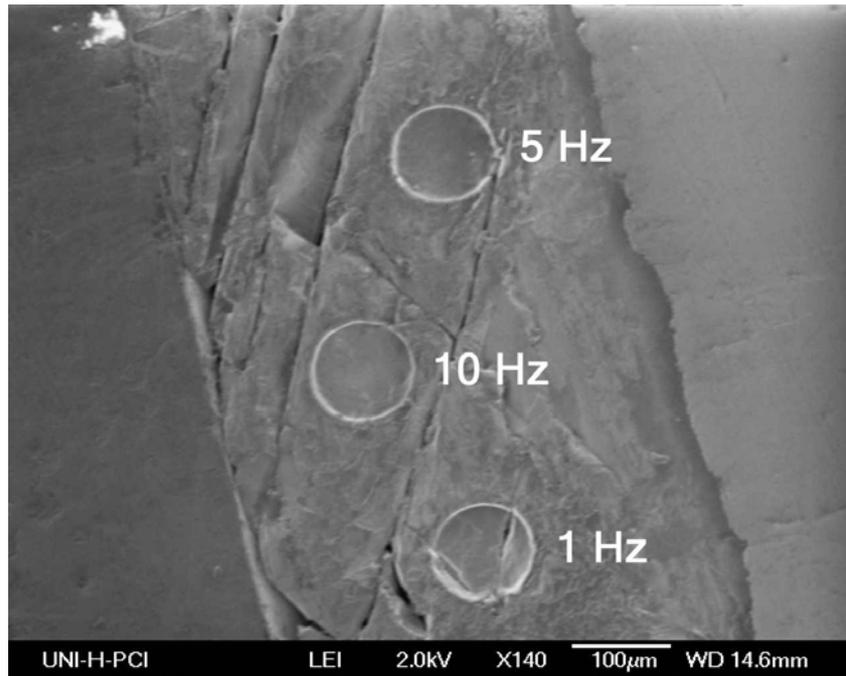


Abb. 3-8 100 μm Krater auf einem selenreichen Referenzkristall (96 AGew% Selen; Charge 7)

Die Kratertiefen wurden sowohl mittels axialer chromatischer Aberration (IFW Dresden) vermessen, als auch mittels REM. Für die Vermessung der Krater mittels axialer chromatischer Aberration wurden zunächst 3D-Aufnahmen der Krater angefertigt. Die Tiefenprofile wurden anschließend aus diesen Aufnahmen extrahiert (Abb. 3-9a). Für die Kratertiefenbestimmung mittels REM wurden die Proben um 35° gekippt und vermessen (Abb. 3-9b).

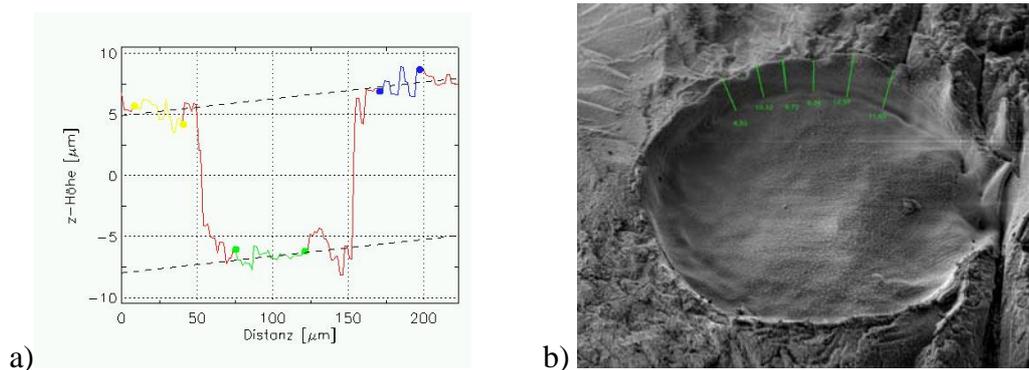


Abb. 3-9 Beispiele aus der Kratertiefenbestimmung mit axialer chromatischer Aberration (a) und REM (b) an einem Referenzkristall der Charge 7 nach der Ablation durch 100 Laserpulse mit 5 Hz Laserpulsfrequenz

Bei einer Laserpulsfrequenz von 10 Hz waren die Kratertiefen für Kristalle mit hohen Schwefelgehalten und hohen Selengehalten etwa gleich. Bei Kristallen mit ähnlichen Anteilen an Schwefel und Selen entstanden unter gleichen Ablationsbedingungen jedoch flachere Krater.

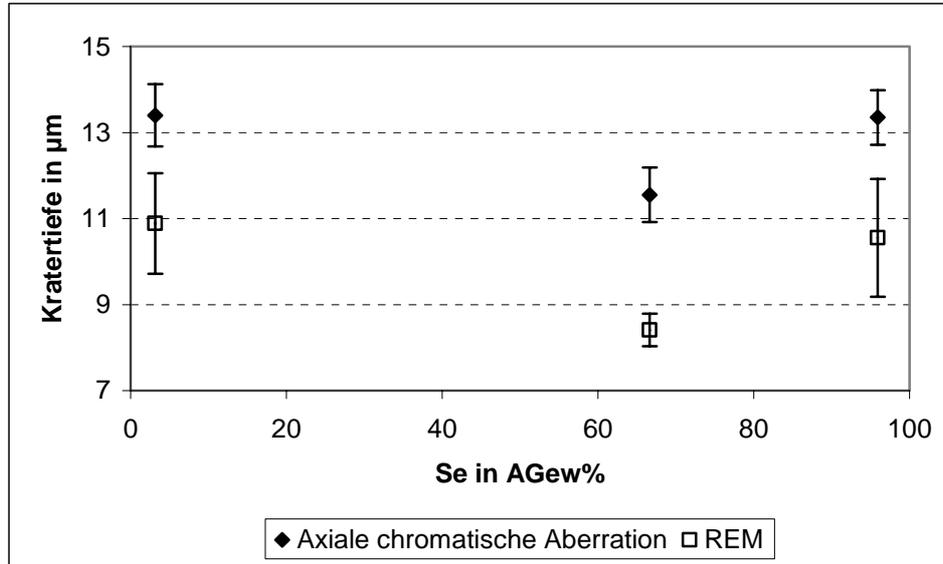


Abb. 3-10 Kratertiefen erzeugt durch Ablation von drei unterschiedlichen Referenzkristallen mit 10 Hz, 5 J/cm^2 , 100 Laserpulse, $100 \text{ }\mu\text{m}$ Spotgröße

Für die REM-Bestimmungen wurden mehrere Messungen an einem Krater durchgeführt, da an manchen Stellen der Übergang von Kraterboden zu Kraterwand fließend war. Aus diesem Grund weisen die REM-Ergebnisse in Abbildung 3-10 einen größeren Fehler auf als die Aberrationstiefen. Die REM-Werte sind auch systematisch kleiner als die Aberrationstiefen, da bei letzteren die Tiefe über den gesamten Kraterboden ermittelt wurde, während bei den REM-Tiefen nur in der Nähe der Kraterwand gemessen wurde.

Eine Ursache für den geringeren Probenabtrag bei Referenzkristallen mit ähnlichen Konzentrationen an Selen und Schwefel könnte über Dichteunterschiede erklärbar sein. Die Dichte der Referenzkristalle wurde deshalb mit Hilfe der Einkristallröntgenbeugung ermittelt. Wie Abbildung 3-11 zeigt, nimmt die Dichte linear mit steigendem Selengehalt zu.

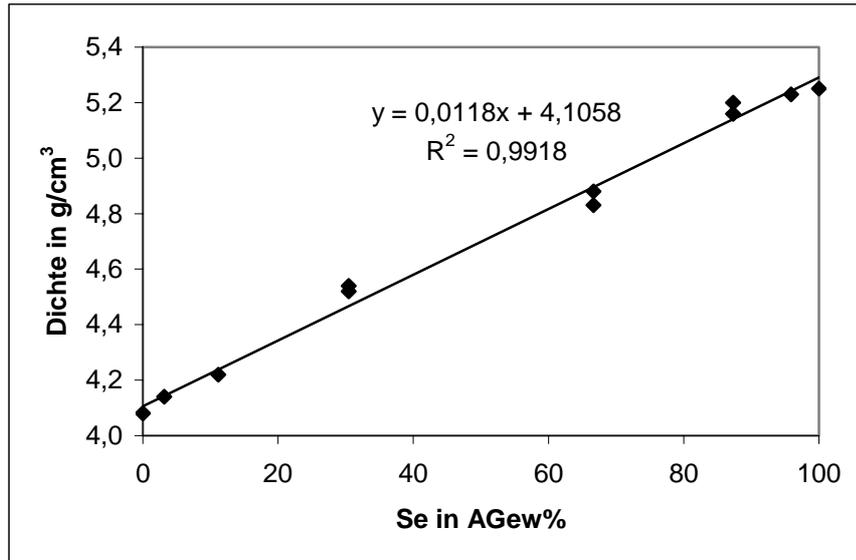


Abb. 3-11 Dichte der ZnS_xSe_{1-x} -Kristalle; bestimmt über Einkristallröntgenbeugung

Die geringeren Kratertiefen sind somit nicht auf die Dichte zurückzuführen, sondern auf das unterschiedliche Ablationsverhalten der einzelnen Referenzkristalle bei einer Laserpulsfrequenz von 10 Hz.

Bei Laserpulsfrequenzen von 5 Hz ist der Unterschied der Kratertiefen zwischen selenreichen Kristallen, selenarmen Kristallen und Kristallen mit mittlerem Selengehalt nicht so stark ausgeprägt (Abbildung 3-12).

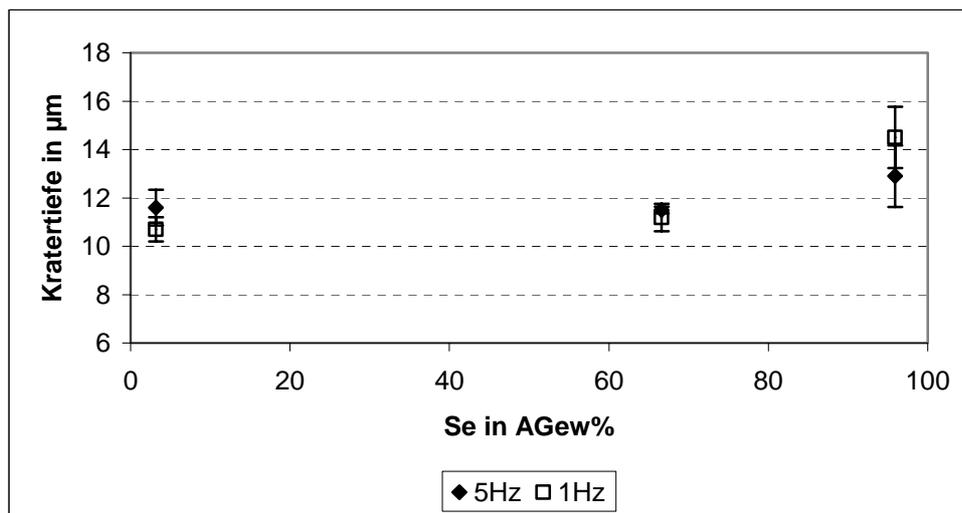


Abb. 3-12 Kratertiefen erzeugt durch Ablation von drei unterschiedlichen Referenzkristallen mit 5 J/cm^2 , 100 Laserpulse, $100 \text{ }\mu\text{m}$ Spotgröße; ermittelt mit axialer chromatischer Aberration

Die Bestimmungen mittels axialer chromatischer Aberration ergaben bei der Laserpulsfrequenz von 5 Hz ähnliche Kratertiefen für alle Kristalle. Bei Laserpulsfrequenzen von 1 Hz wurden signifikant größere Ablationsraten für selenreiche Kristalle festgestellt. Beim Vergleich der Kratertiefen auf dem selenreichen Kristall für die verschiedenen Laserpulsfrequenzen treten jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Laserpulsfrequenzen auf. Daraus und aus den REM-Aufnahmen lässt sich schlussfolgern, dass es durch eine Folge mehrerer Laserpulse zu einer probenspezifischen Ausbildung einer Schmelzphase kommt, welche die Abtragsrate letztendlich bestimmt. Diese Schmelzphase hängt von möglichen Phasenübergängen ab und konnte deshalb nicht eindeutig bestimmt werden, da die in derart kleinen Kratern stattfindenden Phasenumwandlungen nicht untersuchbar sind.

Bei der Verwendung von 4 Hz als Laserpulsfrequenz für die LA-ICP-MS-Bestimmungen der Diffusionskristalle über eine Kalibration mit den Referenzkristallen sind keine unterschiedlichen Ablationsraten zu erwarten.

Eine andere Ursache für die geringen Zinkintensitäten der selenarmen Referenzkristalle könnte darin bestehen, dass bei der Ablation der $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristalle die Partikel bezüglich ihrer Größe sehr stark variieren. Möglicherweise sind die abgetragenen Partikel der selenarmen Kristalle zu groß, um vollständig im ICP verdampft und ionisiert zu werden. Unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen der verschiedenen Referenzkristalle sind auf unterschiedliche Eindringtiefen der Laserstrahlung in die Kristalle zurückzuführen. Die dunklen selenreichen Kristalle absorbieren das Laserlicht stärker, und es kommt zu anderen Wechselwirkungen und Partikelbildungen als bei den helleren schwefelreicheren Kristallen. Diese Erklärung wäre möglich, da bereits gezeigt werden konnte, dass bei transparenten Proben die Laserenergie in einem größeren Volumen absorbiert wird, als dies bei Materialien mit geringer optischer Eindringtiefe [163] beobachtet wird. Die Laserenergie wird bei letzteren Materialien in einem kleineren Volumen eingebracht, weshalb die Laserenergie ausreicht, um eine vollständige Verdampfung des Materials hervorzurufen. Aus diesem Aerosol kondensieren Partikel, die einen kleineren Durchmesser haben, als die aus einer Schmelzphase herausgeschleuderten Partikel [86, 89, 99]. Anhand der hier gezeigten Ergebnisse kann keine der bisher in der Literatur beschriebenen Phänomene ausgeschlossen oder bestätigt werden, und es müssten weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Da nur die Selenintensitäten der zwei selenarmen Referenzkristalle das 3-Sigma-Kriterium (Gleichung 11) nicht erfüllen, konnte eine Kalibration über einen internen Standard mit den fünf selenreicheren Referenzkristallen durchgeführt werden. Für den kleinsten anwendbaren Kalibrationsstandard ist die Zinkintensität nicht vergleichbar mit den Zinkintensitäten der selenreichen Referenzkristalle. Da dieser Kalibrationsstandard jedoch die reale Situation, die an der Kristallkante der Diffusionskristalle vorliegen kann, widerspiegelt, wurde der Punkt in die Kalibration mit einbezogen. Abbildung 3-13 zeigt die Kalibrationskurve für den Bezug der Signalintensität des ^{82}Se -Isotopes auf die Signalintensität des ^{66}Zn -Isotops.

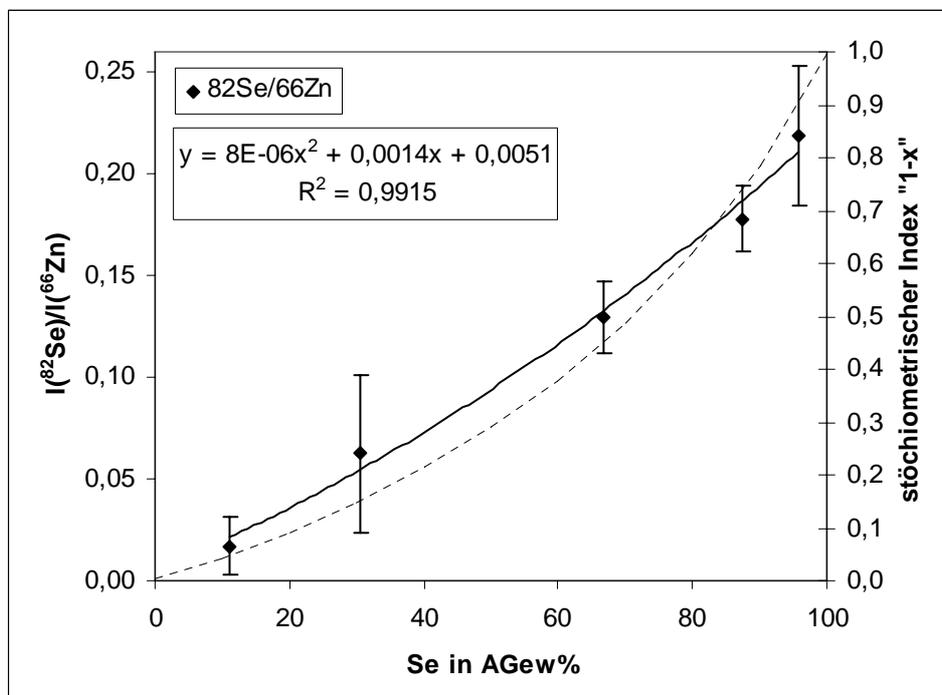


Abb. 3-13 Kalibrationskurve für Selen mit interner Standardisierung über Zink, die mit LA-ICP-MS über Linienablationen erhalten wurde

Die Abschätzung der Nachweisgrenze war über eine Linearisierung der Kalibrationskurve möglich. In diesem Fall beträgt sie 15,8 AGew% Selen und ist somit niedriger als bei einer Kalibration ohne interne Standardisierung über Zink.

Das Kalibrationsverhalten, wie es für die oben diskutierten Linienablationen auftritt, ist auch bei dem Ablationsmuster „line of spots“ (Linie aus Einzelspots) zu beobachten. Nähere Angaben zu den dabei verwendeten Geräteeinstellungen sind in Kapitel 3.3.3. zusammengefasst.

Bei diesem Ablationsmuster lagen der Referenzkristall der Charge 3 (11 AGew% Se) und auch der Referenzkristall der Charge 1 (3 AGew% Se) über dem 3-Sigma-Kriterium und konnten deshalb für die Auswertung herangezogen werden. Die Auftragung der Selenintensitäten gegen die Konzentrationen in AGew% zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve. Auch bei Punktablationen unterschieden sich die gemessenen Zink-Intensitäten der selenarmen und selenreichen Referenzkristalle. Geringe Zink-Intensitäten wurden für die zwei selenärmsten Referenzkristalle gemessen. Der Referenzkristall mit der nächst höheren Selenkonzentration wies bereits ein höheres Zinksignal auf. Für die selenreichen Referenzkristalle wurden schließlich 2,5-fach höhere Zinkintensitäten als für die selenarmen Kristalle registriert. Es wurden wieder alle Kristalle für die Verhältnisbildung herangezogen, außer denen der Charge 2 (0 AGew% Selen), da die geringen Zinksignale auch bei den Diffusionskristallen an der Kristallkante zu erwarten sind.

Die Abschätzung der Nachweisgrenze über eine lineare Kalibration bei Punktablationen ergab 4,1 AGew% Selen für die Auswertung über das ^{82}Se -Isotop und 3,8 AGew% Selen für die Auswertung über das $^{82}\text{Se}/^{66}\text{Zn}$ -Verhältnis.

Anhand der Ablationssignale für die fünf Punktablationen auf dem selenreichsten Referenzkristall konnte das Auftreten einer zeitabhängigen Fraktionierung von Selen und Zink überprüft werden. Dafür wurde der Fraktionierungsindex nach FRYER [91] für das $^{82}\text{Se}/^{66}\text{Zn}$ -Intensitätsverhältnis für jeden der fünf Ablationspunkte berechnet. Der aus den Punkten gemittelte Fraktionierungsindex von $0,97 \pm 0,024$ weist darauf hin, dass eine zeitliche Änderung der Signale während der Ablation nicht auftritt.

Diese Nachweisgrenzen und der Kalibrationsbereich sind wiederum ein Indiz auf unterschiedliche Vorgänge während der Ablation, da bis auf das Ablationsmuster alle Parameter konstant gehalten wurden. GUILLONG [86] zufolge bilden sich bei Linienablationen verstärkt größere Partikel, die im ICP nicht vollständig atomisiert und ionisiert werden. Das dadurch erhaltene Signal weist ein stärkeres Rauschen auf, und es tritt ein Intensitätsverlust durch die unvollständige Überführung der Probenpartikel in Ionen auf. Aus diesem Grund können nur Kristalle mit einem Selengehalt > 11 AGew% Selen zur Kalibration per Linienablation herangezogen werden. Bei Punktablationen werden im Laufe der Ablation kleinere Partikel aus der Schmelze gebildet, die bei Laserpulslängen im ns-Bereich entsteht. Diese Schmelzbildung tritt auch bei optisch transparenten, hellgelben schwefelreichen Kristalle auf. Der Anteil an kleinen Partikeln scheint dabei so hoch zu

sein, dass auch bei den schwefelreichen Kristallen genügend Probenmaterial im ICP-MS ankommt, um das 3-Sigma-Kriterium (Gleichung 11) zu erfüllen.

Für die Auswertung der LA-ICP-MS-Messungen auf den Diffusionskristallen wurde die Kalibration mit Bezug auf den internen Standard Zink verwendet, da zum einen niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden und zum anderen über den internen Standard zufällige Einflussgrößen ausgeglichen werden, wie z. B. Instabilitäten des Plasmas oder geringe Variationen des Laserspotdurchmessers aufgrund von Unterschieden im Relief beim Übergang von der Einbettungsmasse auf den Kristall.

3.2.4. Ortsauflösung

Die Ortsauflösung in der LA-ICP-MS wird maßgeblich von den gewählten Laserablationsbedingungen beeinflusst. Es erfolgt je nach Untersuchungsziel eine Unterscheidung in laterale Ortsauflösung und Tiefenaufklärung. Die wesentlichen Einflussgrößen sind die Spotgröße des Laserstrahls, das Ablationsmuster, die Anzahl der gemessenen Isotope, die Messzeit pro Isotop und die daraus resultierende Zeit des Messzyklus, die Vortriebsgeschwindigkeit bei Linienablationen, die Energiedichte des Laserstrahls und die Laserpulsfrequenz. Diese Parameter haben einen unterschiedlich starken Einfluss auf die jeweils gewünschte Ortsauflösung.

Bei der Ablation von Einzelpunkten oder einer Linie aus Einzelpunkten spielen die Laserspotgröße und Kreuzkontaminationen durch Ablagerungen von vorherigen Ablationen eine Rolle. Durch die Materialbeanspruchung während der Ablation eines Einzelpunktes mit einem ns-Laser wird der Brechungsindex des Probenmaterials in der näheren Umgebung der Ablationsstelle verändert. Diese Materialbeanspruchung wird vor allem durch die Ablationsrate beeinflusst, die von der verwendeten Energiedichte und der Laserpulsfrequenz abhängt. Die nächste Ablationsposition sollte deshalb in einer Entfernung gewählt werden, bei der eine Veränderung des Materials nicht mehr vorliegt. Diese Entfernung, meist doppelte Spotgröße, und die Spotgröße bestimmen somit die Ortsauflösung für diese Art von Ablationsmuster. Bei einer Spotgröße von $8\ \mu\text{m}$ beträgt die Ortsauflösung $\sim 20\ \mu\text{m}$.

Bei der Wahl einer Linienablation als Ablationsmuster verteilt sich die Materialablagerung um den Krater nicht auf eine fixe Position. Signifikante Veränderungen in der Konzentration (dreifache Standardabweichung der Signalintensität) werden in Abhängigkeit von der Vortriebsgeschwindigkeit kontinuierlich aufgezeichnet. Die Ortsauflösung wird durch die Vortriebsgeschwindigkeit und die dispersionsbedingte Verbreiterung des Signalanstiegs oder -abfalls bestimmt. Die Dispersion ist abhängig vom Volumen der Ablationszelle und in geringerem Maß vom Volumen des Transport-schlauches zum ICP [164]. Deshalb ist zu beachten, dass ein Übergang von hohen Konzentrationen zu niedrigen Konzentrationen stets von der Dispersion des abgetragenen Probenmaterials überlagert werden kann. Deshalb sollte bei Linienablationen ein möglichst kleines Volumen der Ablationszelle eingesetzt werden. Die Ortsauflösung einer Linienablation ist somit vom Transportgasstrom, der Richtung der Konzentrationsänderung und den oben erwähnten LA-ICP-MS-Einstellungen abhängig. Als maßgebliche Parameter ist vor allem die Vortriebsgeschwindigkeit, die Anzahl der gemessenen Isotope und der Messzeit pro Isotop zu optimieren. Eine große Anzahl an Isotopen führt dazu, dass Konzentrationsänderungen zeitlich verzögert registriert werden, wenn diese Änderungen nur innerhalb eines Elements vorliegen. Dieser Effekt („spectral skew“) tritt sowohl bei kurzen transienten Signalen als auch bei transienten Signalen auf, die auf Konzentrationsänderungen in der Probe zurückzuführen sind. PETTKE [146] empfiehlt in diesem Fall nicht mehr als 10 Isotope mit einer Messzeit pro Isotop von 10 ms zu bestimmen. Eine höhere Anzahl an Isotopen verschlechtert die Ortsauflösung, Präzision und Richtigkeit. Das spielt vor allem bei den Linienablationen an den Diffusionskristallen eine wichtige Rolle. Bei Punktablationen (Referenzkristalle und Diffusionskristalle) und bei der Linienablation der Referenzkristalle war die Anzahl der gemessenen Isotope weniger entscheidend, da für eine ausreichende Zeit ablatiert werden konnte, sodass die gemittelten Intensitäten die Probe gut beschreiben. Der Effekt des „spectral skew“ kann bei den Linienablationen der Diffusionskristalle durch kurze Messzeiten pro Isotop und durch eine langsame Vortriebsgeschwindigkeit gemindert werden.

Anhand der Kalibrationsmessungen über Linienablationen war bereits eine Abschätzung der erreichbaren Ortsauflösung bei dem verwendeten LA-ICP-MS möglich. Zur Berechnung der Ortsauflösung wurde das Verfahren verwendet, welches von SANBORN [55] beschrieben wurde.

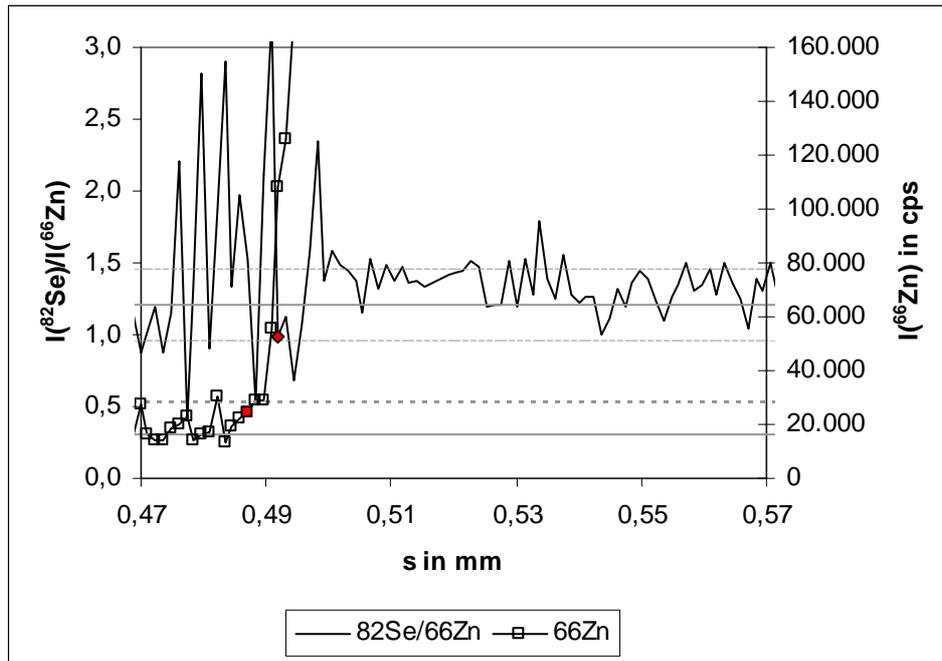


Abb. 3-14 Bestimmung der Ortsauflösung anhand des Ablationssignals eines Referenzkristall mit 96 AGew% Selen; durchgezogene Linien repräsentieren Mittelwerte; gepunktete Linien repräsentieren den Mittelwert $\pm 2\sigma$.

Die Abweichung eines Messpunktes vom Mittelwert mit mehr als zweifacher Standardabweichung des Mittelwertes gilt dabei als Grenzwert, ab dem der Messwert mit 95 %-iger Sicherheit nicht mehr dem Mittelwert zugeordnet werden kann. Wenn das ^{66}Zn -Signal mit mehr als zweifacher Standardabweichung des ^{66}Zn -Gasblanks vom Mittelwert des ^{66}Zn -Gasblanks abweicht, kennzeichnet das den Start der Ablation auf dem $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristall. Für die Festlegung des zweiten Grenzwertes wurde das für den Kristall typische Verhältnis der Selenintensität zur Zinkintensität verwendet. Die Festlegung über Konzentrationswerte ist weniger geeignet, da die Konzentrationsangaben später in den Diffusionskristallen einen relativ großen Fehler aufweisen, der durch die Umrechnung über eine quadratische Kalibrationskurve entsteht. Dieser Fehler ist für hohe Selengehalte, wie sie in der Kristallmitte in den Diffusionskristallen vorlagen, besonders groß (Vertrauensbänder der Kalibrationskurve). Der Bezug des Selensignals auf das Zinksignal ist möglich, da für selenreiche Kristalle ähnlich hohe Zinkintensitäten erhalten wurden, sodass vergleichbare Ergebnisse erhalten wurden. Auch hier wurde für die Festlegung des Grenzwertes die Abweichung eines Messpunktes vom Mittelwert des $^{82}\text{Se}/^{66}\text{Zn}$ -Verhältnisses, welche größer als die zweifache Standardabweichung des Mittelwertes war, als Entscheidungskriterium herangezogen. Es ergab sich eine Zeitspanne, die über die verwendete Vortriebsgeschwindigkeit in eine Ortsspanne umgerechnet werden konnte. In Abbildung 3-14 beträgt die Ortsauf-

lösung 5 μm . Für die anderen Referenzkristalle ergaben sich Ortsauflösungen in ähnlicher Größenordnung (5 - 15 μm), abhängig von der Selenkonzentration in den Kristallen. Die Messbedingungen, die für diese Ablationen benutzt wurden, sind in Tabelle 3-5 zusammengefasst und stellen einen nicht optimalen Fall bezüglich des „spectral skew“-Effekts dar. Durch die Optimierung der Messbedingungen, vor allen durch eine Reduktion der Isotopenanzahl oder eine Verringerung des Volumens der Ablationszelle, könnte eine bessere Ortsauflösung erreicht werden.

3.3. Charakterisierung von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Diffusionskristallen mit LA-ICP-MS

3.3.1. Herstellung der Diffusionskristalle

Als Ausgangsmaterial für die Diffusionsexperimente dienten ZnSe-Einkristalle, welche Qualitätsmerkmale optischer Komponenten besitzen (CRYSTAL GmbH). Die ZnSe-Kristalle hatten eine einheitliche Form (4 x 4 x 1,5 mm), sodass von ebenmäßigen Oberflächen ausgegangen werden konnte. Die ZnSe-Kristalle wurden auf eine spezielle Halterung in einer Quarzampulle gesetzt. Vorher wurde in den unteren Teil der Ampulle Schwefel (Merck AG, purum subl.) eingefüllt. Die Ampulle wurde abgeschmolzen und zwischen zwei senkrecht aufgebauten Einzonenöfen so platziert, dass der obere Ofen die Diffusionstemperatur lieferte und mit dem unteren Ofen über die Temperatur der Schwefeldruck in der Quarzampulle geregelt werden konnte. Der Schwefel verdampfte und baute dabei einen Druck von 0,5 - 3 bar auf. Er gelangte über die Gasphase an die Oberfläche des ZnSe-Kristalls und diffundierte in den Kristall hinein. Da die ZnSe-Kristalle in den Diffusionsexperimenten mit einer Seite auf der Halterung auflagen, war die Diffusionszone auf dieser Seite entsprechend klein und wurde nicht zur Auswertung herangezogen. In einem ersten Experiment wurde die Diffusionszeit bei einem Druck von 2 bar variiert. Die Diffusion wurde 3, 5, 7 und 10 Stunden lang durchgeführt, wobei beim 5 h-Experiment nicht näher untersuchte Nebenprodukte auftraten.

Die nach der Diffusion erhaltenen Kristalle mit einem Konzentrationsgradienten wurden in kupferhaltiges Technovit (Technovit[®] 5000, Heraeus Kulzer GmbH & Co. KG bzw. Buehler GmbH) eingebettet und angeschliffen, damit das Standard-Analyseverfahren

(REM) angewendet werden konnte. Für die LA-ICP-MS-Experimente wurden sowohl die eingebetteten Referenzkristalle als auch die Diffusionskristalle auf die gleiche Höhe abgeschliffen und poliert.

Abbildung 3-15 zeigt eine Echtfarbenaufnahme des 7 h-Diffusionskristalls (a) und eine Falschfarbenaufnahme des S-Signals aus einer μ -RFA-Messung (b).

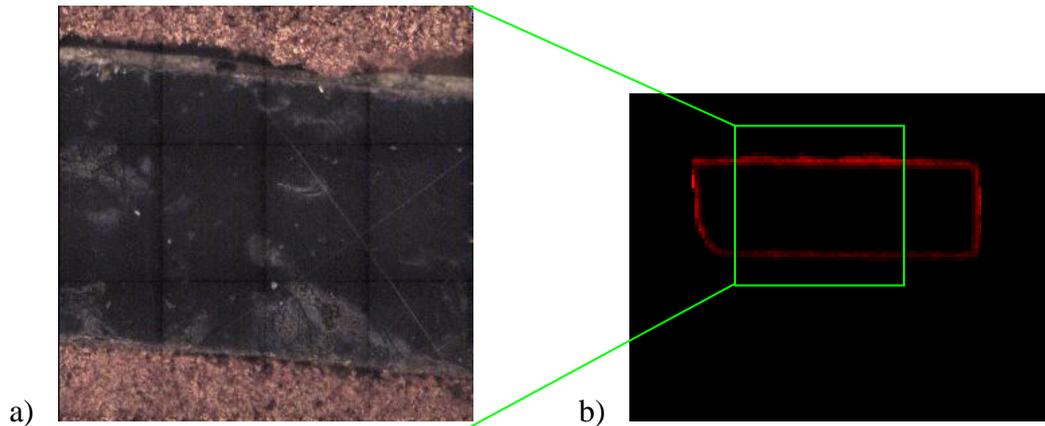


Abb. 3-15 1,74 x 1,74 mm Echtfarbenaufnahme des 7 h-Diffusionskristalls (a) und eine 5,91 x 4,25 mm Falschfarbenaufnahme des S-Signals bei einer μ -RFA-Messung (b) mit 40 kV, 185 mA, 50 μm Spotgröße und 128 x 100 Punkte-Raster

Eine hohe Farbintensität in der Falschfarbenaufnahme von Abbildung 3-15b ist proportional zu einer hohen Schwefelkonzentration. Die schmalere Diffusionszone an der unteren Kristallkante kennzeichnet die Auflagefläche des ZnSe-Kristalls während des Diffusionsversuches. In Abbildung 3-15a ist ein Spalt zwischen der oberen Kante des Diffusionskristalls und der kupferhaltigen Einbettungsmasse zu erkennen. REM-Untersuchungen zeigten, dass es sich bei dem Spalt nicht um einen Luftspalt, sondern um das Polymer der Einbettungsmasse handelt. Die Abreicherung an Kupfer ist dadurch zu erklären, dass das Technovit 5000 zunächst in kleinen Schnappdeckelgläschen polymerisierte. Die Diffusionskristalle wurden an die noch weiche Masse gedrückt. Anschließend wurde das restliche Volumen des Schnappdeckelgläschens mit Technovit 5000 gefüllt. Die Polymermasse gelangte dabei noch unter den Kristall, die Kupferpartikel jedoch nicht mehr.

Da die LA-ICP-MS keine zerstörungsfreie Analysenmethode ist, wurden die μ -RFA-Untersuchungen im Vorfeld der LA-ICP-MS-Messungen durchgeführt. Anhand der erhaltenen Konzentrationsverteilungen konnten gezielt Ablationsmuster festgelegt werden. Diese sind in Abbildung 3-16 schematisch dargestellt.

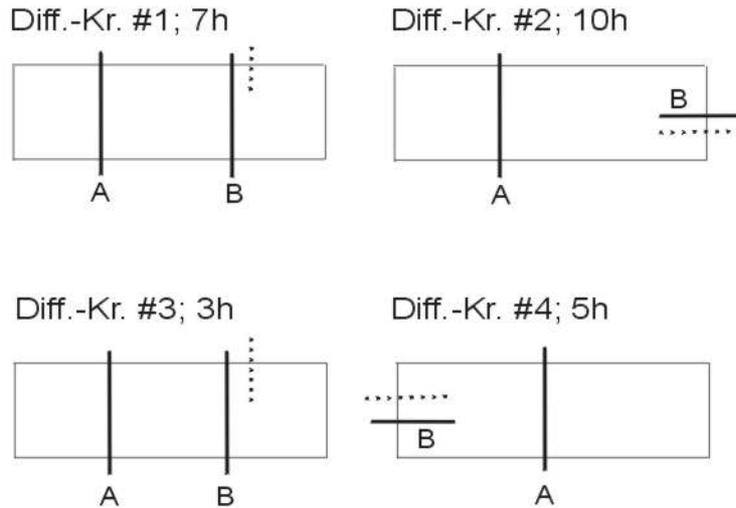


Abb. 3-16 Schema der Ablationsmuster auf den untersuchten Diffusionskristallen; durchgezogene Linien entsprechen Linienablationen, gepunktete Linien entsprechen Linien aus Einzelspots (line of spots); Die jeweilige Diffusionszeit ist angegeben.

Die Linien A wurden auf allen Kristallen an etwa der gleichen Stelle platziert, um eine Vergleichbarkeit der vier Diffusionskristalle zu gewährleisten. Die Linien B wurden an sehr schwefelreichen Positionen der Diffusionskristalle platziert, um die maximale Austauschrate abschätzen zu können. Die Linien aus Einzelpunkten lagen in der Nähe der Linien B, da aufgrund der Selen-Nachweisgrenzen für dieses Ablationsmuster die Richtigkeit der Konzentrationen überprüft werden konnte, die mit Linienablation ermittelten wurden.

Die Ablationen begannen immer auf der Einbettungsmasse und folgten der steigenden Selenkonzentration, um Ausspüleffekte höherer Konzentrationen zu vermeiden. Die Linien B, welche nicht auf der Längsseite der Diffusionskristalle platziert wurden, hatten eine Länge, die die abgeschätzte Diffusionszone um ein Vielfaches überschritt. Somit wurde auch bei diesen Linien die ursprüngliche Zusammensetzung des Kristalls im Kristallinneren erfasst.

3.3.2. Untersuchung der Diffusionszonen mit Linienablationen

Für die Untersuchung der Diffusionszonen mit Linienablation wurden die gleichen Geräteeinstellungen benutzt, die in Tabelle 3-5 (Kapitel 3.2.2.) beschrieben wurden.

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte nach folgendem Ablaufschema:

- Untergrundkorrektur; Intensität des Signals während der Laserablation abzüglich der Intensität des Gasblanks ohne Laserablation; Ergebnis = I in cps (Abb. 3-17a)
- Verhältnisberechnung von $I(^{82}\text{Se}) / I(^{66}\text{Zn})$ (Abb. 3-17b)
- Umrechnung des Verhältnisses in die Selenkonzentration = Se in AGew% (Abb. 3-17c)
- Bestimmung der Diffusionsstrecke analog der Bestimmung der Ortsauflösung (Kapitel 3.2.4.)
- Bestimmung des Selengehaltes an der Kristallgrenze durch Mittelwertbildung der kleinsten Selenkonzentrationen im Kristall

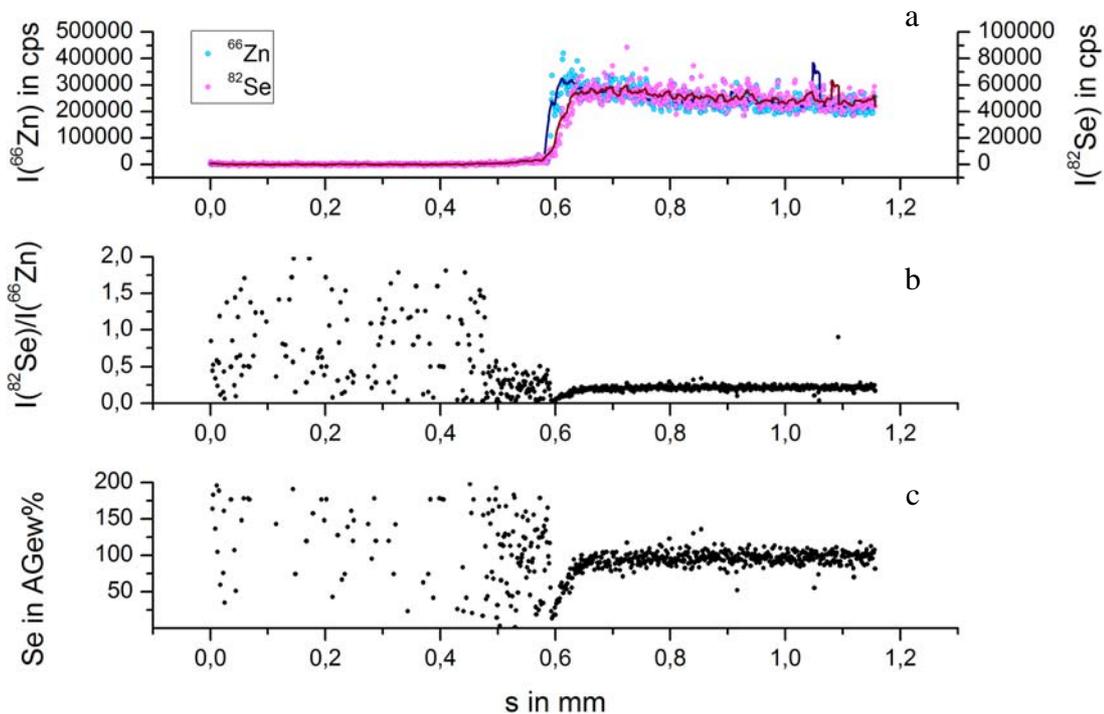


Abb. 3-17 Auswertung der Linienablation B auf dem Diffusionskristall #2; Ablationsbedingungen siehe Tabelle 3-5

In Abbildung 3-17a ist der Anstieg des Zink-Signals bei 0,59 mm mit beginnender Ablation des Diffusionskristalls deutlich zu erkennen. Der Anstieg des Zinksignals ist steiler als der Anstieg des Selensignals. An diesem Signalverlauf ist schon die graduelle Veränderung der Zusammensetzung in der Diffusionszone zu erkennen.

Abbildung 3-17b zeigt, dass in der Mitte des Diffusionskristalls ein konstantes Se/Zn-Verhältnis vorliegt. Dieses Verhältnis wird in Richtung der Kristallkante kleiner, was eine kleinere Konzentration an Selen belegt. Außerhalb des Kristalls (0 - 0,59 mm) werden zufällige Intensitätsverhältnisse von Selen und Zink aufgrund des Signalrauschens des Gasblanks wiedergegeben.

Diese Konzentrationsabnahme ist in Abbildung 3-17c dargestellt. In der Kristallmitte liegen 100 AGew% Selen vor, während an der Kristallkante nur etwa 16 AGew% vorliegen. Die Konzentration an Selen, die mit mehr als zweifacher Standardabweichung der mittleren Konzentration in der Kristallmitte vom Mittelwert der Selenkonzentration in der Kristallmitte abweicht, wird bei $632,2 \mu\text{m}$ unterschritten. Die Zink-Intensität überschreitet die Grenze der zweifachen Standardabweichung des Mittelwertes im Technovit vom Mittelwert der Zink-Intensität im Technovit bei $589,2 \mu\text{m}$. Das ergibt eine Diffusionszone von $43 \mu\text{m}$.

Im Bereich von $594,1$ bis $597,8 \mu\text{m}$ befinden sich vier Messpunkte mit niedrigen Selenkonzentrationen, die der Kante des Diffusionskristalls zugeordnet werden können. Der Mittelwert dieser Konzentrationen beträgt 16 AGew% Selen.

Tabelle 3-6 gibt eine Übersicht über die mit Linienablationen ermittelten Diffusionsstrecken d und die Selenkonzentrationen an der Kristallkante.

Tab. 3-6 Diffusionsstrecken d und Selenkonzentrationen an den Kristallkanten der Diffusionskristalle; ermittelt mit Linienablationen; s. I. ... stöchiometrischer Index in ZnS_xSe_{1-x}

Diffusionsdauer	Diffusionskristall	Linie A			Linie B		
		d in μm	Se in AGew%	s. I. x	d in μm	Se in AGew%	s. I. x
3	3	21	69	0,53	28	57	0,65
5	4	31	33	0,83	33	23	0,89
7	1	33	45	0,75	33	35	0,82
10	2	34	62	0,61	43	16	0,93

3.3.3. Untersuchung der Diffusionszonen mit einer Linie aus Einzelspots

Die Linien aus Einzelspots wurden in der Nähe der Linienablation B platziert (Abb. 3-16). Es wurde darauf geachtet, dass kein Spot direkt auf der Kristallkante positioniert wurde. Dadurch wurde eine definitive Entscheidung möglich, ob die Ablation noch auf der Einbettungsmasse oder auf dem Kristall stattgefunden hat. Die für die Ablation verwendeten Geräteeinstellungen sind in Tabelle 3-7 aufgelistet.

Tab. 3-7 Messbedingungen für LA-ICP-MS-Untersuchungen mit Linien aus Einzelspots

Lasert	ICP	MS
Wellenlänge: 213 nm	Plasmaleistung: 1200 W	Ohne Kollisionszelle
Pulslänge: 3-5 ns	Transportgas: 1,01 L/min Ar	Registrierte Isotope: ^{33}S , ^{34}S ,
Muster: Line of Spots	Hilfsgas: 0,96 L/min Ar	^{36}S , ^{48}Ti , ^{50}Ti , ^{63}Cu , ^{64}Zn ,
Spotabstand: 20 μm	Kühlgas: 14,4 L/min Ar	^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn ,
Spotgröße: 8 μm		^{70}Zn , ^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se ,
Zeiten: 40 s Ablation,		^{78}Se , ^{79}Br , ^{81}Br , ^{82}Se ,
20 s Pause		^{83}Kr , ^{84}Kr
Laserpulsfrequenz: 4 Hz		Messzeit pro Isotop: 10 ms
Energiedichte: 5,5 J/cm ²		Messzyklus: 246 ms

Die Datenauswertung erfolgte nach folgendem Ablaufschema:

- Festlegung der Auswerteintervalle
- Abzug des Gasblank-Signals (ohne Laserablation) vom gesamten Signal
- Verhältnisbildung $I(^{82}\text{Se})/I(^{66}\text{Zn})$
- Umrechnung in Anionengewichtsprozent anhand der Kalibration
- Mittelwertbildung in den festgelegten Auswerteintervallen

Nach dieser Auswerteroutine wurden die Ergebnisse wie in Abbildung 3-18 graphisch ausgewertet.

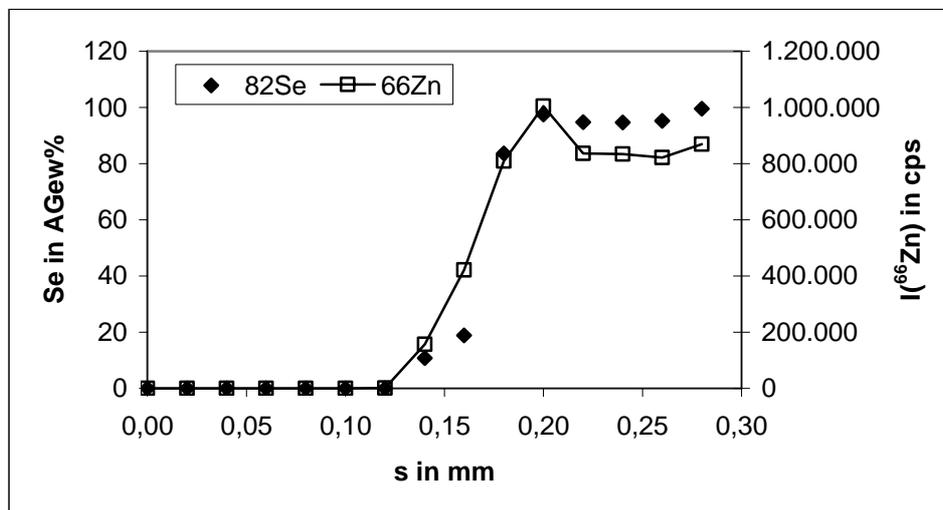


Abb. 3-18 Ergebnisse nach dem Auswerteregime für die Linie aus Einzelspots auf dem Diffusionskristall #2, die unter den Messbedingungen der Tabelle 3-7 erhalten wurden

Ein erhöhtes Zinksignal zeigt an, dass die Ablation auf dem Diffusionskristall beginnt. Wenn die Selenkonzentration den Wert ~ 100 AGew% erreicht, ist die Diffusionszone überschritten worden. Die Differenz ergibt die Länge der Diffusionszone. In diesem Fall betrug sie $60 \mu\text{m}$. Die Konzentration des Selen an der Diffusionskristallkante betrug 11 Anionengewichtsprozent Selen. Analog wurde mit den anderen Diffusionskristallen verfahren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-8 zusammengefasst.

Tab. 3-8 Diffusionsstrecken d und Selenkonzentrationen an den Kristallkanten der Diffusionskristalle; ermittelt mit Linien aus Einzelspots; s. I. ... stöchiometrischer Index in ZnS_xSe_{1-x}

Diffusionsdauer	Diffusionskristall	Linie aus Einzelspots		
		t in h	#	d in μm
3	3	20	31	0,85
5	4	40	9	0,96
7	1	20	32	0,84
10	2	60	11	0,95

Die Nachweisgrenze von 3,8 AGew% Selen wird nicht unterschritten. Die kleinste gemessene Selenkonzentration beträgt 9 AGew%. Nachteilig wirkt sich bei diesem Ablationsmuster die unvermeidlich schlechte Ortsauflösung aus. Die Konzentrationsgradienten sind nur in sehr groben Schritten von 20 μm erfassbar.

Bei allen Linien aus Einzelspots wurden sowohl $^{34}\text{S}^+$ -Signale an der Kristallgrenze als auch $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ -Signale gemessen (Abb. 3-19). Da eine Kalibration über diese Ionen nicht möglich war, ist der in den ZnSe-Kristall hinein diffundierte Schwefel nur qualitativ aber nicht quantitativ nachweisbar.

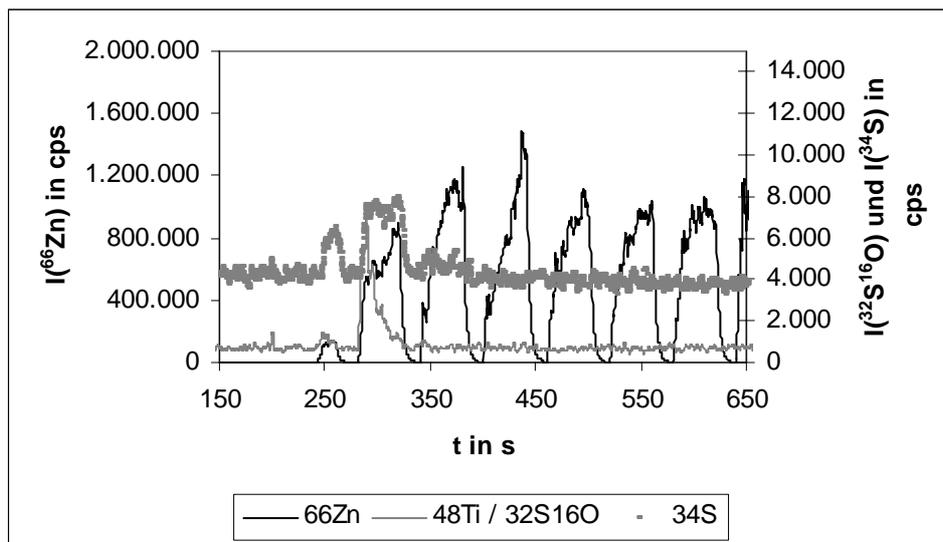


Abb. 3-19 Schwefel- und Zinksignale während der Ablation der Linie aus Einzelspots auf dem Diffusionskristall #4

Im Bereich um 250 s ist bereits ein kleines Zink-, als auch ein kleines Schwefelsignal zu erkennen, was auf den Beginn der Ablation auf dem Kristall hinweist. Beim nächsten Punkt (280 bis 320 s) ist ein breiter, flacher Peak für $^{34}\text{S}^+$ und ein schmaler, spitzer Peak für $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ zu sehen. Möglicherweise ist der Schwefel an der angeschliffenen Probenoberfläche bereits oxidiert. Obwohl das Schwefelsignal sehr klein ist (4 000 cps), weist es auf sehr hohe Schwefelkonzentrationen hin, da das ^{34}S -Isotop nur eine relative Häufigkeit von 4,25 % hat und dieses Signal mit einem nur 8 μm großen Laserspot gemessen wurde. Als Konsequenz muss die Selenkonzentration sehr klein sein. Mit 9 AGew% ist dies auch tatsächlich der Fall.

3.3.4. Zusammenfassung und Vergleich der LA-ICP-MS-Messungen

Die Charakterisierung des Konzentrationsgradienten in der anionischen Zusammensetzung in den Diffusionskristallen erfolgte anhand der Diffusionsstrecke und der Selenkonzentration an der Kristallkante. Die Diffusionsstrecke gibt im Rahmen der durch das Ablationsmuster vorgegebenen Ortsauflösung an, wie weit der Schwefel in die ZnSe-Kristall in einem bestimmten Zeitintervall hinein diffundierte. Die Selenkonzentration an der Kristallkante gibt dabei den maximalen Grad der Substitution des Selens durch den Schwefel an.

Die Abbildungen 3-20 und 3-21 fassen die Ergebnisse der LA-ICP-MS-Messungen zusammen.

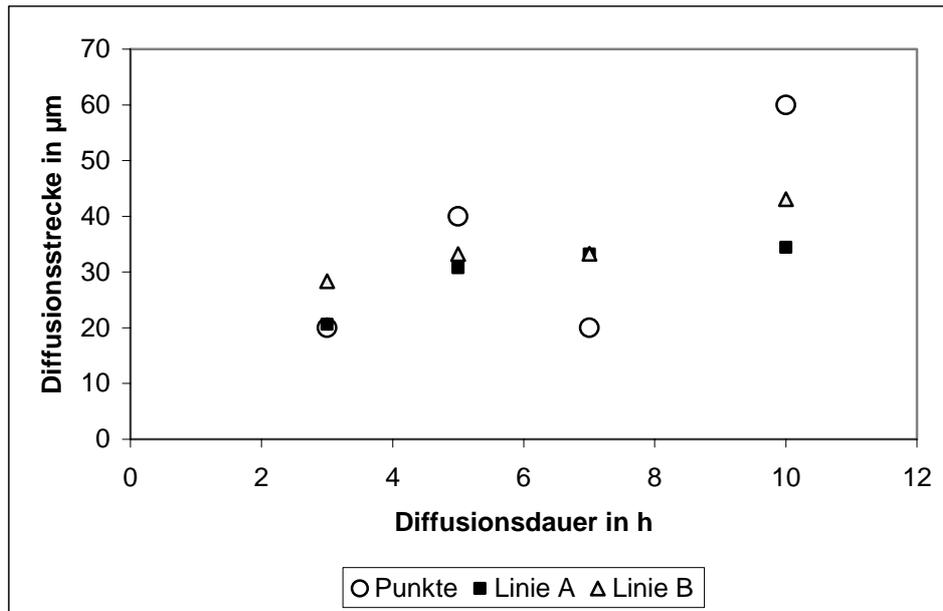


Abb. 3-20 Diffusionsstrecken für die vier untersuchten Diffusionskristalle mit unterschiedlichen Diffusionszeiten

Abbildung 3-20 zeigt, dass die per Linienablation ermittelten Diffusionsstrecken für die Linie A und die Linie B sehr ähnlich sind. Da die Linien B an den schwefelreichsten Stellen der Diffusionskristalle lagen, sind auch größere Diffusionsstrecken für die Linien B nachweisbar. Bei der Ablation mit einer Linie aus Einzelspots ist das Problem der geringen Ortsauflösung dieses Ablationsmusters deutlich zu erkennen. Die Länge der Diffusionszone ist nur sehr grob erfassbar.

Eine Korrelation von Diffusionszeit und Diffusionsstrecke ist nicht unbedingt zu erkennen. Es ist ein leicht ansteigender Trend zu beobachten. Für größere Diffusionsstrecken sollten deshalb die Diffusionszeiten verlängert werden. Immerhin entsprechen diese maximal 60 µm breiten Diffusionszonen bei 1500 µm Kristallbreite nur etwa 4 % des Gesamtkristalls. Abbildung 3-21 zeigt auch, dass die vollständige Substitution des Selen durch Schwefel an der Kante des Diffusionskristalls noch nicht erreicht wird. Das im Kristallinneren substituierte Selen muss den Kristall verlassen und wird deshalb immer einen gewissen Restgehalt an der Kristallgrenze aufweisen.

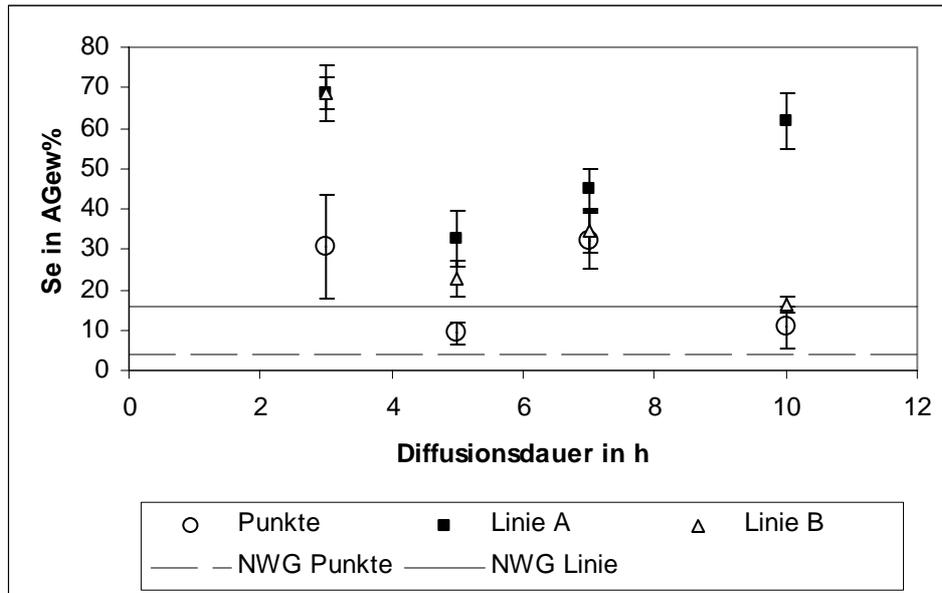


Abb. 3-21 Selenkonzentrationen an den Kristallkanten der vier untersuchten Diffusionskristalle mit unterschiedlichen Diffusionszeiten

Je nach Position der Ablationslinien auf den Diffusionskristallen treten sehr große Schwankungen der Selenkonzentrationen an der Kristallkante auf. Beim 10 h-Diffusionsexperiment reicht der Konzentrationsbereich von 60 bis 20 AGew% Selen. Eine Mittelung der Linienablationen würde die durchschnittliche Selenkonzentration an der Kristallkante wiedergeben. Eine Mittelung aus nur zwei Werten ist jedoch weniger geeignet für repräsentative Aussagen als eine Mittelung über mehrere Linien. Dies ist zurzeit leider noch nicht möglich, da entsprechende Wiederholmessungen noch nicht durchgeführt wurden. Der jetzige Mittelwert der Linienablationen der Linie A und B ergibt, dass in diesem Zeitrahmen der Diffusion von 3 bis 10 Stunden keine Korrelation zwischen der Diffusionsdauer und der Selenkonzentration an der Kristallkante zu erkennen ist.

Es ist aber zu erkennen, dass beim 5 h-Diffusionsexperiment die Schwefeldiffusion sehr stark war. Die mit den Linienablationen ermittelten Selenkonzentrationen liegen beide nahe der Nachweisgrenze. Die mit der Ablation der Linie aus Einzelspots ermittelte Selenkonzentration liegt ebenfalls nahe der Nachweisgrenze. Sie ist vergleichbar mit der Selenkonzentration nach 10 h Diffusionszeit. Die Substitution des Selens im ZnSe durch Schwefel ist sehr stark, sodass nur noch sehr geringe Selenkonzentrationen gefunden werden. Die beobachteten Nebenprodukte während des 5 h-Diffusionsexperimentes lassen jedoch den Schluss zu, dass diese hohe Schwefelsubstitution nicht allein durch die Diffusionszeit verursacht wird, sondern dass andere unbekannte Effekte zu der gemessenen Zusammensetzung dieses Diffusionskristalls führen.

Die hohe Standardabweichung des Messpunktes nahe der Kristallkante auf dem 3 h-Diffusionskristall ist möglicherweise auf eine nicht senkrechte Fixierung des Kristalls im Technovit zurückzuführen. Während der Ablation dieses Punktes nimmt das Schwefelsignal ab, während das Selensignal gleichzeitig ansteigt. Die Zusammensetzung des ablatierten Materials ändert sich, und es wird eine hohe Standardabweichung für den Mittelwert dieses Punktes ermittelt.

Für eine exakte Charakterisierung der Diffusionszone ist eine Kombination der Ablationsmuster der ideale Weg. Linienablationen weisen die bessere Ortsauflösung auf. Für quantitative Aussagen sollten die niedrigen Nachweisgrenzen der Punktablationen ausgenutzt werden. Die Kombination könnte darin bestehen, die Einzelspots näher aneinander zu setzen, was jedoch eine Kontamination der Oberfläche des nächsten Ablationspunktes bedeutet. Eine zweite Möglichkeit könnte darin bestehen, diese Linie aus Einzelspots nicht senkrecht zur Kristallkante zu platzieren, sondern in einem gewissen Winkel. Je kleiner der Winkel zwischen der Linie und der Kristallkante ist, desto detaillierter lässt sich die Diffusionszone beschreiben. Voraussetzungen sind dabei eine einheitlich breite Diffusionszone mit einheitlichem Gradienten in der anionischen Zusammensetzung und Kristalle mit geraden Kristallkanten.

Die mit LA-ICP-MS ermittelten Aussagen über die Diffusionszonen der vier Diffusionskristalle werden nachfolgend in Kapitel 3.4. mit weiteren Analysetechniken verglichen und überprüft.

3.4. Untersuchung der Diffusionskristalle mit weiteren Analysetechniken

Zur Verifizierung der mit LA-ICP-MS ermittelten Aussagen über die Diffusionskristalle wurden μ -RFA, REM-EDX und LA-ICP-OES mit Femtosekunden-Laserablation verwendet. Die Ergebnisse werden in den nachfolgenden Kapiteln dargestellt, diskutiert und anschließend mit den LA-ICP-MS-Messungen verglichen.

3.4.1. Mikro-Röntgenfluoreszenz-Analyse (μ -RFA)

Für die quantitative Untersuchung der Diffusionskristalle mittels μ -RFA wurde eine matrix-angepasste Kalibration durchgeführt. TOSCH [14] konnte zeigen, dass dadurch Fehler im Parametersatz der Fundamentalparametermethode, die für die Auswertung der Röntgenspektren benutzt wurden, ausgeglichen werden und Matrixeffekte kompensiert werden. Mehrere Referenzkristalle und die Einbettungsmasse der Diffusionskristalle wurden dafür verwendet. Die Kalibration beinhaltete gerätebedingt 20 Kalibrationspunkte. Diese Kalibrationspunkte wurden unter den Bedingungen gemessen, die in Tabelle 3-9 zusammengefasst sind.

Tab. 3-9 Messbedingungen der μ -RFA-Untersuchungen

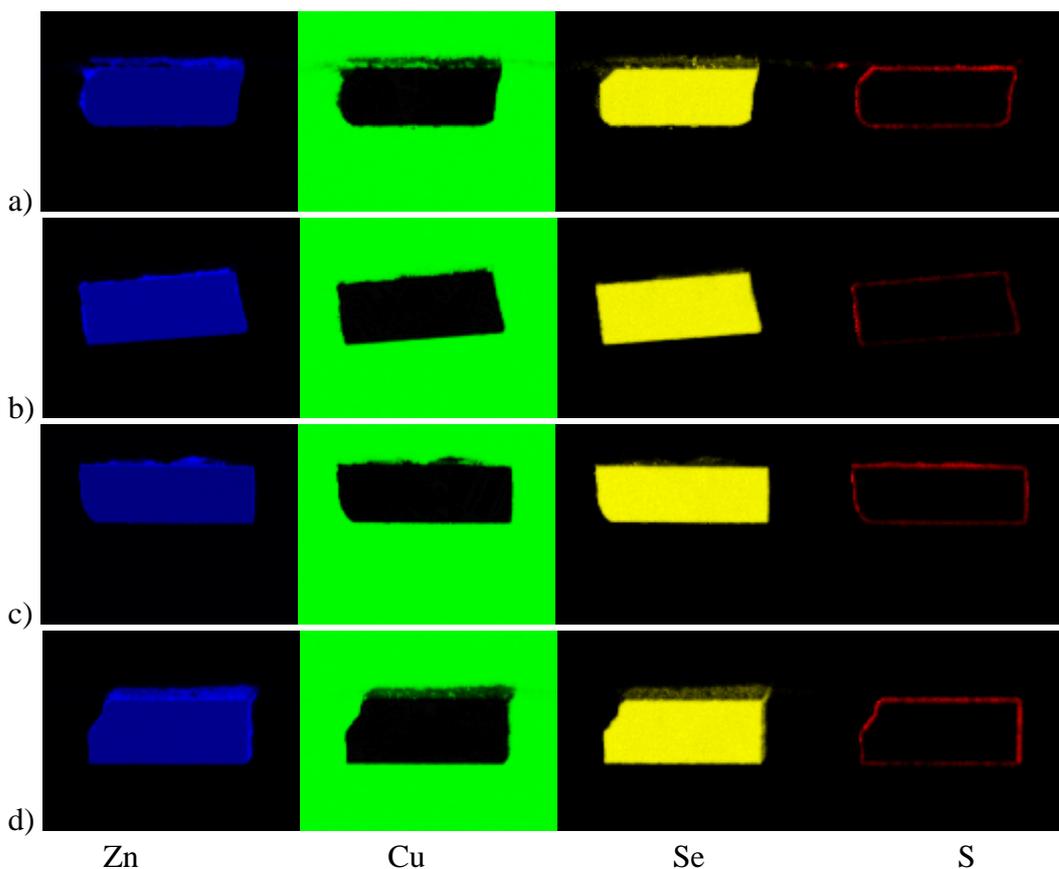
Spotgröße:	50 μ m	Messzeit pro Punkt:	1000 s
Spannung:	40 kV	Art der Erfassung:	Live time
Stromstärke:	185 μ A	Formungszeit:	6 μ s

Die Auswertung erfolgte über die K-Linien der Elemente Zink, Schwefel, Selen und Kupfer. Die Diffusionskristalle wurden mit einem Punktraster vermessen, das aus 128 x 100 Punkten bestand, wobei die einzelnen Punkte geringfügig (2,7 % - 13,6 %) überlappten. Die Größen der abgerasterten Bereiche sind in Tabelle 3-10 angegeben.

Tab. 3-10 Größe der mit μ -RFA untersuchten Probenoberfläche

Diffusionsdauer [h]	Diffusionskristall #	untersuchte Fläche [mm]	Abstand der Punkte		Abb. 3-22
			Δx [μm]	Δy [μm]	
3	3	5,54 x 4,00	43	40	a
5	4	5,41 x 3,88	42	39	b
7	1	5,91 x 4,25	46	42	c
10	2	5,17 x 3,77	40	38	d

Die gemessenen Intensitäten wurden über die matrix-angepasste Kalibration in Gewichtsprozent umgerechnet. Die ermittelten Messwerte des Rasters wurden sowohl als Zahlenwerte in Tabellenform als auch in einer Falschfarbengrafik zusammengefasst. Die höchste gemessene Konzentration wurde bei der grafischen Darstellung auf die intensivste Farbe normiert (Abb. 3-22 a-d).

Abb. 3-22 μ -RFA-Raster der Diffusionskristalle (128 x 100 Punkte)

Der in Abbildung 3-15a gezeigte, polymerhaltige Spalt zwischen Kristall und kupferhaltiger Einbettungsmasse führt zu den verschwommenen Konturen an der oberen Kristallkante in den Abbildungen 3-22 a-d. Besonders deutlich ist dies anhand der Zinksignale erkennbar. In Abbildung 3-23 ist schematisch die Entstehung solcher Signale dargestellt.

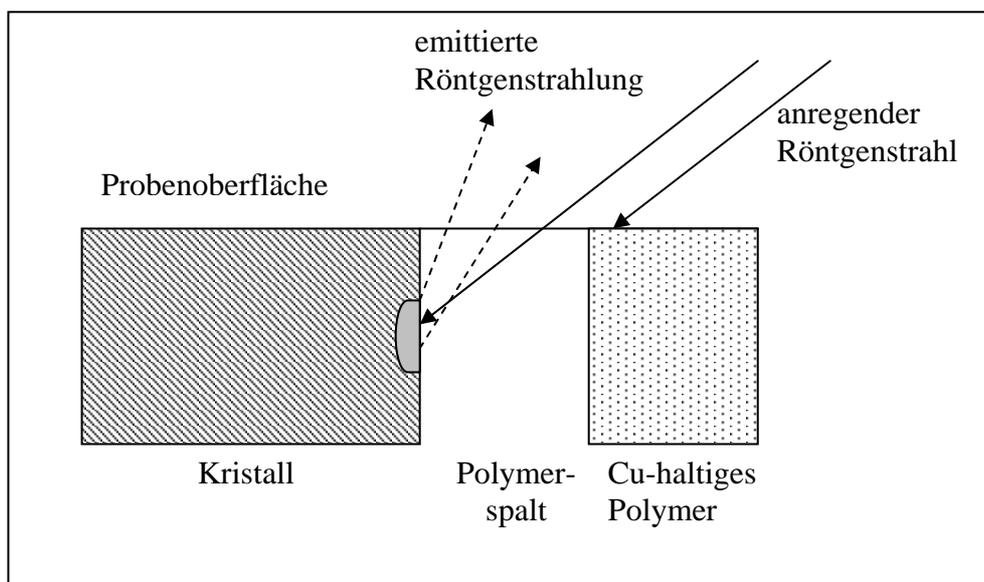


Abb. 3-23 Schematische Darstellung der oberflächenfernen Anregung in μ -RFA-Untersuchungen an eingebetteten Kristallen

Abbildung 3-23 zeigt, dass der anregende Röntgenstrahl gerätebedingt schräg auf die Probe trifft. Durch die Anregung oberflächenferner Bereiche der Probe tritt Fluoreszenzstrahlung durch den Polymerspalt aus. Die breiten, rot markierten Schwefelzonen in der Nähe der Kristallkante entsprechen somit nicht direkt der Diffusionszone.

Für die Ermittlung der Diffusionsstrecke des Schwefels in den ZnSe -Kristall wurde deshalb das Kupfersignal der Einbettungsmasse herangezogen. Erst wenn das Kupfersignal auf Werte nahe 0 Gew% abgesunken war, konnte davon ausgegangen werden, dass der anregende Röntgenstrahl ausschließlich den Diffusionskristall traf. Das Ende der Diffusionszone wurde durch das Fehlen eines Schwefelsignals angezeigt.

Die Auswertung erfolgte anhand von Linienscans, die aus der Datentabelle des Punktrasters extrahiert wurden. Da die Diffusionskristalle während des Diffusionsexperimentes mit einer Seite auf der Halterung auflagen, wurde für die Auswertung nur die Seite der Kristalle herangezogen, die die breitere Diffusionszone aufweist. Für die Auswertung wurden zehn Linienscans auf der breiteren Seite der Diffusionskristalle äquidistant verteilt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3-24 und 3-25 dargestellt.

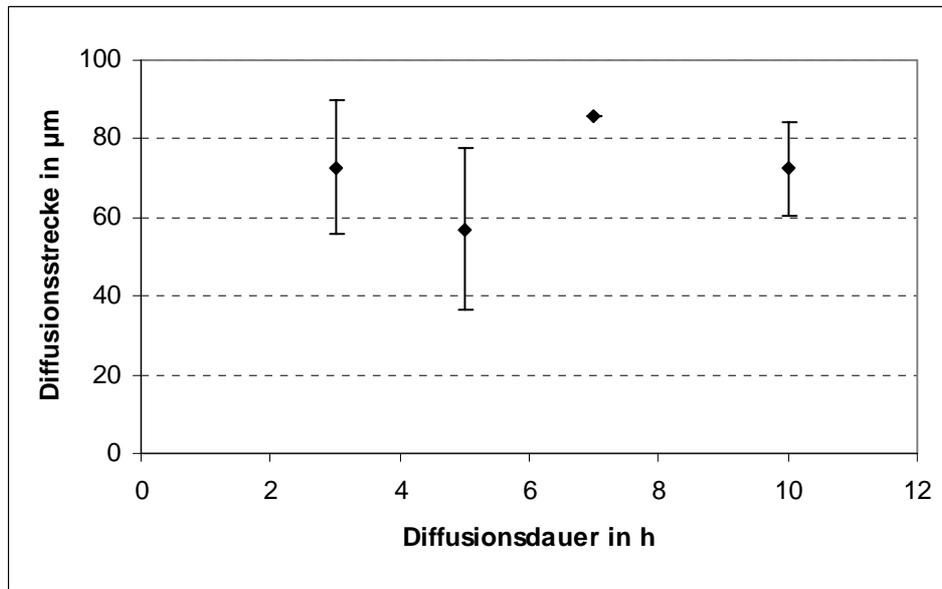


Abb. 3-24 Aus μ -RFA-Linienscans ermittelte Diffusionsstrecken in den Diffusionskristallen

Für die mit μ -RFA ermittelten Diffusionsstrecken fallen die hohen Standardabweichungen auf. Diese ergeben sich aus der Tatsache, dass die zu charakterisierenden Diffusionszonen kleiner als die laterale Auflösung des verwendeten μ -RFA-Instruments sind. Beim 7 h-Diffusionskristall ist die Standardabweichung null, da 10-mal die gleiche Diffusionsstrecke ermittelt wurde. Eine Abhängigkeit der Diffusionsstrecke von der Diffusionszeit ist mit der μ -RFA nicht nachweisbar.

Ein Vorteil der μ -RFA besteht in der Möglichkeit alle drei Hauptkomponenten gleichzeitig zu messen. Die Gewichtsprozentage der Anionen können direkt auf 100 % normiert werden, sodass die Anionengewichtsprozentage relativ einfach zugänglich sind. Die entsprechenden Konzentrationen an den Kristallkanten der Diffusionskristalle sind in Abbildung 3-25 dargestellt.

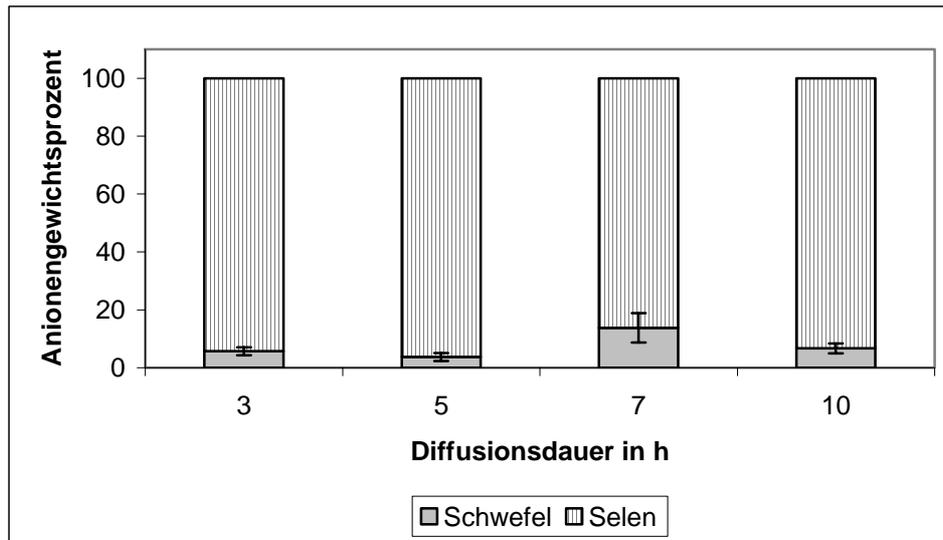


Abb. 3-25 Selen- und Schwefel-Konzentrationen in Anionengewichtsprozent an den Kristallkanten der Diffusionskristalle; ermittelt mit μ -RFA

Der Anteil an eindiffundiertem Schwefel an der Kristallkante scheint beim 7 h-Diffusionsexperiment am höchsten zu sein. Der Vergleich der Standardabweichungen (F-Test) des 7 h-Experimentes mit den 5 h- und 10 h-Experimenten ergibt, dass sich die Standardabweichung des 7 h-Experimentes signifikant von den Standardabweichungen des 5 h-Experimentes und des 10 h-Experimentes unterscheidet und sich die Mittelwerte der Schwefelkonzentrationen dieser Experimente nicht miteinander vergleichen lassen. Es konnten keine Aussagen zu einer Abhängigkeit der Schwefelkonzentration an der Kristallkante von der Diffusionsdauer getroffen werden.

3.4.2. Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX)

In bisherigen Arbeiten zur Schwefeldiffusion in ZnSe-Kristallen [14] wurde zur Charakterisierung der Diffusionszonen die Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie herangezogen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die vier Diffusionskristalle ebenfalls mit dieser Analysetechnik untersucht. Die verwendeten Messbedingungen sind in Tabelle 3-11 zusammengefasst.

Tab. 3-11 Messbedingungen der REM-EDX-Untersuchungen

Spannung:	20 kV	Messzeit pro Punkt:	2000 ms
Stromstärke:	16 μA	Formungszeit:	17 μs
Spot:	5,6	Muster:	Linienscan

Vier bis fünf Linienscans wurden jeweils auf die Kanten der Diffusionskristalle platziert. Die Entfernung zwischen den Messpunkten der Linienscans betrug 2,1 bis 5,2 μm . Die Auswertung der Linienscans erfolgte über die K-Linien der Elemente Kupfer, Zink, Selen und Schwefel und die anschließende Berechnung der Gewichtsprozent für jeden Messpunkt über die in der Gerätesoftware integrierte Fundamentalparametermethode. Ein Linienscan auf dem 10 h-Diffusionskristall ist in Abbildung 3-26 dargestellt.

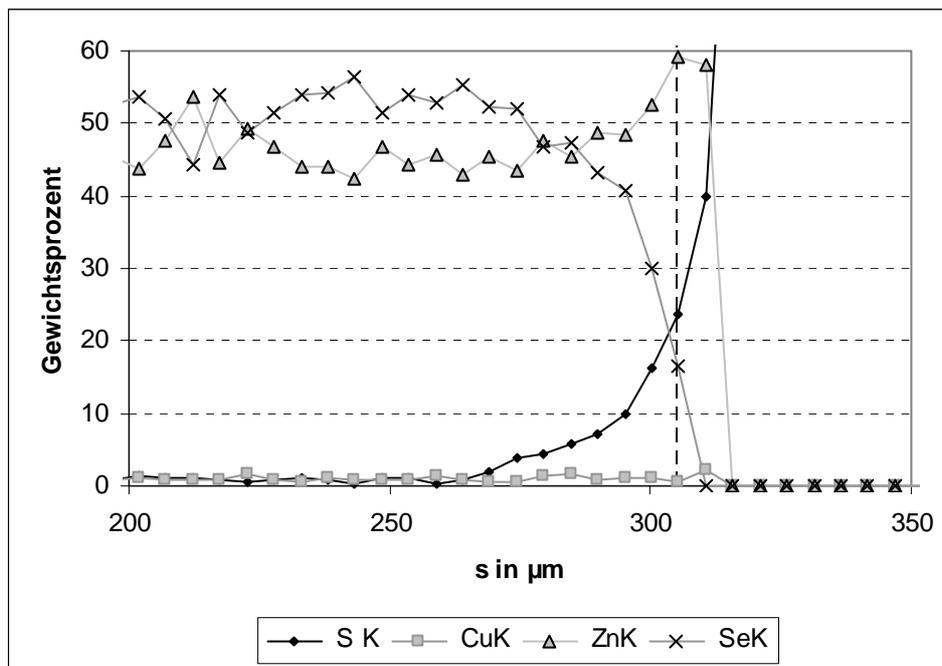


Abb. 3-26 REM-EDX-Linienscan an der Kante des 10 h-Diffusionskristalls; Die Kristallkante ist mit einer gestrichelten Linie bei 305 μm markiert.

Die Länge der Diffusionszone wurde anhand des Cu- und des S-Signals nach der in Kapitel 3.2.4. beschriebenen Methode bestimmt. Der in Abbildung 3-26 dargestellte Linienscan weist eine 41 μm breite Diffusionszone auf. Die graduelle Abnahme des Selensignals und die graduelle Zunahme des Schwefelsignals sind deutlich zu erkennen. Der Messpunkt bei 305 μm liegt auf dem Kristall, während der nächste Messpunkt bei 310 μm bereits ein deutliches Kupfersignal des Technovits zeigt. Im Bereich von 315 bis 388 μm ist der

bereits in Kapitel 3.3.1. beschriebene polymerhaltige Spalt anhand der fehlenden Cu- und Zn-Signale zu erkennen.

Die Messergebnisse der Linienscans wurden für die vier Diffusionskristalle jeweils gemittelt. In Tabelle 3-12 sind die ermittelten Diffusionsstrecken d und die Konzentrationen der Anionen an den Kristallkanten zusammenfasst.

Tab. 3-12 Ergebnisse der Charakterisierung der Diffusionskristalle mittels REM-EDX; ermittelte Diffusionsstrecken d und Konzentrationen an den Kristallkanten der Diffusionskristalle; s. I. ... stöchiometrischer Index in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$

Diffusionsdauer [h]	Diffusionskristall #	Diffusionsstrecke d [μm]	Schwefelgehalt [AGew%]	Selengehalt [AGew%]	Std.-Abw. [AGew%]	s. I. x
3	3	$25 \pm 7,1$	57	43	31	0,76
5	4	$22 \pm 7,6$	59	41	36	0,78
7	1	$31 \pm 6,6$	75	25	9	0,88
10	2	$27 \pm 13,9$	50	50	24	0,71

Auffällig an den REM-EDX-Ergebnissen ist die sehr hohe Standardabweichung der Konzentrationswerte der Anionen. Zurückzuführen sind diese Standardabweichungen auf die Festlegung der Kristallkante, wenn diese direkt an den kupferfreien Polymerspalt grenzt. Durch den Elektronenstrahl wird ein birnenförmiges Probevolumen angeregt. Der Durchmesser der Anregungsbirne ist größer als der anregende Elektronenstrahl. Dadurch wird ein Signal der Kristallbestandteile auch noch erzeugt, wenn der Messpunkt bereits außerhalb des Kristalls liegt. Abbildung 3-27 zeigt drei mögliche Positionen eines Messpunktes und des Anregungsvolumens in der Nähe der Kristallkante.

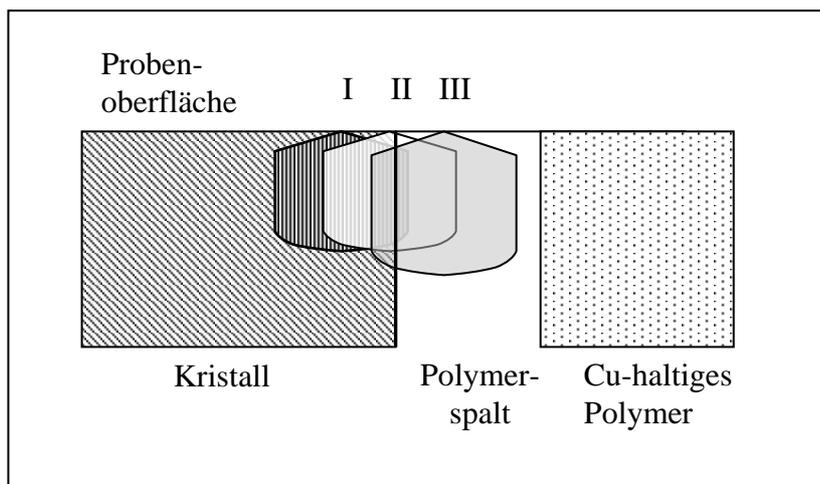


Abb. 3-27 Schematische Darstellung der Anregungsbirne an der Kante eines eingebetteten Kristalls

Liegt ein Messpunkt an Position III in Abbildung 3-27, werden die sehr geringen Selenkonzentrationen aufgrund der Nachweisgrenze des Messsystems nicht mehr erfasst. Geringe Zink- und Schwefelsignale werden durch die 100 %-Normierung der Quantifizierungssoftware auf sehr hohe Gew%-Werte hoch skaliert. Das typische Gew%-Verhältnis von Zink zu Schwefel im ZnS von $\sim 2:1$ wird dabei nicht erreicht. Deshalb wurde die Kristallkante in solch einem Fall an dem Messpunkt festgelegt, an dem stöchiometrisch sinnvolle Konzentrationen angegeben werden können. Dies ist beispielsweise für Position I in Abbildung 3-27 der Fall. Messpunkte, die in der näheren Umgebung von Position II liegen, können unter Umständen ebenfalls dem Kristall zugeordnet werden. Aufgrund des angeregten Probevolumens ergeben sich jedoch, je nach Lage der Anregungsbirne, sehr unterschiedliche Schwefel- und Selenkonzentrationen. Durch die zusätzliche Normierung auf die Anionen wird dieser Effekt verstärkt.

Die Möglichkeit, die Kristallkante anhand des Kohlenstoffsignals festzulegen, ist keine Alternative, da bereits geringe Kohlenstoff-Signale ohne Matrixkalibration von der Auswertesoftware überbewertet werden. Die Bedampfung des Diffusionskristalls mit Gold vor der Einbettung in das Technovit-Polymer führt möglicherweise zu einer schärferen Abgrenzung von Kristall und Polymer, da die Ausprägung des birnenförmigen Probevolumens durch die Goldschicht reduziert wird.

3.4.3. Femtosekunden – Laserablation – Induktiv gekoppeltes Plasma – Optische Emissionsspektroskopie (fs-LA-ICP-OES)

Als dritte Methode zur Überprüfung der LA-ICP-MS-Ergebnisse wurde die fs-LA-ICP-OES eingesetzt. Die nachfolgenden Ergebnisse sind im Institut für Mineralogie der Universität Hannover in Zusammenarbeit mit Dr. Horn entstanden. Mit dem dort entwickelten 196 nm Laser, bei dem die Laserpulse eine Länge von 100-200 Femtosekunden aufweisen, wurden sowohl die Referenzkristalle als auch die vier Diffusionskristalle ablatiert. Argon transportiert das erhaltene Aerosol in ein ICP-OES-Gerät (Varian VISTA AX). Weitere Geräteeinstellungen sind in Tabelle 3-13 zusammengefasst.

Tab. 3-13 Messbedingungen der LA-ICP-OES-Untersuchungen mit einem fs-Laser

Laser	ICP	OES
Wellenlänge: 196 nm	Plasmaleistung: 1200 W	Wellenlängen:
Pulslänge: 100 - 200 fs	Transportgas: 0,75 L/min Ar	S: 180,669 nm
Muster: Linienablation / Raster	Hilfsgas: 2,25 L/min Ar	181,972 nm
Geschwindigkeit: 1 / 20 µm/s	Kühlgas: 16,5 L/min Ar	Se: 196,026 nm
Spotgrößen: 15 / 30 µm		203,985 nm
Laserpulsfrequenz: 20 Hz		Zn: 213,857 nm
Energiedichte: ~0,78 J/cm ²		202,548 nm
		Cu: 324,754 nm
		327,395 nm
		Messzeit pro Linie:
		160 ms

Kalibration

Die Referenzkristalle wurden mit 30 µm Spotgröße, 20 Hz und einer Vortriebsgeschwindigkeit von 20 µm/s über ein Raster ablatiert. Abbildung 3-28 und 3-29 zeigen die untergrundkorrigierten Intensitäten der Schwefel- und Selensignale.

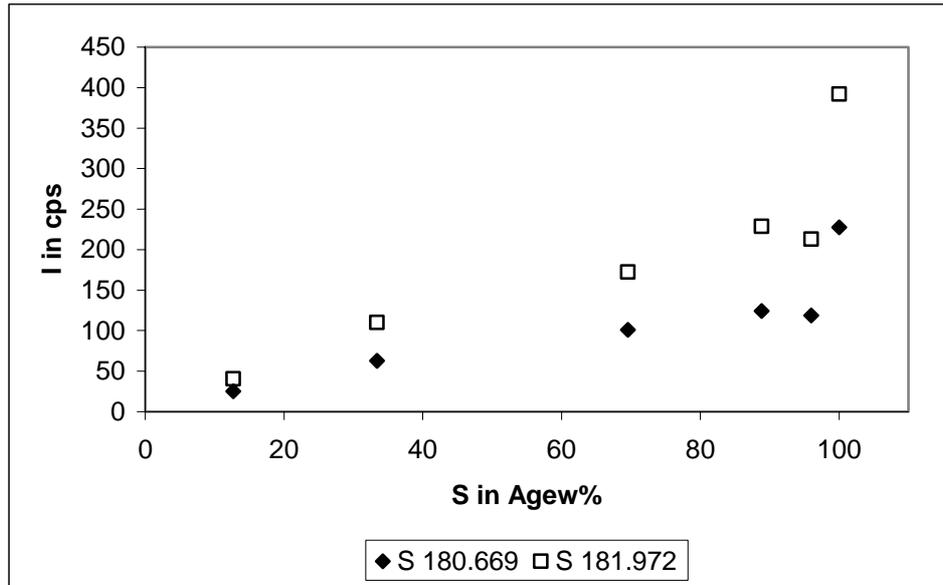


Abb. 3-28 Externe Schwefel-Kalibration mit LA-ICP-OES anhand der Referenzkristalle

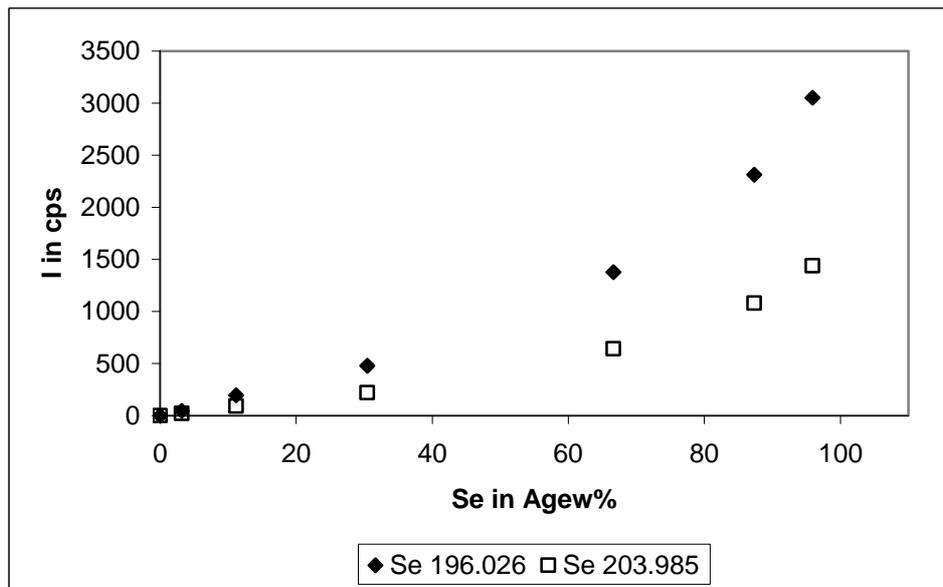


Abb. 3-29 Externe Selen-Kalibration mit LA-ICP-OES anhand der Referenzkristalle

Für die schwefelreichen Kristalle wurde eine starke Streuung der Intensitäten beobachtet. Die Signalintensitäten der Schwefellinien sind um den Faktor 10 kleiner als die Intensitäten der Selenlinien. Im Gegensatz zu den LA-ICP-MS-Untersuchungen wiesen alle Referenzkristalle etwa die gleichen Zink-Intensitäten auf. Dies zeigt, dass die Ablation mit diesem Laser keinen Unterschied im Ablationsverhalten der hellen, gelben ZnS-Kristallen und der dunklen, orangen ZnSe-Kristallen verursacht. Aufgrund des Funktions-

prinzips eines fs-Lasers mit einer Wellenlänge von 196 nm spielen Schmelzprozesse während der Ablation und die optische Transparenz der zu ablatierenden Proben keine Rolle. Der Bezug auf einen internen Standard, in diesem Fall das Zinksignal, korrigiert Drifterscheinungen zwischen den Messungen und Variationen in den Ablationsbedingungen wie z. B. die Veränderung der Spotgröße. Die entsprechenden Kalibrationskurven sind in den Abbildungen 3-30 und 3-31 für beide Schwefellinien als auch für die beiden Selenlinien dargestellt.

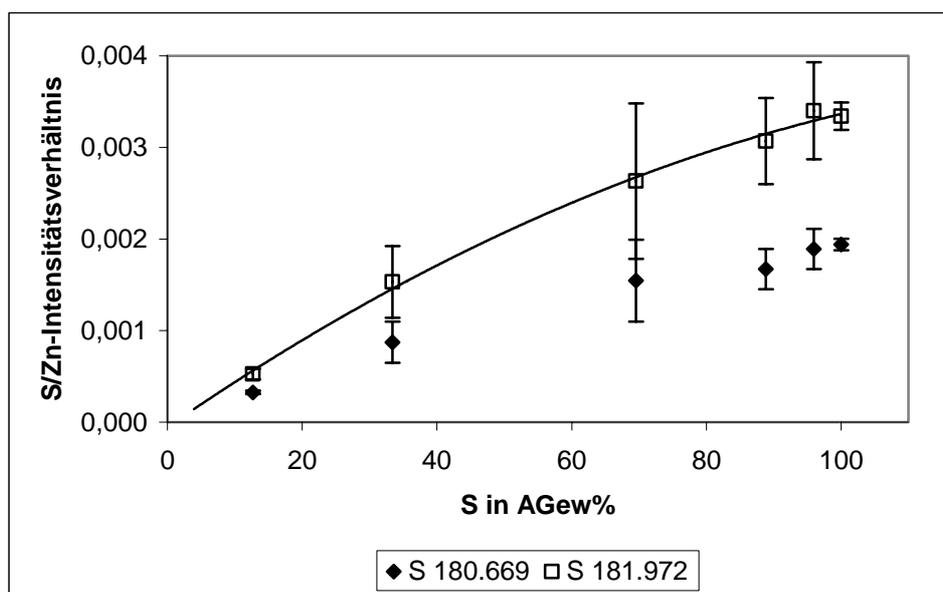


Abb. 3-30 Schwefel-Kalibration mit Bezug auf das 213 nm Zn-Signal bei der Kalibration mit LA-ICP-OES anhand der Referenzkristalle

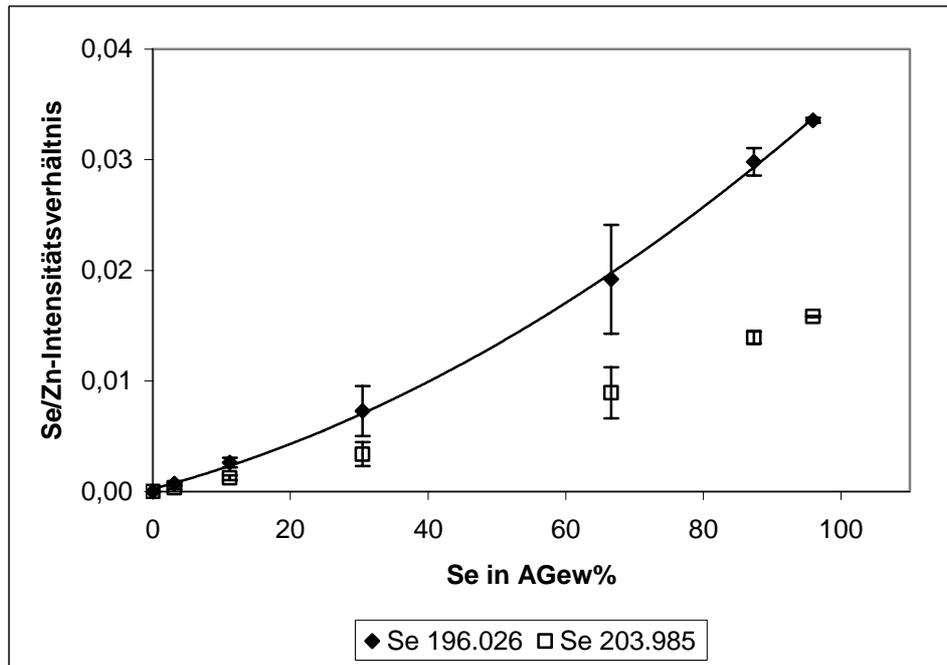


Abb. 3-31 Selen-Kalibration mit Bezug auf das 213 nm Zn-Signal bei der Kalibration mit LA-ICP-OES anhand der Referenzkristalle

Für Schwefel ergibt sich bei der Kalibration der S/Zn-Verhältnisse gegenüber der Schwefelkonzentration in Anionengewichtsprozent ein quadratischer Zusammenhang, wobei eine lineare Korrelation noch annehmbar ist (Tabelle 3-13). Die Nachweisgrenze der Schwefelbestimmung bei der Wellenlänge von 181 nm beträgt 12,3 AGew% bei Anwendung einer linearen Kalibration.

Eine lineare Korrelation im Falle des Selen ist für beide untersuchten Emissionslinien nicht möglich. Eine Abschätzung der Nachweisgrenze ist deshalb nicht durchführbar. Die optimale Regression ist eine quadratische Korrelation der Selenkonzentration mit dem Intensitätsverhältnis von Selen zu Zink (Tabelle 3-14).

Tab. 3-14 Korrelationen der Intensitätsverhältnisse von Selen zu Zink und Schwefel zu Zink mit den jeweiligen Anionengewichtsprozenten der Referenzkristalle bei fs-LA-ICP-OES-Untersuchungen

	Schwefel	Selen
Linie [nm]	181,972	196,026
Lineare Kalibration	$y = 3,2 * 10^{-5} x + 2,96 * 10^{-4}$	-
Bestimmtheitsmaß R ²	0,9851	-
Quadratische Kalibration	$y = -1,65 * 10^{-7} x^2 + 5,07 * 10^{-5} x - 5,27 * 10^{-5}$	$y = 1,92 * 10^{-6} x^2 + 1,65 * 10^{-4} x + 2,43 * 10^{-4}$
Bestimmtheitsmaß R ²	0,9959	0,9993

Für die quantitative Auswertung der Signale der vier Diffusionskristalle wurden sowohl die Schwefel- als auch die Selen-Intensitäten über die quadratischen Korrelationen ausgewertet.

Diffusionskristalle

Zunächst wurde mit Hilfe des Diffusionskristalls #1 die optimale Spotgröße für die Erfassung der Konzentrationsgradienten in der Diffusionszone ermittelt. Ein 30 µm-Krater, wie er für die Kalibration verwendet wurde, zeigt eine zu grobe Ortsauflösung für die zu untersuchenden Diffusionszonen. 8 µm-Krater führen zu einem zu geringen Schwefelsignal. Die Diffusionskristalle wurden deshalb mittels einer Linienablation mit 15 µm Spotgröße, 20 Hz und einer Vortriebsgeschwindigkeit von 1 µm/s ablatiert. Die kleinere Spotgröße hat auf das quantitative Ergebnis der Messung in sofern keinen Einfluss, da zur Auswertung Intensitätsverhältnisse verwendet wurden.

Die geringe Ablationsgeschwindigkeit von nur 1 µm/s führt dazu, dass trotz der langen Messintervalle, eine Ortsauflösung von 3,1 - 3,5 µm erreicht wird.

Abbildung 3-32 zeigt das Ergebnis der Untersuchung des Diffusionskristalls #1 mit den oben genannten Ablationsbedingungen. Da mit dieser Analysenmethode speziell der graduelle Anstieg der Schwefelkonzentration in der Diffusionszone untersucht werden kann, beginnt die Ablation nicht wie in den LA-ICP-MS-Messungen außerhalb des Kristalls, sondern innerhalb des Kristalls. Sie erfolgt von kleinen Schwefelkonzentrationen

zu höheren Schwefelgehalten. Eine Überlagerung des kontinuierlich aufgezeichneten Schwefelsignals mit Dispersionseffekten findet auf diese Weise nicht statt.

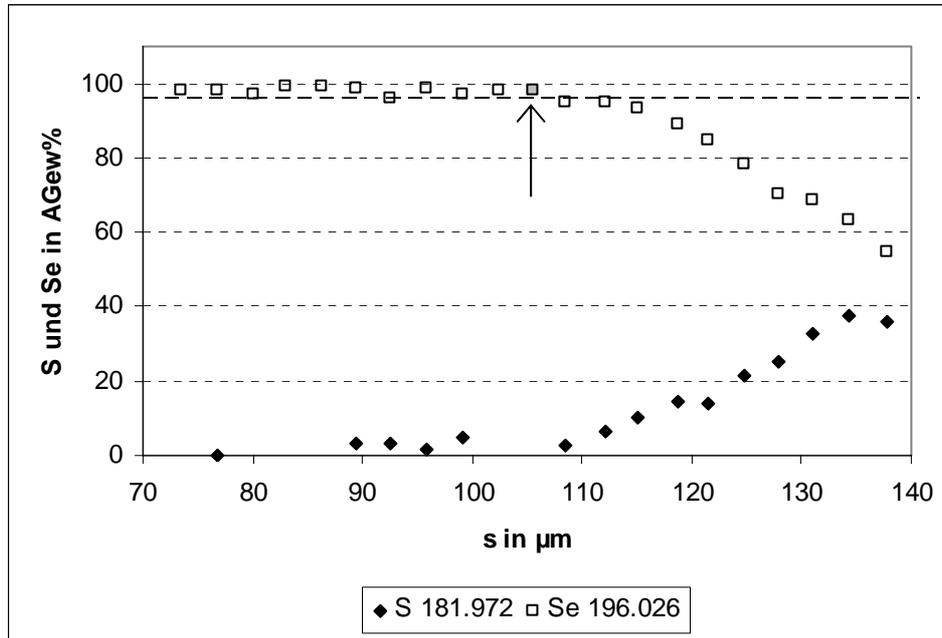


Abb. 3-32 LA-ICP-OES-Signale der Ablation in der Diffusionszone des Diffusionskristalls #1; Die gestrichelte Linie zeigt den Grenzwert der Selenkonzentration an, der nach der Markierung systematisch unterschritten wird.

Die Festlegung der Diffusionsstrecke erfolgte zum einen anhand des Anstiegs des Kupfersignals, welches das Verlassen des Kristalls anzeigt, und zum anderen durch die Absenkung der Selenkonzentration von 100 AGew% im Kristallinneren um mehr als die zweifache Standardabweichung des Mittelwertes der Selenkonzentration in der Mitte des Kristalls. In Abbildung 3-32 ist der letzte Selenwert, der dem Mittelwert der Selenkonzentration im Kristallinneren mit 95%iger Sicherheit zugeordnet werden kann, grau unterlegt und mit dem Pfeil markiert. Das heißt, alle Messwerte, die vor dieser Markierung gemessen wurden, kennzeichnen das Kristallinnere, welches von der Diffusion nicht beeinflusst wurde. Die nachfolgenden Selenwerte liegen unterhalb dieser Grenze. Die Diffusionszone hat begonnen. Das Rauschen des Schwefelsignals ist anhand der vereinzelten Messpunkte im Kristallinneren gut zu erkennen. Die Festlegung der Diffusionszonengrenze anhand des Schwefelsignals würde zu einer falschen Annahme des Startpunktes bei etwa bei 120 µm führen, da an dieser Stelle die Selenkonzentration bereits auf etwa 85 AGew% abgefallen ist. Der letzte Messpunkt, an dem noch kein Kupfersignal erscheint, liegt bei etwa 137 µm (nicht gezeigt). Dieser Ort entspricht den rechten Punkten

in Abbildung 3-32. Die Länge der Diffusionszone beträgt $32\ \mu\text{m}$. Die Ergebnisse der Untersuchungen der anderen Diffusionskristalle sind in Tabelle 3-15 zusammengefasst.

Tab. 3-15 Ergebnisse der Charakterisierung der Diffusionskristalle mittels fs-LA-ICP-OES (Linienablation, 20 Hz, $15\ \mu\text{m}$ Spot, $1\ \mu\text{m/s}$); ermittelte Diffusionsstrecken d und Konzentrationen an den Kristallkanten der Diffusionskristalle; s. I. ... stöchiometrischer Index in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$

Diffusionsdauer [h]	Diffusionskristall #	Diffusionsstrecke d [μm]	Schwefelgehalt [AGew%]	Selengehalt [AGew%]	Summe der Anionen [AGew%]	s. I. x
3	3	20	39	68	107	0,54
5	4	13	28	73	101	0,47
7	1	32	36	55	91	0,67

Für den Diffusionskristall #2 liegen keine Messergebnisse vor, die unter den oben genannten Ablationsbedingungen erhalten wurden. Deshalb kann dieser Kristall, bei dem der Schwefel in der Diffusionszone mit anderen Ablationsmustern nachgewiesen wurde, nicht in die weitere Diskussion aufgenommen werden.

Die Addition der Anionengewichtsprozente des Schwefels und des Selen führen nicht immer zu einem Wert von 100 %. Die Ursache ist sehr wahrscheinlich der Fehler der Schwefelbestimmung. Das Schwefelsignal ist um eine Größenordnung kleiner als das des Selen (vergleiche Abb. 3-28 und 3-29). Durch die Verringerung des Laserspots von $30\ \mu\text{m}$ auf $15\ \mu\text{m}$ beim Wechsel von der Kalibration anhand der Referenzkristalle zur Untersuchung der Diffusionskristalle wurde das Schwefelsignal nochmals verkleinert. Dadurch verschlechtert sich das Signal zu Untergrund-Verhältnis und der Fehler der Konzentrationsbestimmung vergrößerte sich. Eine zweite Fehlerquelle könnten Dispersionseffekte bei der Selenbestimmung sein. Diese entstehen durch eine Überlagerung des Signals des örtlich tatsächlich vorhandenen Selen mit vorher ablatierten hohen Selenkonzentrationen, was zu erhöhten Konzentrationswerten des Selen führt.

3.4.4. Zusammenfassung und Vergleich der Ergebnisse aller verwendeten Techniken

Die idealen Voraussetzungen für die Bestimmung eines Konzentrationsgradienten in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristallen bestehen aus einer hohen Ortsauflösung der verwendeten Technik sowie dem Vermögen alle Kristallkomponenten messen zu können. Tabelle 3-16 gibt einen Überblick, in wieweit die verwendeten Techniken diese Voraussetzungen erfüllen.

Tab. 3-16 Leistungsmerkmale der verwendeten Techniken

Technik	Modus	S-Bestimmung	Se-Bestimmung	Ortsauflösung
μ -RFA	matrix-angepasste Kalibration	möglich	möglich	ca. 50 μm
REM-EDX	Linien-Scan	möglich	möglich	2-5 μm
LA-ICP-MS	Linie aus Einzelpunkten (line of spots)	nicht möglich	möglich	20 μm
LA-ICP-MS	Linienablation	nicht möglich	möglich	5-15 μm
fs-LA-ICP-OES	Linienablation	möglich	möglich	3 μm

Die beste Ortsauflösung bietet die REM-EDX-Analyse. Mit dieser Analysenmethode sind strukturelle Unterschiede bis in den nm-Bereich charakterisierbar. Für die in dieser Arbeit gemessenen Linienscans wurde die in Tabelle 3-16 erwähnte Ortsauflösung verwendet. Für die Messtechniken mit Laserablation wurden für Linienablationen höhere Ortsauflösungen erreicht als mit Punktrastern. Dies gilt sowohl für fs-LA-ICP-OES- als auch für LA-ICP-MS-Untersuchungen. Im Falle der LA-ICP-MS mit den Linien aus Einzelspots wurde jedoch eine niedrigere Nachweisgrenze für Selen erreicht, welche eine genauere quantitative Beschreibung der Diffusionszonen erlaubt.

Der Vorteil von μ -RFA, REM-EDX und der fs-LA-ICP-OES besteht in der Fähigkeit, den Schwefel in den $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristallen qualitativ und quantitativ zu erfassen. Dies ist bei den LA-ICP-MS-Untersuchungen mit dem verwendeten Quadrupol-Gerät nicht möglich. Somit konnten mit dieser Analysetechnik nicht alle Kristallkomponenten erfasst werden.

Entsprechend dieser Leistungsmerkmale wurden die in Abbildung 3-33 und 3-34 gezeigten Untersuchungsergebnisse für die vier Diffusionskristalle erhalten. In Abbildung 3-33 ist die Länge der Diffusionszone gegenüber der Diffusionszeit für die verwendeten Techniken aufgetragen.

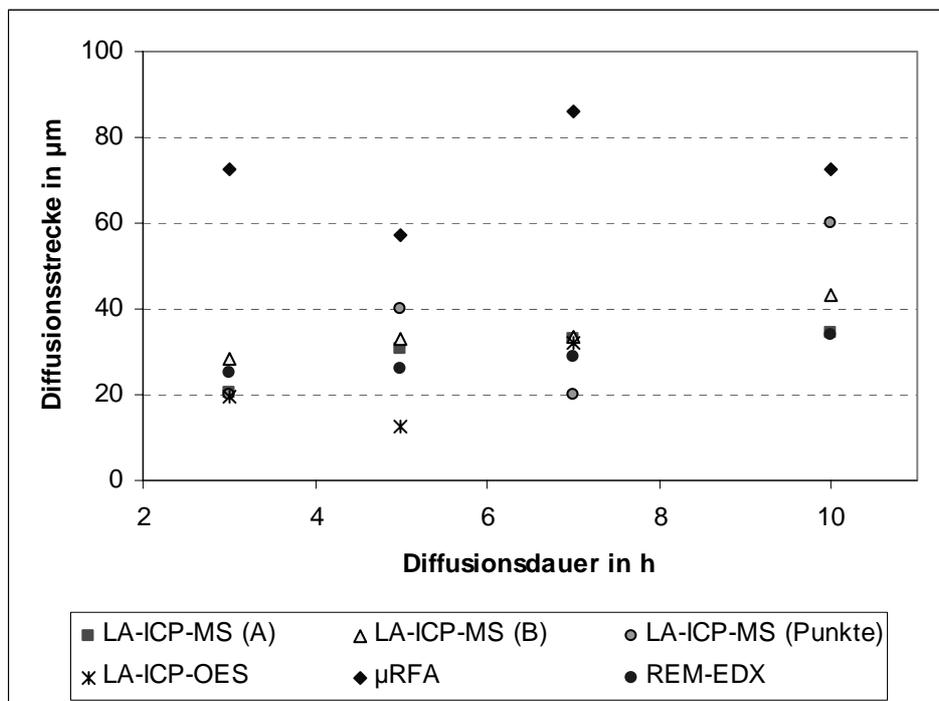


Abb. 3-33 Mit den verwendeten Techniken ermittelte Diffusionsstrecken in den vier untersuchten Diffusionskristallen

Mit μ -RFA wurden die längsten Diffusionsstrecken aufgrund der schlechten Ortsauflösung von 50 μm ermittelt. Auch die Ermittlung der Diffusionsstrecke mit LA-ICP-MS über eine Linie aus Einzelspots lieferte eher grobe Angaben über die Länge der Diffusionsstrecke. Eine Ortsauflösung von 20 μm mit diesem Ablationsmuster ist noch zu ungenau, um die Diffusionsstrecke zu beschreiben. Höhere Ortsauflösungen werden mit Linienscans erreicht. Die Diffusionsstrecken der Linien „A“, die mit LA-ICP-MS gemessen wurden, sind kleiner als die Diffusionsstrecken der Linien „B“, da letztere an schwefelreicheren Stellen der Diffusionskristalle ablatiert wurden. Die Linienablationen, welche mit LA-ICP-MS und LA-ICP-OES erhalten wurden, zeigen bei den Diffusionskristallen, die 3 bzw. 7 h der Schwefelatmosphäre ausgesetzt waren, ähnliche Diffusionsstrecken. Beim 5 h-Experiment wird mit LA-ICP-OES eine geringere Diffusionsstrecke ermittelt, da die Ablation an einer Kristallkante mit geringer Schwefelsubstitution stattfand.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Linienablationen aufgrund der besseren Ortsauflösung die Diffusionsstrecken besser wieder geben, unabhängig welche Detektion verwendet wird (OES oder MS). Diese Diffusionsstrecken sind mit denen, die mit der Standard-Analysenmethode (REM-EDX) ermittelt wurden, vergleichbar. Eine Abhängigkeit der Diffusionsstrecke von der Diffusionszeit ist im untersuchten Zeitrahmen nicht festzustellen. Längere Diffusionszeiten sollten zu größeren Diffusionsstrecken führen, zumal wie in Kapitel 3.3. beschrieben die vollständige Substitution des Selens an den Kristallkanten auch bei 10 Stunden Diffusionszeit nicht vorhanden ist.

Die in dieser Arbeit ermittelten Diffusionsstrecken von durchschnittlich $40\ \mu\text{m}$ sind teilweise um den Faktor 5 kleiner als die Diffusionsstrecken, die von TOSCH [14] in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Diffusionskristallen bestimmt wurden. An dieser Stelle ist der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der ZnSe-Kristalle deutlich zu erkennen. In ZnSe-Kristallen mit unregelmäßiger Oberfläche [14] erfolgt die Schwefeldiffusion stärker als in ZnSe-Kristallen mit glatten Oberflächen, wie es für die in dieser Arbeit untersuchten Kristalle der Fall ist. Die Substitution des Selens durch den Schwefel schreitet langsamer fort als in Kristallen, die Störstellen aufweisen, an denen der Schwefel schneller und tiefer in den Kristall eindringen kann.

Die mit μ -RFA, REM-EDX, LA-ICP-QMS und LA-ICP-OES ermittelten Selenkonzentrationen an den Kanten der vier Diffusionskristalle sind in Abbildung 3-34 zusammengefasst.

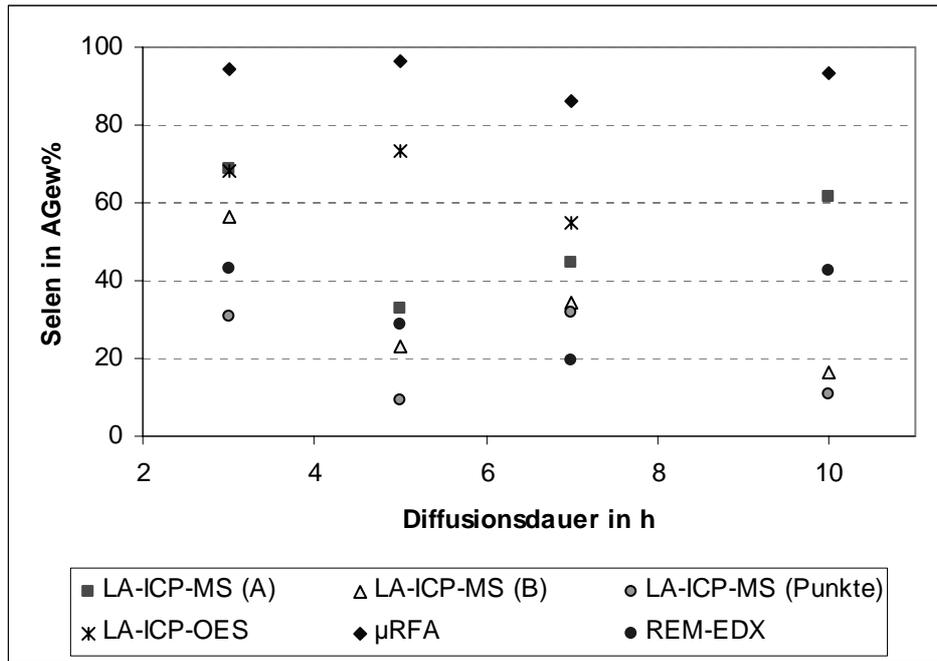


Abb. 3-34 Mit den verwendeten Techniken ermittelte Selenkonzentrationen an den Kristallkanten der vier untersuchten Diffusionskristalle

Die mit μ -RFA ermittelten Selenkonzentrationen deuten auf eine geringe Schwefelsubstitution. Aufgrund der Spotgröße von $50\ \mu\text{m}$, die teilweise größer als die Diffusionszone ist, wird das Signal aus einem größeren Probenvolumen gemittelt und kleinere Schwefelkonzentrationen erhalten. Durch die Normierung der einprogrammierten Elemente zu 100 % werden dadurch auch größere Selenkonzentrationen errechnet.

Die Selenkonzentrationen, die mit LA-ICP-OES ermittelt werden, sind gleich groß oder größer als die mit LA-ICP-QMS erhaltenen Selenkonzentrationen. Durch die Verkleinerung der Spotgröße von $30\ \mu\text{m}$ während der Kalibration, anhand der auch die Nachweisgrenze für Schwefel abgeschätzt wurde, zu $15\ \mu\text{m}$ Spots bei der Untersuchung der Diffusionskristalle wird auch das Signal-Rausch-Verhältnis schlechter. Dies führt zu Erhöhungen der Nachweisgrenzen für Selen und Schwefel, sodass geringe Konzentrationen nicht mehr erfasst werden können. Die Abweichung von 40 AGew% zwischen den Ergebnissen von LA-ICP-OES und -MS des 5 h-Diffusionskristalls ist nicht ausschließlich auf einen Unterschied in den Empfindlichkeiten beider Messmethoden zurückzuführen, da auch innerhalb der LA-ICP-QMS-Messungen Unterschiede von 40 AGew% beispielsweise beim 10 h-Diffusionskristall ermittelt wurden. Wie bereits erwähnt, wurde bei der LA-ICP-OES des 5 h-Diffusionskristalls ein Bereich mit geringer Schwefelsubstitution untersucht, an dem folglich auch hohe Selenkonzentrationen

vorhanden sind. Die mit LA-ICP-QMS ermittelten Selenkonzentrationen sind kleiner als alle anderen ermittelten Selenkonzentrationen, ohne dabei die für die verwendete Spotgröße gültige Nachweisgrenze zu unterschreiten. Über das Ablationsmuster der Punkte sind noch sehr geringe Selenkonzentrationen bis 4 Anionengewichtsprozent nachweisbar. Der Vergleich der Ergebnisse von REM-EDX mit denen der LA-ICP-QMS zeigt im Rahmen der Standardabweichung der REM-EDX-Messungen (Kapitel 3.4.2.) eine Übereinstimmung.

Zusammenfassung

Aufgrund der Ortsauflösung eignet sich die μ -RFA nicht für die Untersuchung der Diffusionskristalle.

Die Diffusionsstrecke lässt sich mit einem Laser am besten über Linienablationen charakterisieren, wobei die Detektionsmethode indifferent ist. LA-ICP-MS- und LA-ICP-OES-Linienablationen liefern vergleichbare Ergebnisse in Bezug auf die ermittelten Diffusionsstrecken.

Die Zusammensetzung der Diffusionskristalle sollte durch gleichzeitige Bestimmung der Kristallkomponenten erfolgen. Die Quantifizierung der Elemente sollte dabei unabhängig voneinander erfolgen. Im Falle der LA-ICP-QMS war dies mit dem verwendeten Gerät nicht möglich. Die Stöchiometrie der Diffusionskristalle an der Kristallkante kann mit dieser Meßmethode nur über den Selengehalt bestimmt werden. Die LA-ICP-MS besitzt gegenüber den anderen verwendeten Techniken jedoch den Vorteil sehr geringer Nachweisgrenzen für Selen. Für die Beschreibung der Zusammensetzung der Kristallkanten über den Schwefelgehalt bzw. über beide Anionen eignet sich die fs-LA-ICP-OES am besten.

Für eine exakte Charakterisierung der Diffusionskristalle sind mehrere Ablationen nötig. Bisher wurden nur ein oder zwei Linien ablatiert, da die Vergleichbarkeit der Techniken anhand der gleichen Probenoberfläche gewährleistet sein sollte.

Im Vergleich zur Standard-Analysenmethode, der Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX), haben die Laserablationstechniken den Nachteil der nicht-zerstörungsfreien Analyse. Die Laserablationstechniken besitzen jedoch den Vorteil, über eine externe Kalibration die Anionen separat zu erfassen. Eine Normierung der untersuchten Elemente auf 100 %, wie es für die Auswertung der REM-EDX-Ergebnisse mit der Fundamentalparameter-Methode notwendig ist, entfällt. Die

Ortsauflösung bei der Verwendung von Linienablationen ist vergleichbar mit der bei REM-EDX-Untersuchungen erreichbaren. Ein weiterer Vorteil der Laserablationsmethoden gegenüber REM-EDX liegt in den Randbedingungen, die für eine Analyse erforderlich sind. Die zu untersuchenden Proben müssen weder elektrisch leitend sein, noch wird bei Laserablationsmethoden ein Hochvakuum in der Probenkammer benötigt.

Die LA-ICP-MS bietet sich als Alternative zu REM-EDX für die Untersuchung der Diffusionszone in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristallen aufgrund der niedrigen Nachweisgrenzen für Selen und der vergleichbaren Ortsauflösung an.

4. Seltenerd-Elemente in mineralischem Knochengewebe

Ein ständig wiederkehrendes Thema ist die Erforschung neuer Implantatmaterialien. Die aktuelle Forschung richtet sich auf biologisch abbaubare Implantate. Polymerbasierte, biologisch abbaubare Implantate werden für die kontrollierte Medikamentenfreigabe im Körper eingesetzt. Metallische, biologisch abbaubare Implantate fungieren als vorübergehende Stütze bei Heilungsprozessen in Blutgefäßen als so genannte Stents oder in gebrochenen Knochen als Nagel.

Bei letzterer Anwendung sind vor allem Magnesiumlegierungen als Implantatmaterial in das Interesse der Forschung gerückt (Kapitel 2.2.). Das Abbauverhalten dieser Legierungen *in vivo* und *in vitro* haben zu unterschiedlichen Ansätzen für eine Optimierung der Materialeigenschaften der Magnesiumlegierung geführt. In dieser Arbeit wurden Magnesiumlegierungen untersucht, denen u. a. Seltenerd-Elemente zugesetzt wurden, um den Korrosionsprozess der Magnesiumlegierung zu verlangsamen.

Die Freisetzung und mögliche Depotbildung der Seltenerd-Elemente in biologischen Geweben, wie z. B. den heilenden Knochen, Blut oder Nieren, ist eine der derzeit untersuchten Fragestellungen bei der Aufklärung der *in vivo* Abbaumechanismen der Magnesiumlegierungen. Um eine Abschätzung der Folgeerscheinungen in den biologischen Geweben treffen zu können, ist der Einfluss der Legierungsbestandteile auf die Knochenneubildung oder das Auftreten kanzerogener Reaktionen von Interesse. Entscheidend für derartige Nebenreaktionen ist die Konzentration der Legierungsbestandteile in den Geweben, da Heilungs- oder Inhibitionswirkungen konzentrationsabhängig sind.

Anhand von Knochenschnitten einer *in vivo*-Studie zu biologisch abbaubaren, Seltenerd-Elemente enthaltenden Magnesiumlegierungen wurden in dieser Arbeit die Konzentration der Seltenerd-Elemente im Knochengewebe, welches direkt an das Implantat grenzt, mittels LA-ICP-MS bestimmt.

Für die quantitativen Untersuchungen wurden Kalibrationsstandards aus Hydroxylapatit hergestellt, denen Seltenerd-Elemente in verschiedenen Konzentrationen im ppm-Bereich zugemischt wurden. Obwohl in diesem Fall einer einheitlichen Probenmatrix Stoffe mit einem bestimmten Gehalt zugefügt wurden, kann nicht von einem Referenzmaterial gesprochen werden, da diese Gehalte zwar überprüft, aber nicht garantiert werden können.

Die Frage, ob sich diese Pulverstandards aus gepresstem Hydroxylapatit oder zertifizierte Glas-Referenzmaterialien (NIST 612) für die quantitative Untersuchung von kompaktem, mineralischem Knochen besser eignen, soll unter anderem in dieser Arbeit überprüft werden. Außerdem wird der Einfluss von organischen Probestandteilen auf das quantitative Ergebnis untersucht. Abschließend werden die ersten Ergebnisse der Realproben aus der *in vivo*-Studie vorgestellt.

4.1. Präparation der biologischen Proben

In der *in vivo*-Studie wurden weibliche Kaninchen (*Oryctolagus cuniculus*) der Rasse Weiße Neuseeländer als Versuchstiere verwendet. Ihnen wurden Stifte der Magnesiumlegierung in die Oberschenkelknochen implantiert. Die Magnesiumlegierung bestand nominal aus 90 Gew% Magnesium, 4 Gew% Lithium (L), 4 Gew% Aluminium (A) und 2 Gew% Seltenerd-Elementen (E), wobei aufgrund der eingesetzten Ausgangsmaterialien hauptsächlich Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Gadolinium enthalten waren. Die Bezeichnung dieser Legierung lautet deshalb LAE 442. Sie wurde mit dem Stranggussverfahren hergestellt.

Die Versuchstiere wurden unter einheitlichen Bedingungen (Unterbringung, Futter) gemäß § 7 und 8 des bundesdeutschen Tierschutzgesetzes für unterschiedliche Zeiträume gehalten. Nach 2, 4, 6, 12 und 24 Wochen wurden gleichgroße Gruppen an Tieren getötet. Die Knochen wurden in Technovit® 7200 und in Technovit® 9100 eingebettet. Mit der Säge-Trenn-Dünnschlifftechnik nach DONATH [165] wurden nach dem Aushärten 50 µm starke Schnitte angefertigt, die auf Polymerobjektträgern fixiert wurden.

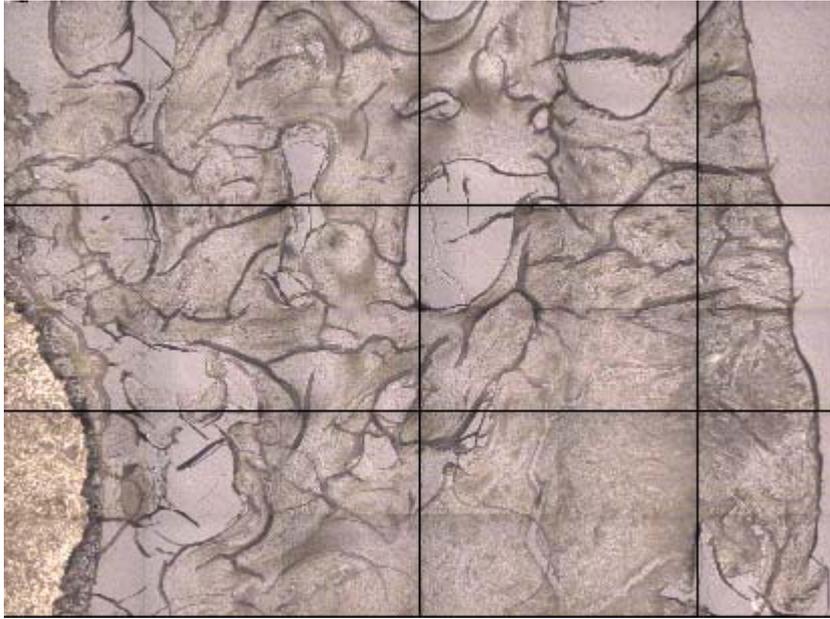


Abb. 4-1 Ausschnitt eines Knochenschnittes (3,50 x 2,63 mm) mit einem teilweise korrodierten Implantat nach 6-wöchiger Implantationsdauer; Das schwarze Raster ist auf eine fehlerhafte Bildzusammensetzung durch die Laser-Software zurückzuführen.

In Abbildung 4-1 ist ein Knochenschnitt zu sehen, der eine 6 Wochen implantierte Magnesiumlegierung zeigt. In der linken unteren Bildhälfte ist das Implantat zu erkennen. Um dieses Implantat hat sich eine ausgeprägte Korrosionsschicht gebildet. Das restliche Bild zeigt die Knochenstruktur. Dunkle Strukturen stellen die mineralische Phase des Knochens dar. Die hellen Bildstellen bestehen aus dem Polymer der Einbettungsmasse. Vor der Einbettung befand sich an diesen Stellen das Knochenmark, welches durch die Einbettungsprozedur teilweise heraus gewaschen wurde oder durch Wasserentzug und Polymerisation schrumpfte. Am rechten Bildrand ist deutlich der äußere Rand des Knochens zu erkennen.

Für den quantitativen Nachweis der Seltenerd-Elemente, die durch den biologischen Abbau des Implantates in den Knochen gelangten, war es notwendig, den an das Implantat grenzenden, mineralischen Knochen zu untersuchen. Abbildung 4-1 zeigt anschaulich, dass dies nicht überall möglich ist, da die mineralische Phase des Knochens das Implantat nicht vollständig umschließt. Für quantitative Aussagen über die vorliegenden Konzentrationen an Seltenen Erden in Implantatnähe ist eine gezielte Auswahl der Untersuchungsstelle daher nicht leicht realisierbar. Gleichzeitig sollte in jedem Knochenschnitt auch mineralischer Knochen in größerer Entfernung zum Implantat analysiert werden, um die individuellen Untergrundkonzentrationen in diesem Gewebe zu bestimmen. Die graduellen

Konzentrationsabnahmen von Knochengewebe in Implantatnähe zu unbeeinflusstem Knochen geben anschließend Aufschluss über Diffusionsstrecken und möglichen Elementanreicherungen im neu gebildeten Knochen sowie über Abbauraten für verschiedene Implantatmaterialien. Mit Hilfe dieser Informationen können weiterführende Optimierungen des Implantatmaterials bezüglich der Zusammensetzung der Legierungen durchgeführt und Schlussfolgerungen für medizinische Anwendungen gezogen werden.

4.2. Herstellung und Charakterisierung von Hydroxylapatit-Standards für LA-ICP-MS-Untersuchungen

Die Struktur des Knochens ist bezüglich organischer und anorganischer Bestandteile sehr inhomogen. Organische Verbindungen aus dem Knochenmark und aus der nach der Präparation ebenfalls vorhandenen Einbettungsmasse sind von der schwammartigen, mineralischen Phase des Knochens umschlossen. Um quantitative Analysen derartiger Proben mit LA-ICP-MS durchführen zu können, wurde davon ausgegangen, dass eine matrix-angepasste Kalibration besser geeignet sein sollte, als die oft in der Literatur beschriebene nicht-matrix-angepasste Kalibration mittels zertifizierter Glas-Referenzmaterialien.

Da für die Vielzahl der mittels Laserablation untersuchbaren Matrices nur wenige Referenzstandards vorhanden sind, müssen diese für viele neue Anwendungen erst hergestellt werden. Die Herstellung von Referenzstandards für LA-ICP-MS- oder LA-ICP-OES-Untersuchungen durch Beimischung von Spurenelementen in eine Matrix kann unter Verwendung verschiedener Verfahren geschehen (Kapitel 2.3.4.). Die Vorteile selbst hergestellter matrix-angepasster Referenzstandards liegen in der freien Auswahl der zusätzlichen Elemente, in der Anpassung der Konzentrationsbereiche für die einzelnen Elemente sowie in der Möglichkeit, mehrere Kalibrationsstandards herzustellen.

Tabelle 4-1 gibt einen Überblick über bisherige Präparationsstrategien für pulverförmige Proben verschiedenster Matrices für quantitative LA-ICP-MS- oder -OES-Untersuchungen. Diese Verfahren wurden entwickelt, um einen ähnlichen Ablationsprozess zwischen Standard und Probe zu erhalten. Meist erfolgte der Zusatz der zu untersuchenden Elemente über die Suspension einer Multi-Element-Lösung mit der pulverförmigen Matrix. Die getrockneten Mischungen wurden für die LA-ICP-MS-Analyse sowohl mit als auch ohne

Zusatz eines Bindermittels zu Tabletten gepresst, da die Schockwelle des Ablationsplasmas bei losen Pulvern zu einem nicht reproduzierbaren Probenabtrag führen würde.

Tab. 4-1 Ausgewählte Matrices von Pulver-Referenzstandards für LA-ICP-MS-Untersuchungen

Matrix des Standards	Zusatz von	Untersuchte Realproben	Literatur
Zertifizierte Bodenproben-Standards (IAEA Soil 7, CBS-1)	Multi-Element-Lösung; Polyethylen als Binder	-	Günther / 1997 [137]
Referenzmaterialien (u. a. VS 5373-90, VS 5374-90)	-	Mangankrusten	Hoffmann / 1997 [166]
Zertifizierte Bodenproben-Standards (u. a. NIST SRM 2704, 2709, 2710, 2711)	Ag als IS; Multi-Element-Lösung; kein Binder	Bodenproben	Baker / 1999 [167]
SiC-Pulver	Multi-Element-Lösung; Kohlenstoff als Binder im Verhältnis 3:1	SiC-Kristalle	Hoffmann / 1999 [168]
SiO ₂ und CaCO ₃	Mg, Al, und Fe in verschiedenen chemischen Formen; kein Binderzusatz	-	Motelica-Heino / 1999 [145]
Kupferpulver	Multi-Element-Lösung; kein Binder	Reinstkupfer	Pattberg / 1999 [169]
CaCO ₃	Multi-Element-Lösung; kein Binder	Muschelschalen	Bellotto / 2000 [170]
CaCO ₃	Multi-Element-Lösung; In als IS; Polyvinylalkohol als Binder	-	Craig / 2000 [171]
CaSO ₄	Multi-Element-Lösung; kein Binder	Menschliche Zähne	Hoffmann / 2000 [172]
Zertifizierte Bodenproben-Standards (u. a. BOA-1, GBW07404, GBW07105)	Rh als IS; Polymethylmethacrylat als Binder	SiC und Silikate	Klemm / 2001 [52]

Matrix des Standards	Zusatz von	Untersuchte Realproben	Literatur
Graphit Referenzmaterial (SGL Carbon)	Multi-Element-Lösung; kein Binder	Graphit	Pickhardt / 2001 [173]
Referenzmaterialien (u. a. BCR 60, SRM 1567a, CRM 320)	Isotopenspikes; Polyvinylalkohol-Pulver als 2. Stabilisierungsschicht auf Probenrückseite	Diverse Referenzmaterialien [174] / Erdalkali-fluoride [175]	Tibi / 2003 [174, 175]

Für die Untersuchung von Knochengewebe gibt es verschiedene Optionen bei der Wahl der Matrix für Kalibrationsstandards. Kommerziell erhältliche Referenzmaterialien, wie NIST SRM 1486 (Knochenmehl) oder NIST SRM 1400 (Knochenasche), enthalten zertifizierte Konzentrationen für verschiedenste Elemente. Es sind jedoch keine Seltenerd-Elemente enthalten, die für die Untersuchungen in dieser Arbeit von Bedeutung waren. Da diese Standards in Pulverform vorliegen, können die Seltenerd-Elemente zugemischt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Hydroxylapatit in entsprechender Reinheit mit den zu analysierenden Elementen zu mischen. Auch hier liegt ein Pulver vor, dem die gewünschten Elemente zugesetzt werden können. Falls in den zertifizierten Referenzmaterialien noch organische Bestandteile enthalten sind, so kann man jedoch nicht davon ausgehen, dass sich diese mit den Realproben vergleichen lassen. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit der Grundstoff des mineralischen Knochens, Hydroxylapatit, verwendet, dem gezielt verschiedene Elemente und organische Zusätze beigemischt wurden. Anschließend wurde das Pulver mittels einer Presse in eine Tablettenform überführt.

4.2.1. Herstellung und Charakterisierung des Hydroxylapatits

Präparation des Hydroxylapatits

Die Herstellung von Referenzstandards für die Spurenanalyse erfordert Ausgangsmaterialien in entsprechender Reinheit, denen anschließend definierte Zusätze an ausgewählten Elementen und organischen Bestandteilen beigelegt werden können. Der Kalibrationsbereich für die quantitativen Untersuchungen der Realproben lag im unteren ppm-Bereich. Die Ausgangsmaterialien sollten daher die zu untersuchenden Elemente nicht oder nur in Konzentrationen enthalten, die kleiner als die jeweiligen Nachweisgrenzen in der verwendeten Analysetechnik sind. Für die Herstellung von hochreinem Hydroxylapatit wurde $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck; p. a.) und $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Fluka; p. a.) verwendet. Die Fällung erfolgte aus den wässrigen Lösungen nach Gleichung 13.



Durch das Auflösen des Natriumphosphates in Wasser wird ein Phosphat/Hydrogenphosphat-Puffer gebildet, sodass der pH-Wert der Hydroxylapatit-Suspension alkalisch bleibt. Das primäre Fällungsprodukt ist amorphes Calciumphosphat $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, welches kinetisch bevorzugt gebildet wird. Durch Rekristallisation entsteht Hydroxylapatit, dessen Kristallinität durch Trocknen bei 900°C im Muffelofen über Nacht erhöht wird. Gutes Waschen des Hydroxylapatit-Niederschlags verringert Verunreinigungen durch NaCl, die die Langzeitqualität der Standards negativ beeinflussen. Die Fällungsgeschwindigkeit spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle für die Reinheit des entstehenden Hydroxylapatits. DARAOU [176] konnte zeigen, dass die langsame tropfenweise Zugabe der Calciumchloridlösung zur auf 50°C erwärmten Natriumphosphatlösung die beste Variante für die Herstellung des Hydroxylapatits ist. Abbildung 4-2 zeigt das Röntgendiffraktogramm des auf diese Weise hergestellten Hydroxylapatits.

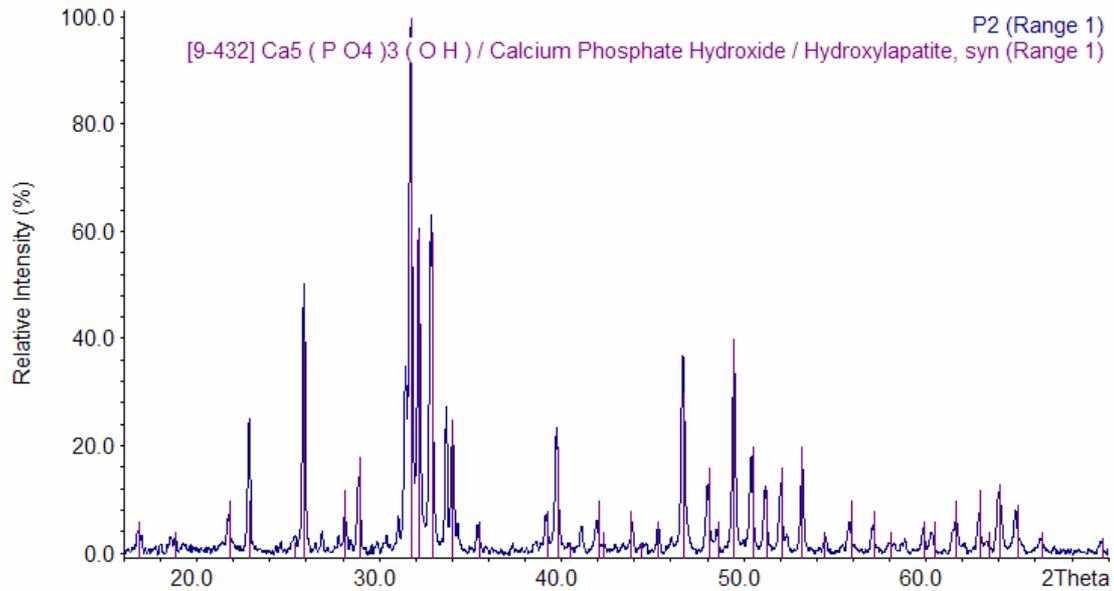


Abb. 4-2 Röntgendiffraktogramm des langsam gefällten Hydroxylapatits [176]

Es sind keine Reflexe von mitgefälltem NaCl oder anderen Calciumphosphaten zu erkennen.

DARAOUI [176] konnte außerdem zeigen, dass der Zeitpunkt der Zugabe von Seltenerd-Elementen (SEE) zum Hydroxylapatit eine Rolle spielt. Bei der Zugabe der Seltenerd-Elemente während der langsamen Fällung konnte gezeigt werden, dass einige SEE (La, Nd) in das Hydroxylapatitgitter eingebaut werden. Eine homogene Verteilung bei einer vergleichbaren Empfindlichkeit wird jedoch nur dann erreicht, wenn die SEE erst nach der Fällung zugegeben werden. Die SEE werden wahrscheinlich auch oberflächlich in Poren an das Hydroxylapatit angelagert [176]. Das heißt gleichzeitig, dass die aufwendige Herstellung des Hydroxylapatits entfallen kann, wenn es in entsprechender Reinheit erhältlich ist. Für kommerziell erhältliches Hydroxylapatit (Fluka, p. a.) wurde das folgende Röntgendiffraktogramm (Abb. 4-3) erhalten.

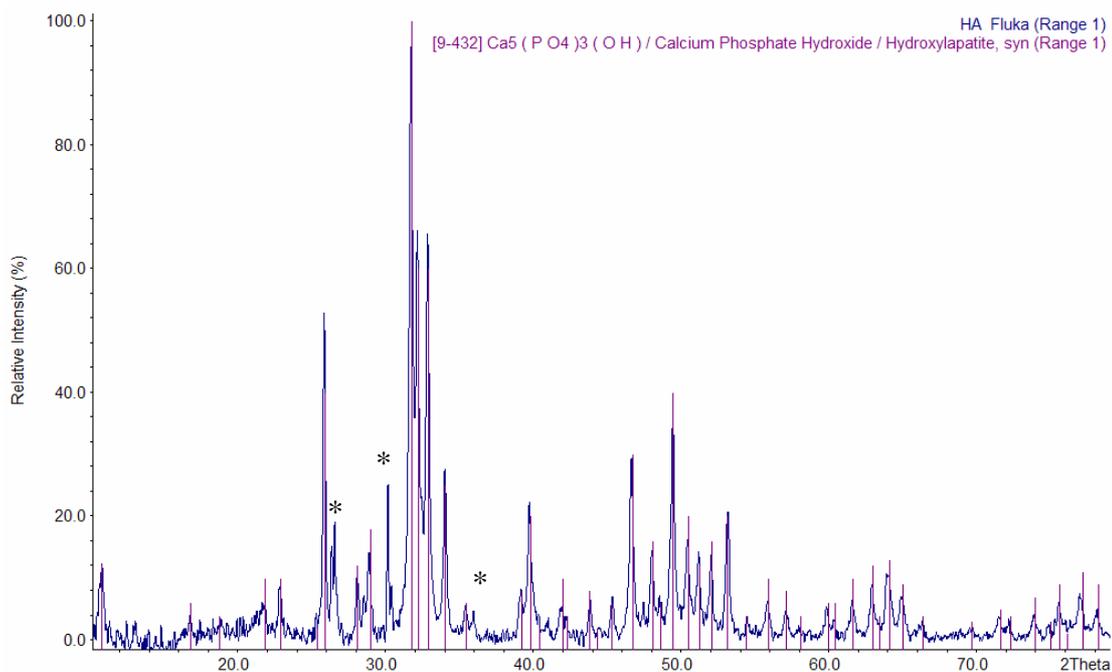


Abb. 4-3 Röntgendiffraktogramm eines kommerziell erhältlichen Hydroxylapatits

Das Röntgendiffraktogramm der Abbildung 4-3 zeigt, dass das kommerzielle Hydroxylapatit nicht 100 % rein ist. Dies ist an den markierten Reflexen (*) erkennbar, die dem Hydroxylapatit nicht zugeordnet werden konnten. Es handelt sich dabei um Monetit (Calciumhydrogenphosphat Anhydrid, CaHPO_4), das während der Präparation von hochreinem Hydroxylapatit durch starkes Erhitzen ebenfalls entstehen kann. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten nasschemischen Untersuchungen mittels ICP-MS haben außerdem gezeigt, dass die als Verunreinigungen im Hydroxylapatit enthaltenen SEE-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze liegen, sodass dieses Material als Ausgangsmaterial für die Referenzstandards eingesetzt werden konnte.

Ein weiterer Aspekt bei der Herstellung der Kalibrationsstandards ist die verwendete Korngröße des Matrixmaterials. BAKER et al. [167] konnten zeigen, dass Tabletten, die aus Partikeln $< 35 \mu\text{m}$ zusammengesetzt sind, zu deutlich höheren LA-ICP-MS-Signalen für die zugemischten Elemente führten. TIBI et al. [175] verwendeten nur Pulver mit einer Korngröße von 30 - 60 μm . KLEMM et. al. [52] zeigten, dass Partikel mit einem Durchmesser von 63 μm für die Herstellung von Kalibrationsstandards durchaus noch geeignet sind. Die verwendete räumliche Auflösung lag in diesen drei Arbeiten oberhalb der größten Korngröße. Ist die Korngröße größer oder gleich dem Laserspotdurchmesser, so werden Inhomogenitäten bezüglich der Spurenelementverteilung besser erfasst. Dies gilt vor allem für oberflächlich an die Partikel gebundene Spurenelemente. Ist die Korngröße

kleiner als der verwendete Laserspot, so erfolgt eine integrative Ablation über mehrere Partikel. Das führt zu einem geringeren Signalrauschen.

Die Korngrößenverteilung des in dieser Arbeit eingesetzten kommerziellen Hydroxylapatits wurde mit Hilfe einer Sieb- und Mahlapparatur ermittelt und ist in Abbildung 4-4 dargestellt.

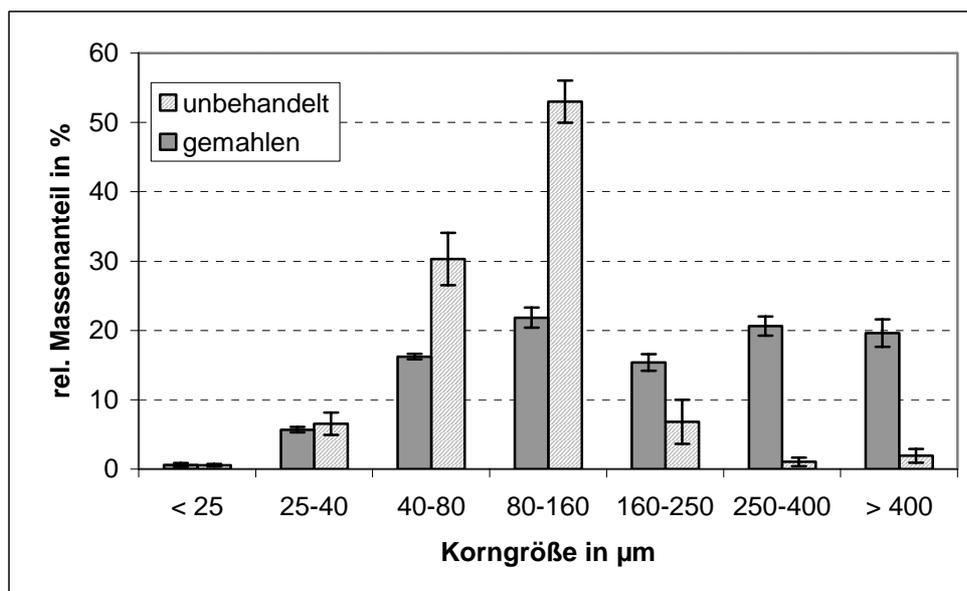


Abb. 4-4 Korngrößenverteilung von unbehandeltem und gemahlenem kommerziellen Hydroxylapatit; Das Mahlen erfolgte mit der im Anhang beschriebenen Apparatur für 2 Minuten mit einer Amplitude von 1,5 mm.

Die Hälfte aller Partikel wies einen Durchmesser von 80 - 160 μm auf. Für die Herstellung der Kalibrationsstandards war deshalb nur ein sehr geringer Teil des Hydroxylapatitpulvers verwendbar, wenn Partikel mit einer Korngröße < 80 μm verwendet werden sollen. Das Mahlen des Ausgangspulvers verschob die Korngrößenverteilung nicht zu kleineren Partikeln, da die Mahlkugel das Pulvers verfestigte. Deshalb erwies sich die Abtrennung der Kornfraktion < 80 μm als sehr zeitaufwendig, da für die Herstellung mehrerer Kalibrationsstandards einige Gramm des Hydroxylapatits benötigt wurden. Für die Abtrennung der Korngrößenfraktion < 40 μm gilt dies in noch stärkerem Maße, sodass letztendlich Hydroxylapatitpulver mit Partikeldurchmessern < 80 μm für die Herstellung der Kalibrationsstandards verwendet wurde.

4.2.2. Präparation der Hydroxylapatit-Referenzstandards

Für jeden Referenzstandard wurde circa 1 g Hydroxylapatit mit einer Korngrößenfraktion $< 80 \mu\text{m}$ eingesetzt. Dieses Pulver wurde mit einer entsprechenden Menge an Multi-Element-Lösung mit Seltenerd-Elementen (High Purity Standards; SM-134-049; 1000 ppm) und der entsprechenden Menge an aufgelöstem Bindemittel versetzt. Die Suspension wurde bei 60°C vorsichtig mit gelegentlichem Umschwenken getrocknet. Anschließend wurde das Pulver mit einem Achatmörser und -stößel zerkleinert. Nach nochmaligem Sieben wurden 0,5 g der Korngrößenfraktion $< 80 \mu\text{m}$ mit einer IR-Pressen (4 t, 30 s) zu einer Tablette verpresst. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Dichte der Tabletten durch Ausmessen des Volumens der Tabletten mit einem Messschieber und Wägung.

Der Zusatz eines Binders wurde bei der Herstellung der Referenzstandards bevorzugt, da dieser zwei Funktionen erfüllt. Einerseits wurde dadurch die Stabilität der Pulvertablette erhöht. Andererseits konnte über diesen Füllstoff ein organischer Anteil in der Matrix simuliert werden. Als Bindemittel dienten in einer ersten Untersuchung Polyvinylalkohol (PVA; Fluka; Polyvinylalkohol 8-88) und Cellulose (Fluka; aus Fichtenholz). Es wurden dabei drei Tabletten mit je 50 ppm der Multi-Element-Lösung aus Seltenerd-Elementen, Magnesium und Indium und jeweils 5 Gew% des entsprechenden Binders hergestellt. Diese Tabletten wurden mit einem 3 x 3 Punkte-Raster mit LA-ICP-MS untersucht, um die Reproduzierbarkeit der Elementverteilung und der Ablation in Abhängigkeit vom Bindematerial zu ermitteln. Die verwendeten Geräteeinstellungen sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Tab. 4-2 Messbedingungen für die Untersuchung des Einflusses der Binderart auf das Messsignal

Lasert	ICP	MS
Wellenlänge: 213 nm	Plasmaleistung: 1200 W	Registrierte Isotope: ^{24}Mg ,
Pulslänge: 3-5 ns	Transportgas: 0,99 L/min Ar	^{43}Ca , ^{89}Y , ^{115}In , ^{140}Ce
Muster: 3 x 3 Punkteraster	Hilfsgas: 0,92 L/min Ar	Messzeit pro Isotop: 10 ms
Spotabstand: 250 μm	Kühlgas: 14,6 L/min Ar	Messzyklus: 69 ms
Spotgröße: 80 μm		
Zeiten: 20 s Ablation, 20 s Pause		
Laserpulsfrequenz: 10 Hz		
Energiedichte: 4,4 J/cm ²		

Eine Vorablation erfolgte unter ähnlichen Bedingungen jedoch mit einem 100 μm Spot und jeweils 5 s für Ablation und Pause zwischen den Punkten.

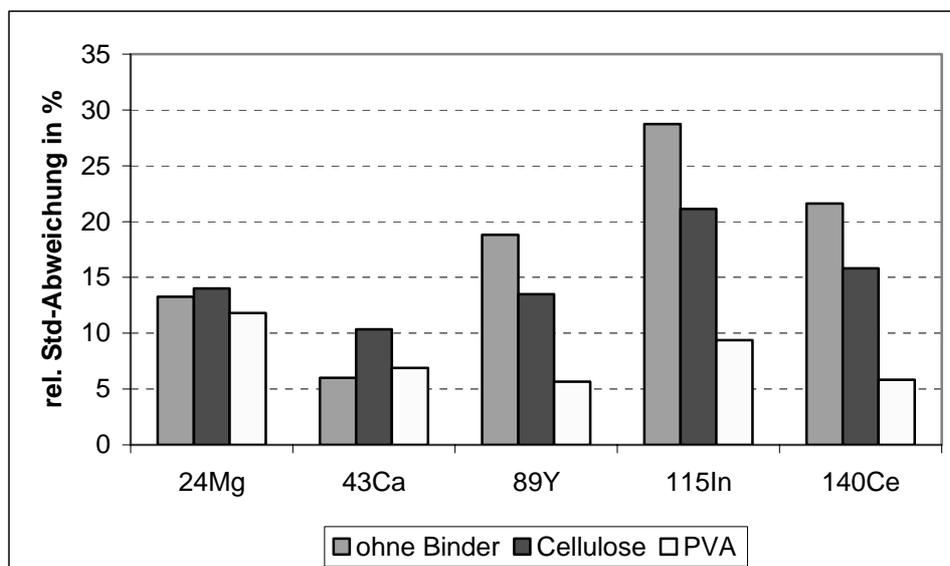


Abb. 4-5 Homogenität der drei Tabletten mit 5 Gew% Zusatz an unterschiedlichen Bindemitteln; ermittelt über die relative Standardabweichung (RSD) der Signalintensitäten von neun Ablationspunkten; erhalten unter den Messbedingungen von Tabelle 4-2

Abbildung 4-5 zeigt, dass bei der Verwendung von PVA eine kleinere Standardabweichung für die Seltenerd-Elemente im Vergleich zum Cellulose-Binder ermittelt wurde, wobei die Signalintensitäten vergleichbar waren. Obwohl die verwendete Spot-

größe und die maximale Korngröße gleich groß sind, werden die für LA-ICP-MS-Messungen typischen relativen Standardabweichungen von 5-10 % sowohl für Hauptkomponenten (Ca) als auch für die Spurenelemente (Mg, Y, In, Ce) erhalten. Die in der Literatur (Tab. 4-1) angegebenen relativen Standardabweichungen bewegen sich im gleichen Rahmen. Die Tablette ohne Binderzusatz zeigte die schlechteste Reproduzierbarkeit (RSD) und gleichzeitig die niedrigsten Signalintensitäten. Deshalb wurden für die Kalibrationsstandards 5 Gew% Polyvinylalkohol (PVA) als Binder verwendet.

4.2.3. Charakterisierung der Referenzstandards

Konzentrationsbestimmung

20 mg des mit den Elementstandards präparierten Hydroxylapatits wurden mit 2 mL konzentrierter HNO₃ (Merck; p. a.; subboiled) aufgelöst und auf 8 mL mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Bestimmung der Seltenerd-Gehalte erfolgte mittels ICP-MS in entsprechender Verdünnung (1:10) mit einem HNO₃-Gehalt von 2 %. Die Konzentrationen sind im Anhang zusammengefasst.

Dichte

Die Dichten der Hydroxylapatit-Standards betragen durchschnittlich 2,2 g/cm³. Im gesunden kompakten Knochen eines Menschen beträgt die Dichte etwa 1,8 - 2,0 g/cm³ [177]. Die Knochendichte variiert je nach Geschlecht, Alter und Spezies. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Dichten der Hydroxylapatit-Standards denen der Realproben entsprechen.

Homogenität und Wiederfindung

Für die Überprüfung der Homogenität der Tabletten wurden pro Hydroxylapatit-Standard vier Krater unter den in Tabelle 4-3 aufgeführten Bedingungen ablatiert. Zum Vergleich wurde unter denselben Bedingungen auch das Referenzglas NIST 612 ablatiert.

Tab. 4-3 Messbedingungen zur Bestimmung der Homogenität der Elementverteilung in den Hydroxylapatit-Standards und der Wiederfindung der Konzentrationen mittels Kalibration mit dem NIST 612-Referenzglas

Lasert	ICP	MS
Wellenlänge: 213 nm	Plasmaleistung: 1200 W	Registrierte Isotope: ^{13}C ,
Pulslänge: 3-5 ns	Transportgas: 0,99 L/min Ar	^{23}Na , ^{25}Mg , ^{27}Al , ^{31}P ,
Muster: Linie aus	Hilfsgas: 0,96 L/min Ar	^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{46}Ca , ^{48}Ca ,
Einzelpunkten	Kühlgas: 14,4 L/min Ar	^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{86}Sr , ^{88}Sr ,
(line of spots)		^{89}Y , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr ,
Spotabstand: 300 μm		^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu ,
Spotgröße: 80 μm		^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy ,
Zeiten: 40 s Ablation,		^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm ,
20 s Pause		^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{232}Th
Laserpulsfrequenz: 10 Hz		Messzeit pro Isotop: 10 ms
Energiedichte: 7,1 J/cm ²		Messzyklus: 356 ms

Die Homogenitäten der Tabletten können über die relative Standardabweichung der untergrundkorrigierten Signalintensitäten aus vier Ablationspunkten abgeschätzt werden. Die relativen Standardabweichungen sind in Tabelle 4-4 aufgeführt. Die Konzentrationen der Seltenerd-Elemente in den Hydroxylapatit-Standards wurden mit LA-ICP-MS über einen Glas-Referenzstandard (NIST 612) ermittelt und mit den nasschemisch bestimmten Konzentrationen verglichen. Die Abweichungen sind für jeden Hydroxylapatit-Standard in Tabelle 4-4 angeben.

Die Konzentrationen der Seltenerd-Elemente in den Hydroxylapatit-Standards wurden für die LA-ICP-MS-Untersuchungen über Gleichung 10 berechnet. Die Konzentrationswerte der Elemente im NIST 612 stützen sich auf die im Zertifikat aufgeführten Angaben. Aufgrund der Tatsache, dass nur wenige Elemente zertifiziert vorlagen, beziehen sich alle anderen Konzentrationen auf die Arbeit von PEARCE [178]. Die Übereinstimmung der über NIST 612 ermittelten Mittelwerte der Konzentrationen mit den über ICP-MS bestimmten Konzentrationen ist in Prozent angegeben ($(c_{\text{NIST}} - c_{\text{ICP-MS}}) / c_{\text{ICP-MS}} * 100 \%$). Die in Tabelle 4-4 angegebenen Werte für die relativen Standardabweichungen und die Konzentrationsabweichungen sind Mittelwerte der gemessenen Elemente von $m/z = 89$ bis $m/z = 232$ und repräsentieren die jeweiligen Hydroxylapatit-Tabletten.

Tab. 4-4 Relative Standardabweichungen der vier Ablationspunkte auf den jeweiligen Hydroxylapatit-Standards und die Abweichungen der Konzentrationen, die über die Quantifizierung mit NIST 612 ermittelt wurden, von den nasschemisch ermittelten Konzentrationen
 $((c_{\text{NIST}} - c_{\text{ICP-MS}}) / c_{\text{ICP-MS}} * 100 \%)$

Nominale Konzentration	rel. Standardabweichung [%]	Abweichung [%]
Blank	30	-76
0,5 ppm	16	-21
1,25 ppm	11	1
2,5 ppm	8	25
5 ppm	32	-4
10 ppm	21	2
30 ppm	13	9
50 ppm	6	5
70 ppm	17	17

Die relativen Standardabweichungen der vier Einzelablationen liegen im Bereich zwischen 6 und 32 %. Es kann deutlich gezeigt werden, dass die relativen Standardabweichungen nicht mit den Konzentrationen korrelieren. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Verteilung der zugemischten Elemente der bestimmende Faktor für die Standardabweichung ist. Basierend auf diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass vier Messpunkte nicht ausreichend sind, um geringere relative Standardabweichungen zu erreichen. Eine Erhöhung der Anzahl der Messpunkte würde zur Verbesserung der Resultate beitragen. DARAOUÏ [176] erhält für Hydroxylapatit-Standards, denen die SEE nachträglich beigemischt wurden, relative Standardabweichungen von 5 - 16 % bei der Ablation von neun Punkten pro Tablette. Eine wesentlich bessere Homogenität der Hydroxylapatit-Standards scheint daher mit dem verwendeten Herstellungsverfahren nicht erreichbar zu sein.

Die Unterschiede der Konzentrationen zwischen der nasschemischen Bestimmung und den LA-ICP-MS-Untersuchungen liegen für die meisten Hydroxylapatit-Standards im gleichen Konzentrationsbereich. Höhere Abweichungen wurden maßgeblich für die niedrigen Konzentrationen ermittelt, da hier die Nachweisempfindlichkeit der LA-ICP-MS nicht

ausreicht. Weiterhin wurden mittels NIST zwei Größenordnungen über den Konzentrationsbereichen der Hydroxylapatit-Standards kalibriert, was ebenfalls zu den Abweichungen beitragen kann. Die Mehrbefunde von 25 % für den 2,5 ppm-Standard und von 17 % für den 70 ppm-Standard können anhand der Ergebnisse nicht eindeutig erklärt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Mehrbefunde maßgeblich durch zufällige Fehler entstanden.

Derartige Unterschiede zwischen zwei Analysenverfahren sind nicht untypisch. Die in der Literatur (Tab. 4-1) ermittelten Konzentrationsunterschiede, die durch die Bestimmung über zwei verschiedene Analysenverfahren erhalten wurden, lagen in einer ähnlichen Größenordnung bei bis zu 50 % in der Arbeit von PICKHARDT et al. [173] oder 60 % in der Arbeit von BAKER et al. [167].

Der Vergleich von Konzentrationen, die mit zwei Analysenverfahren erhalten werden, die auf unterschiedlichen Probenmassen beruhen, wird sehr stark von der Homogenität der untersuchten Materialien beeinflusst. Inhomogenitäten des Probenmaterials werden durch die hohe Ortsauflösung der LA-ICP-MS von wenigen Mikrometern besser erfasst, sodass Aussagen zu Konzentrationsunterschieden bei hohen relativen Standardabweichungen stark dem Zufall unterliegen.

4.3. Einfluss organischer Probenbestandteile auf die Quantifizierung der anorganischen Probenbestandteile

Die Knochenstruktur ist im μm -Bereich sehr heterogen. Bereiche mit organischen Bestandteilen wechseln sich mit mineralischen Strukturen ab. Während einer Linienablation werden mit einigen Laserschüssen gleichzeitig organisches und anorganisches Material abgetragen werden. In diesem Kapitel soll geklärt werden, ob der organische Anteil eines Knochenschnitts einen Einfluss auf die Quantifizierung der anorganischen Knochenbestandteile haben kann. Dafür wurden zum einem Hydroxylapatit-Standards mit unterschiedlichen PVA-Gehalten hergestellt. Anhand derer wurden zunächst der Einfluss des Bindemittelanteils auf die Dichte der Tabletten und die möglichen Auswirkungen der organischen Bestandteile im ICP auf die Ionisation der mineralischen Bestandteile untersucht. Außerdem wurde der Einfluss der Einbettungsmittel, welche für die Fixierung der Realproben verwendet wurden, untersucht. Die Einbettungsmasse durchsetzte die Schwammstruktur des Knochens dabei vollständig. Es sollte deshalb die Frage geklärt werden, ob während des Einbettungsprozesses Seltenerd-Elemente aus der mineralischen Phase des Knochens auswaschbar sind.

4.3.1. Variation des Bindemittelanteils in den Hydroxylapatit-Tabletten mit PVA

Die Herstellung von fünf Hydroxylapatit-Tabletten, die nominal 50 ppm Seltenerd-Elemente enthielten, erfolgte analog zu der in Kapitel 4.2. beschriebenen Herstellung der Hydroxylapatit-Standards. Der Anteil an Polyvinylalkohol (PVA) beträgt in den Tabletten nominal 0 %, 2,5 %, 5 %, 7,5 % und 10 %. Während der Herstellung der Tablette mit 10 % PVA trat eine Polymerfilmbildung an der Becherglaswand auf. Das Bindemittel war anschließend nicht mehr in die Tablette integrierbar.

Die tatsächlichen Konzentrationen der SEE wurden nasschemisch aus den nicht gepressten Pulverresten mittels ICP-MS bestimmt. Der tatsächliche PVA-Gehalt im Endprodukt wurde über Thermogravimetrie durch eine Mehrfachbestimmung (5-fach) ermittelt. Die Proben wurden dabei in einem Korundtiegel unter einem Luftgasstrom von Raumtemperatur in 5 K/min-Schritten auf 1000°C erhitzt.

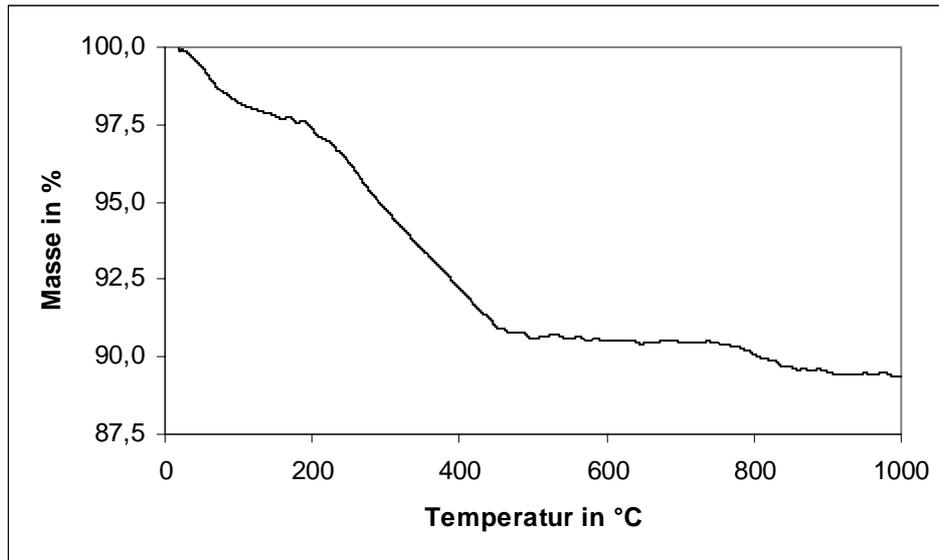


Abb. 4-6 Thermogravimetrische Kurve einer Probe mit 5 Gew% PVA; 20 mg der Probe wurden in einem Korundtiegel in 5 K/min-Schritten auf 1000°C unter einem Luftgasstrom erhitzt.

In Abbildung 4-6 ist das Verhalten eines Hydroxylapatitpulvers zu sehen, dem 5 Gew% PVA zugesetzt wurden. Es sind 3 Stufen erkennbar. Die erste Stufe bis 100°C wird durch den Verlust von Wasser verursacht. In einer zweiten Stufe ab 200°C wandeln sich kohlenstoffhaltige Polymere in CO oder CO₂ um. In dieser Stufe erfolgt der größte Massenverlust. Die dritte Stufe ab 750°C kennzeichnet die Umwandlung von Carbonaten zu CO₂. Hydroxylapatit und carbonathaltiger Hydroxylapatit zeigen laut HATAKEYMA [179] im Bereich von 20 bis 1200°C keine Gewichtsveränderungen während der Thermogravimetrie. Die beobachteten Massenveränderungen sind somit den zugefügten Stoffen zuzuschreiben. Der Wasserzusatz erfolgt bei der Zugabe der Multi-Element-Lösung, die Carbonate entstehen wahrscheinlich während der Mischung und Trocknung der Pulver. Nur die 2. Stufe repräsentiert den prozentualen Anteil von PVA in den Tabletten. Abbildung 4-7 zeigt die Ergebnisse der Thermogravimetrie-Untersuchungen für die Tabletten mit unterschiedlichen Gehalten an PVA.

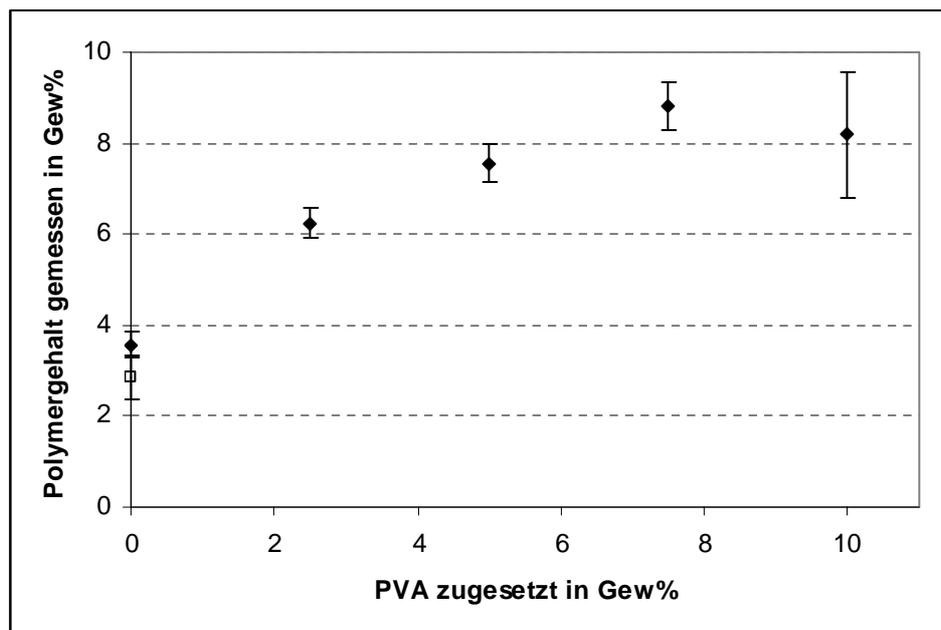


Abb. 4-7 Polymer-Gehalte der Hydroxylapatit-Tabletten (gefüllte Punkte) und des Ausgangsmaterials (offener Punkt) mit jeweiligem Vertrauensbereich (95 %); ermittelt aus thermogravimetrischen Messungen

In dem Hydroxylapatitpulver, welchem nur die Multi-Element-Lösung zugesetzt wurde, ist ein Polymergehalt von $3,6 \pm 0,3$ % anhand der 2. Stufe der Thermogramme nachzuweisen. Das Ausgangsmaterial, Hydroxylapatit der Firma Fluka, weist ebenfalls einen Polymergehalt von $2,8 \pm 0,5$ % auf (ungefüllter Punkt in Abb. 4-7). Dieser Gehalt ist entweder auf einen systematischen Fehler der Thermogravimetrie zurückzuführen oder auf die Reinheit des Ausgangsmaterials, welche vom Hersteller mit nur ≥ 90 % an $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ angegeben ist. Nach Subtraktion dieses Blindwertes sind auch die zugesetzten Mengen an PVA nachweisbar. Die erhaltenen Polymergehalte sind in Tabelle 4-5 mit dem Vertrauensbereich von 95 % angegeben. Bei 7,5 % PVA und 10 % PVA wurden Minderbefunde von bis zu 50 % ermittelt. Dies ist auf die bereits erwähnte Polymerfilmbildung bei der Präparation zurückzuführen.

Eine Variation der Dichte der Tabletten ist, wie Tabelle 4-5 zeigt, über den Zusatz von PVA als Bindemittel nicht möglich.

Tab. 4-5 Dichten und Bindemittelanteile der Hydroxylapatit-Tabletten

Nominaler Bindemittelanteil [%]	Bindemittelanteil [%]	Dichte [g/cm^3]
0	$0,7 \pm 0,56$	1,94
2,5	$3,4 \pm 0,57$	1,96
5	$4,7 \pm 0,63$	2,01
7,5	$6,0 \pm 0,70$	1,92
10	$5 \pm 1,5$	1,98

Der Einfluss des organischen Materials in den Tabletten auf die Signalintensitäten der zugesetzten Elemente wurde unter den in Tabelle 4-6 aufgeführten Messbedingungen untersucht.

Tab. 4-6 Messbedingungen für die Untersuchung des Einflusses des Organikanteils der Hydroxylapatit-Tabletten auf die Signalintensitäten der zugesetzten Elemente

Lasert	ICP	MS
Wellenlänge: 213 nm Pulslänge: 3-5 ns Muster: Linienablation (Länge: 3 mm) Geschwindigkeit: 10 $\mu\text{m}/\text{s}$ Spotgröße: 15, 30 und 100 μm Laserpulsfrequenz: 10 Hz Energiedichte: 6,0 J/cm^2	Plasmaleistung: 1200 W Transportgas: 1,00 L/min Ar Hilfsgas: 0,96 L/min Ar Kühlgas: 14,4 L/min Ar	Registrierte Isotope: ^{13}C , ^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{26}Mg , ^{43}Ca , ^{48}Ca , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{89}Y , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{142}Nd , ^{146}Nd , ^{157}Gd , ^{166}Er , ^{175}Lu , ^{232}Th Messzeit pro Isotop: 25 ms Messzyklus: 499 ms

Die Vorablation erfolgte unter den gleichen Bedingungen mit einer Spotgröße von 110 μm und einer Vortriebsgeschwindigkeit von 40 $\mu\text{m}/\text{s}$.

Die Empfindlichkeit S der zugesetzten Spurenelemente wurde nach Gleichung 9 berechnet, indem die untergrundkorrigierten Signalintensitäten auf die jeweilige Elementkonzentration in der Tablette bezogen wurden.

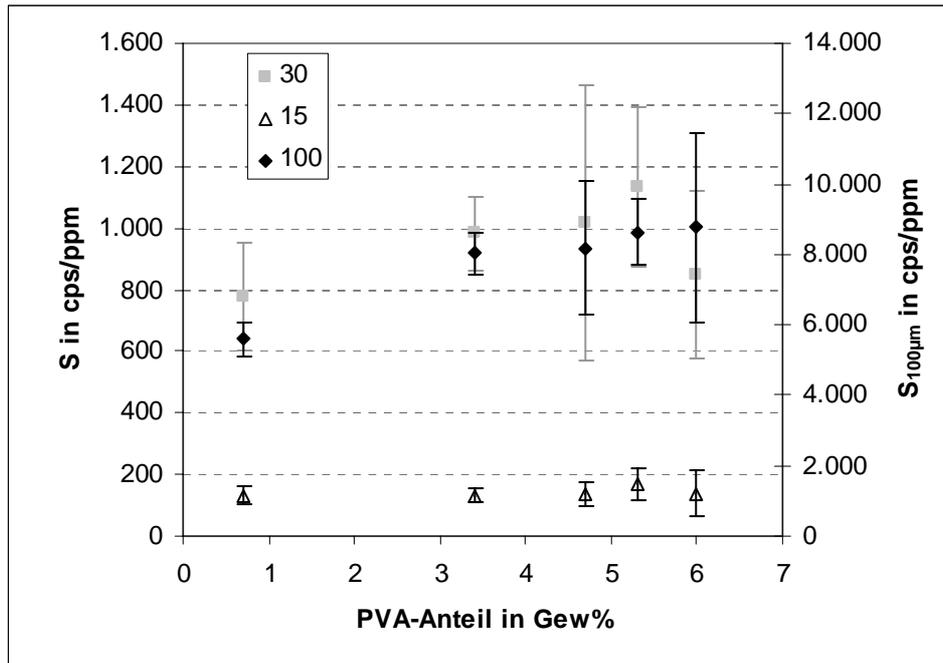


Abb. 4-8 Empfindlichkeit S des ^{139}La -Signals bei der Ablation der Hydroxylapatit-Tabletten in Abhängigkeit von der Größe des verwendeten Laserspots (Messbedingungen siehe Tabelle 4-6)

In Abbildung 4-8 ist innerhalb der Standardabweichungen der Empfindlichkeiten kein Einfluss der Menge des zugesetzten Bindemittels zu erkennen. Dies gilt gleichermaßen für leichte und schwere Seltenerd-Elemente. Die Größe des verwendeten Laserspots hat ebenfalls keinen Einfluss. Die relativen Standardabweichungen nehmen mit abnehmender Spotgröße zu, was auf das Verhältnis von Spotgröße zu Korngröße zurückzuführen ist.

Anhand dieser Messungen wurde ebenfalls eine Abschätzung über die Fixierung der SEE in den Hydroxylapatit-Tabletten angestrebt.

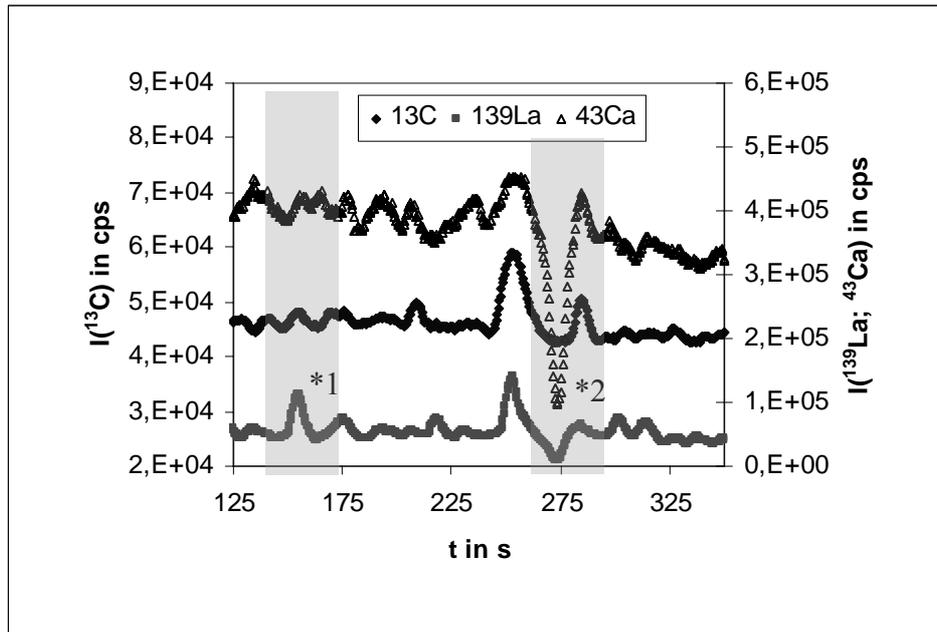


Abb. 4-9 geglättetes Ablationssignal der Tablette mit einem nominalen Gehalt von 7,5 Gew% PVA bei der Ablation mit einem 30 µm Laserspot (Messbedingungen siehe Tabelle 4-6)

In Abbildung 4-9 folgt das Signal des ^{139}La im Bereich *1 dem Signal des ^{13}C (PVA), und im Bereich *2 fällt es mit dem ^{43}Ca -Signal (Hydroxylapatit) ab. Das heißt, das zugesetzte Lanthan verteilt sich sowohl im polymerisierten PVA als auch im Hydroxylapatit. Eine eindeutige Zuordnung zu einer Phase ist somit nicht möglich.

Die zugesetzten Spurenelemente wurden sowohl in den organischen als auch in den anorganischen Teilen der Hydroxylapatit-Standards fixiert. Ein organischer Anteil in Hydroxylapatit-Tabletten bis zu 6 Gew% hatte weder einen Einfluss auf die Dichte der Tabletten noch auf die Empfindlichkeit der Messung der zugesetzten Spurenelemente. Ein höherer organischer Anteil in den Hydroxylapatit-Tabletten ist mit PVA und der hier vorgestellten Präparationsweise nicht einstellbar.

4.3.2. Variation des Bindemittelanteils in den Hydroxylapatit-Tabletten mit Technovit

Um einen höheren Organikanteil in die Tabletten einzubringen, wurden Mischungen aus einem speziellen Hydroxylapatitpulver und Technovit, welches für die Präparation der Realproben verwendet wurde, hergestellt.

Das spezielle Hydroxylapatitpulver wurde analog der in Kapitel 4.2. beschriebenen Weise hergestellt, mit dem Unterschied, dass dem kommerziellen Hydroxylapatit kein Binder und nur die Elemente La, Nd und Dy zugesetzt wurden. Die Konzentrationen dieser Elemente im fertigen Pulver betragen 50,6 ppm La, 52,9 ppm Nd und 52,0 ppm Dy. Dieses Pulver wurde mit den für die Realproben verwendeten Technovit 7200 und Technovit 9100 homogen vermengt. Anschließend wurde das Pulver durch die Polymerisation der Technovit-Einbettungsmassen fixiert. Die Anteile des Hydroxylapatits in den Technovit-Mischungen sind in Tabelle 4-7 angegeben. Die Spalte „Ansatz“ gibt den Anteil an Hydroxylapatit bezüglich der Einwaagen vor der Polymerisation an. Unter „Mischung“ ist der Anteil des Hydroxylapatits im Endprodukt zu verstehen. Technovit 7200 ist ein Polymer auf Polymethylmethacrylat-Basis, welches innerhalb von 12 Stunden unter UV-Bestrahlung polymerisiert. Technovit 9100 basiert ebenfalls auf Polymethylmethacrylaten, welche jedoch kalt polymerisieren.

Tab. 4-7 Hydroxylapatit-Anteile in den Technovit-Mischungen

Technovit 7200			Technovit 9100		
Probenname	Ansatz [Gew%]	Mischung [Gew%]	Probenname	Ansatz [Gew%]	Mischung [Gew%]
7_0	0	0	T0	0	0
7_1	79	-	T1	18	-
7_2	60	39	T2	41	99
7_3	40	30	T3	54	-
7_4	20	-	T4	37	84
			T5	27	65

Sowohl für Technovit 7200 als auch für Technovit 9100 bestehen Grenzen der Mischbarkeit dieser Polymere mit Hydroxylapatitpulver. Unterhalb von 20 Gew% setzen sich die Partikel des Hydroxylapatits aufgrund der Schwerkraft ab. Oberhalb von 60 Gew% Hydroxylapatit lässt sich die Paste im Fall des Technovit 7200 und oberhalb von 41 Gew% im Fall des Technovit 9100 nicht mehr homogen mischen.

Die Hydroxylapatit-haltigen Polymerblöcke wurden mit einem Trennbandschleifsystem (Macro Typ 310 CP; Fa. Exact) in 2 bis 3 mm starke Scheiben geschnitten. Diese Schnitte wurden mit LA-ICP-MS unter den in Tabelle 4-8 angeführten Bedingungen untersucht. Neben den Isotopen der zugesetzten Spurenelemente wurden weitere Isotope gemessen, um die Bildung von polyatomaren Interferenzen zu kontrollieren, die sich aus den Anionen und Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff zusammensetzen.

Tab. 4-8 Messbedingungen für die Untersuchung des Einflusses des Organikanteils der Hydroxylapatit-Technovit-Mischungen auf die Signalintensitäten der zugesetzten Elemente

Lasert	ICP	MS
Wellenlänge: 213 nm	Plasmaleistung: 1200 W	Registrierte Isotope: ^{13}C ,
Pulslänge: 3-5 ns	Transportgas: 1,1 L/min Ar	^{43}Ca , ^{48}Ca , ^{52}Cr , ^{53}Cr ,
Muster: Linienablation (Länge: 1,5 mm)	Hilfsgas: 0,96 L/min Ar	^{139}La , ^{144}Nd , ^{146}Nd , ^{151}Eu ,
Geschwindigkeit: 10 $\mu\text{m/s}$	Kühlgas: 14,4 L/min Ar	^{153}Eu , ^{154}Gd , ^{155}Gd ,
Spotgröße: 100 μm		^{157}Gd , ^{163}Dy , ^{164}Dy , ^{166}Er ,
Laserpulsfrequenz: 10 Hz		^{175}Lu , ^{177}Hf , ^{179}Hf
Energiedichte: 6,7 J/cm ²		Messzeit pro Isotop: 10 ms
		Messzyklus: 235 ms

Für die Auswertung der Messungen wurde jeweils ein Intervall für den Gasblank und für die Ablation festgelegt. Die untergrundkorrigierten Signale der Spurenelemente und des ^{43}Ca wurden mit ihren jeweiligen Konzentrationen ins Verhältnis gesetzt, um die Empfindlichkeit nach Gleichung 9 zu berechnen. Die Konzentration des Calciums im Hydroxylapatit beträgt 39,9 Gew%. Die absolute Konzentration der Spurenelemente in den Schnitten ist unbekannt. Daher wird nur das Hydroxylapatitpulver betrachtet und die Empfindlichkeiten der Spurenelemente bezogen auf das Calcium im Hydroxylapatit berechnet. Diese Empfindlichkeitsverhältnisse sind für die verschiedenen Hydroxylapatit-Technovit-Mischungen untereinander vergleichbar.

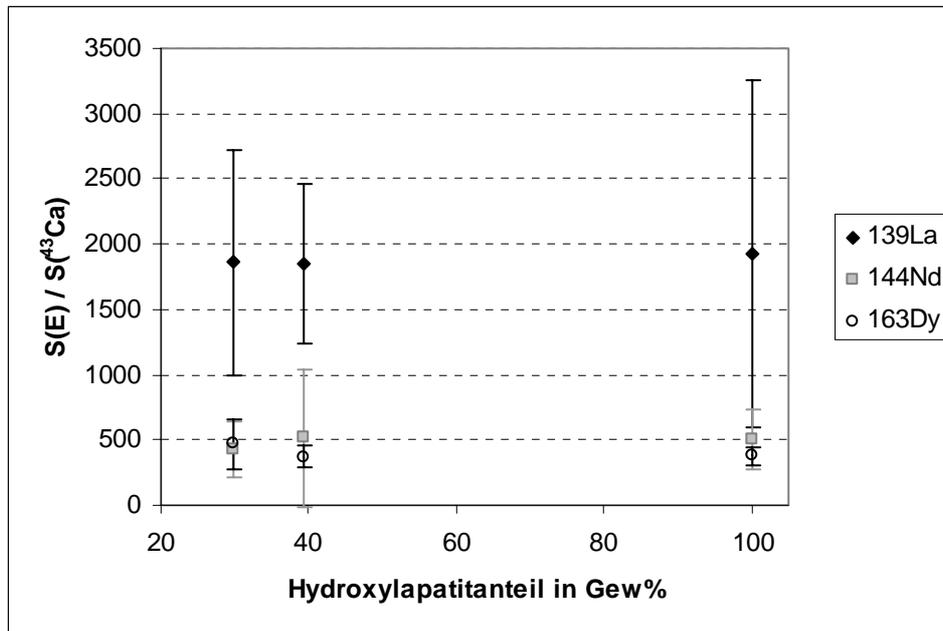


Abb. 4-10 Empfindlichkeitsverhältnisse der Spurenelemente bezogen auf ^{43}Ca im Hydroxylapatit während der LA-ICP-MS-Messung der Hydroxylapatit-Technovit 7200-Mischungen unter den in Tabelle 4-8 aufgeführten Messbedingungen

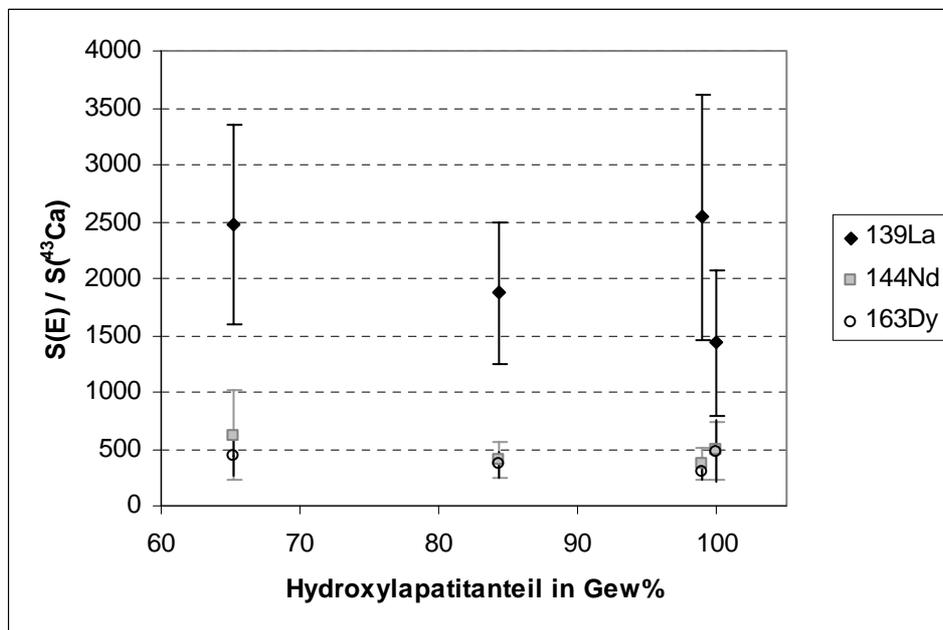


Abb. 4-11 Empfindlichkeitsverhältnisse der Spurenelemente bezogen auf ^{43}Ca im Hydroxylapatit während der LA-ICP-MS-Messung der Hydroxylapatit-Technovit 9100-Mischungen unter den in Tabelle 4-8 aufgeführten Messbedingungen

Aus den Abbildungen 4-10 und 4-11 wird ersichtlich, dass sich die Verhältnisse der Empfindlichkeit S der zugesetzten Spurenelemente zur Empfindlichkeit S des Calciums im Hydroxylapatit mit steigendem Technovit-Anteil nicht ändern. Die während der Ablation in das ICP eingebrachte Menge an Kohlenstoff hat keinen Einfluss auf die im induktiv gekoppelten Plasma stattfindende Ionisation der Spurenelemente in der Hydroxylapatitmatrix und der Hydroxylapatitmatrix selbst. Dies bestätigt Beobachtungen in der Literatur [180], wonach nur Elemente mit einer ersten Ionisationsenergie von 9 - 11 eV durch Beimischung von gelöstem organischem Kohlenstoff zur wässrigen Lösung eine Signalerhöhung in der ICP-MS erfahren. Obwohl dies den Beobachtungen von LONGERICH [181] widerspricht, wonach auch für ^{140}Ce (1. IE = 5,466 [182]) in Abhängigkeit von Ethanol- und Essigsäure-Konzentration in der wässrigen Lösung und vom Zerstäubergasfluss Variationen in der Signalintensität gemessen wurden. Diese Diskrepanz zwischen dem Zusatz von organischen Verbindungen in fester oder flüssiger Form ist noch nicht hinreichend untersucht worden.

Die Ablation einer inhomogenen Mischung aus Hydroxylapatit und Technovit 9100 bestätigte zusätzlich, dass der Kohlenstoffgehalt der festen Probe keinen Einfluss auf die Empfindlichkeitsverhältnisse von SEE zu Calcium hat. Abbildung 4-12 zeigt diese inhomogene Mischung. Helle und dunkle Stellen der Probe kennzeichnen die Inhomogenität bereits optisch.

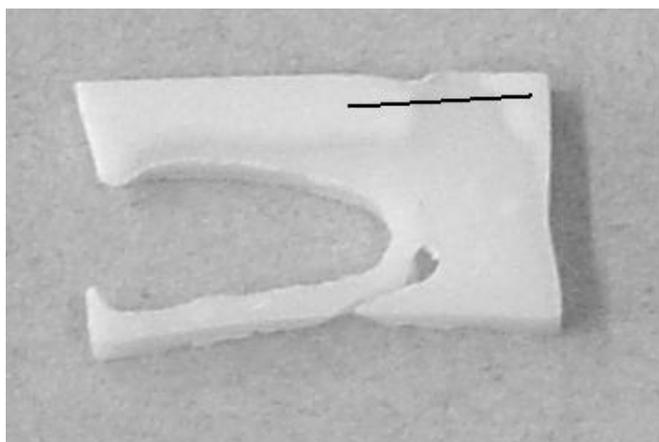


Abb. 4-12 Inhomogene Hydroxylapatit-Technovit 9100-Mischung. Die schwarze Linie zeigt die Lage der ablatierten Linie an.

Auf dieser Probe wurde eine 4 mm lange Linie (in Abb. 4-12 schwarz dargestellt) unter den in Tabelle 4-8 aufgeführten Bedingungen ablatiert. Diese Linie beginnt auf der linken weißen Stelle, verläuft über die dunkle Stelle und endet wieder auf einer weißen Stelle. Die

geglätteten LA-ICP-MS-Signale, bei denen der Mittelwert aus 10 nacheinander folgenden Messpunkten gebildet wurde, sind in Abbildung 4-13 dargestellt.

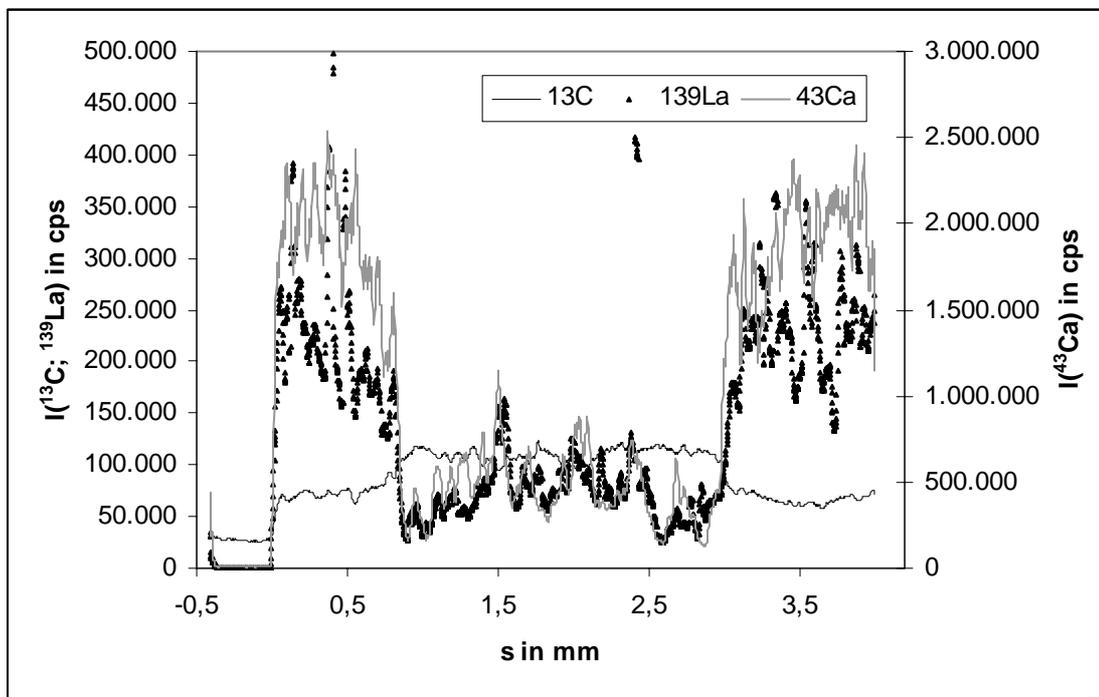


Abb. 4-13 LA-ICP-MS-Signale während der Ablation der inhomogenen Hydroxylapatit-Technovit 9100-Mischung aus Abbildung 4-12; Die Ablation beginnt bei 0 mm.

Es ist deutlich zu erkennen, dass in den hellen Stellen mehr Hydroxylapatit und weniger Polymer vorhanden ist, als an der dunklen Stelle. Der Verlauf des ^{139}La -Signals stimmt mit dem des ^{43}Ca überein, was ein konstantes Empfindlichkeitsverhältnis dieser beiden Elemente anzeigt. Höhere Konzentrationen an Technovit haben keinen Einfluss auf das Empfindlichkeitsverhältnis der zugesetzten Spurenelemente zum internen Standard, ^{43}Ca , im Hydroxylapatit.

4.3.3. Einfluss der Einbettungspolymere während der Präparation der Realproben

Falls die zugesetzten Spurenelemente in den organischen Zumischungen der Hydroxylapatit-Standards fixiert werden (Kapitel 4.3.1.), besteht die Möglichkeit, dass während der Präparation der Realproben, speziell bei der Einbettung der Knochen in die Technovit-Polymere, die Spurenelemente aus der mineralischen Phase des Knochens in die Einbettungsmasse ausgespült werden könnten.

Zur Überprüfung dieses Sachverhaltes wurden zwei spezielle Hydroxylapatit-Tabletten angefertigt. Bei der Herstellung dieser Tabletten wurde analog der in Kapitel 4.2. beschriebenen Weise verfahren, mit dem Unterschied, dass dem Hydroxylapatit dieser Tabletten kein Binder und nur die Elemente La, Nd und Dy in einer Konzentration von rund 50 ppm zugesetzt wurden. Diese Tabletten wurden in die für die Realproben verwendeten Technovit-Inkubationslösungen (Technovit 9100) bzw. Technovit-Lösung (Technovit 7200) eingelegt. Die Tabletten wurden hochkant in ein kleines Schnappdeckelgläschen gestellt. Nach 48 Stunden (Technovit 7200) bzw. nach zwei Wochen (Technovit 9100) Verweildauer in den Lösungen wurden die Tabletten eingebettet, indem das Technovit zur Polymerisation gebracht wurde. Nach der Polymerisation wurden die Gläser zerstört und der Polymerkörper in 2 bis 3 mm hohe Scheiben gesägt (Trennband-schleifsystem, Macro Typ 310 CP; Fa. Exact).

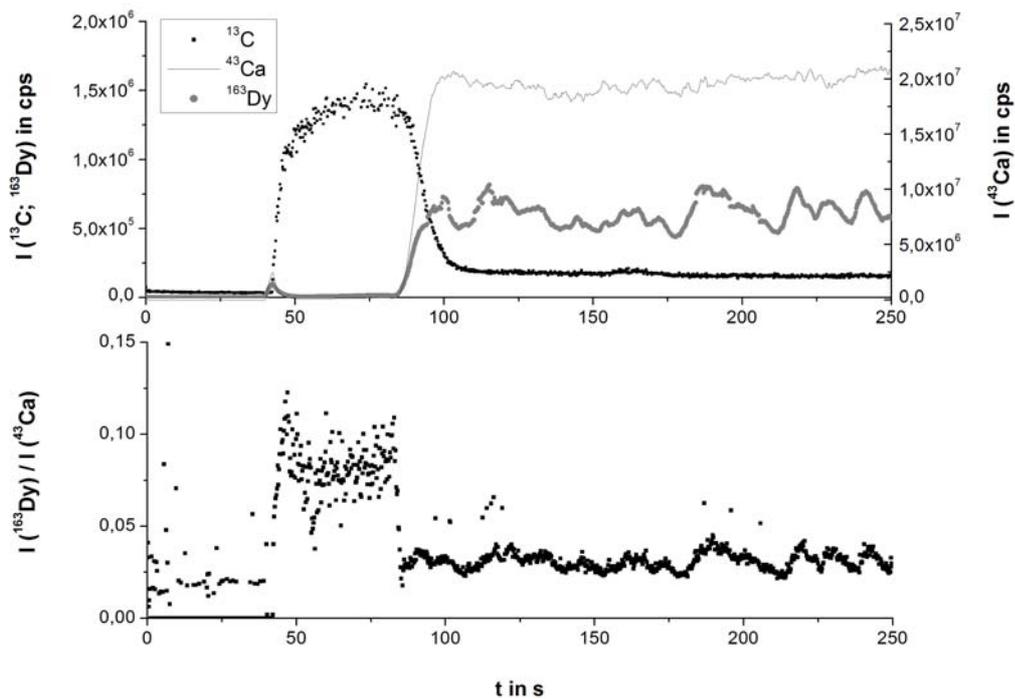


Abb. 4-14 Ablationssignale für die Hydroxylapatit-Tablette, die 2 Wochen in Technovit 9100 einlag und anschließend in dieser Lösung eingebettet wurde; Die Messbedingungen sind in Tabelle 4-8 aufgeführt.

Die Ablation beginnt nach 40 s auf dem Technovit, was durch das ansteigende ^{13}C -Signal in der oberen Grafik von Abbildung 4-14 gekennzeichnet ist. An der Grenze vom Technovit zur Hydroxylapatit-Tablette zum Zeitpunkt $t = 85$ s nimmt sowohl das Signal von ^{43}Ca als auch das Signal von ^{163}Dy und den anderen Spurenelementen zu. Es stellt sich abrupt das für die Tablette charakteristische Intensitätsverhältnis ein, wie es in der unteren Grafik in Abbildung 4-14 ersichtlich ist. Die im Bereich von 40 - 85 s angegebene Intensitätsverhältnis ist auf das Untergrundrauschen des Calcium- und des Dysprosiums signals während der Ablation des Technovits zurückzuführen. Das gleiche Verhalten wurde auch für die Einbettung in Technovit 7200 beobachtet. Durch den Einbettungsvorgang werden die Seltenerd-Elemente nicht aus dem Hydroxylapatitpulver herausgelöst. Die Seltenerd-Elemente werden sehr wahrscheinlich im Hydroxylapatitgitter fixiert, wie es für geogene Apatitminerale bekannt ist [183]. Es kann daher angenommen werden, dass dies auch für die Realproben zutrifft.

4.4. Messstrategien und Kalibrationen

Die Wahl des Ablationsmusters hat einen großen Einfluss auf das quantitative Ergebnis einer LA-ICP-MS-Messung. Linienablationen weisen eine höhere Ortsauflösung auf als Ablationen mit einer Linie aus Einzelspots, wie in Kapitel 3.2. bereits diskutiert wurde. Die Konzentrationsgradienten in den Realproben können mit einer Linienablation kontinuierlich aufgezeichnet und über die Geschwindigkeit direkt in einen Ort umgerechnet werden. Bei Punktablationen sind die zu untersuchenden Probenstellen gezielt auswählbar. Je nach Ablationsmuster werden unterschiedliche Nachweisgrenzen erreicht. In diesem Kapitel wird diskutiert, welches dieser Ablationsmuster für die Untersuchung der Realproben geeigneter ist.

Zunächst wurden mit den nach Kapitel 4.2. hergestellten Hydroxylapatit-Standards Kalibrationskurven mit zwei unterschiedlichen Ablationsmustern unter den in Tabelle 4-9 aufgeführten Bedingungen aufgenommen.

Tab. 4-9 Messbedingungen für die Kalibration mit Hydroxylapatit-Standards und Glas-Referenzmaterialien über verschiedene Ablationsmuster

Lasert	ICP	MS
Wellenlänge: 213 nm Pulslänge: 3-5 ns Spotgröße: 30 µm Laserpulsfrequenz: 10 Hz Energiedichte: 7,0 J/cm ²	Plasmaleistung: 1200 W Transportgas: 1,01 L/min Ar Hilfsgas: 0,96 L/min Ar Kühlgas: 14,4 L/min Ar	Registrierte Isotope: ²⁴ Mg, ²⁵ Mg, ²⁶ Mg, ⁴³ Ca, ⁴⁵ Sc, ⁴⁸ Ca, ⁸⁹ Y, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu, ²³² Th Messzeit pro Isotop: 10 ms Messzyklus: 274 ms

Die Linienablation wurde mit 50 µm/s über eine 3,5 mm lange Linie durchgeführt. Die Punktablationen wurden als Linie aus Einzelpunkten (line of spots) ausgeführt, bei denen die Punkte einen Abstand von 150 µm aufwiesen, 20 s lang ablatiert wurden und eine

Pause von 30 s zwischen den Punkten stattfand. Die Vorablationen erfolgten mit 55 μm Spotgröße und mit erhöhter Vortriebsgeschwindigkeit bzw. kürzerer Ablationszeit.

Abbildung 4-15 zeigt die Kalibrationen dieser beiden Ablationsmuster mittels der Hydroxylapatit-Standards. Aufgetragen ist das Intensitätsverhältnis eines Spurenelementes zum internen Standard (Ca) gegen das Konzentrationsverhältnis dieser Elemente in den jeweiligen Hydroxylapatit-Standards.

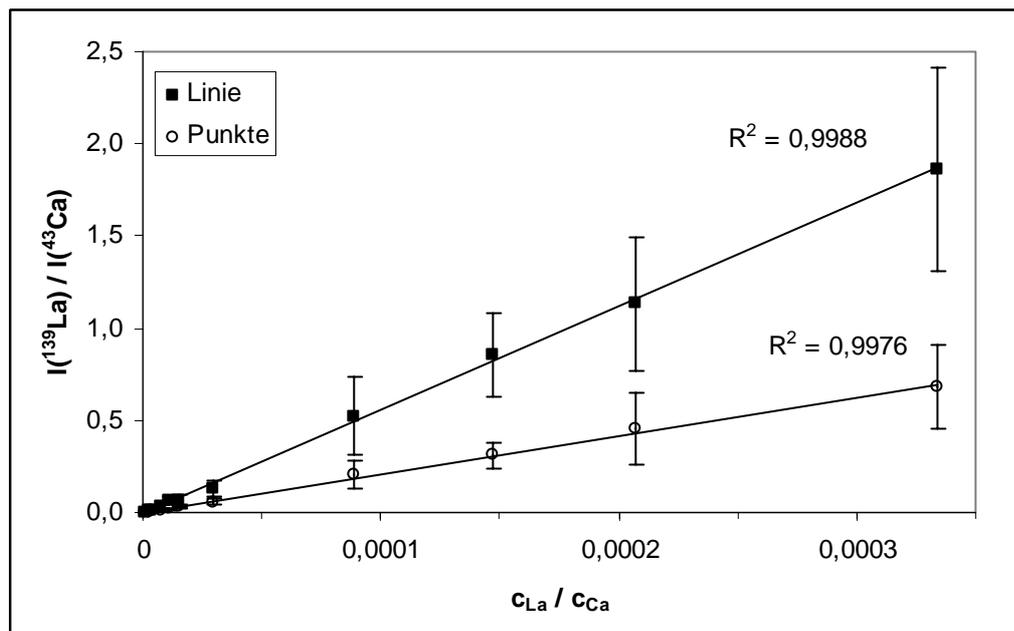


Abb. 4-15 LA-ICP-MS-Kalibration des ^{139}La in der Hydroxylapatit-Matrix mittels unterschiedlicher Ablationsmuster unter den in Tabelle 4-9 aufgeführten Messbedingungen

Der Anstieg der Kalibrationsgerade, die mit Linienablation erhalten wurde, ist steiler als die Kalibrationsgerade aus den Punktablationen. Die Linienablation zeigt eine höhere Empfindlichkeit.

Es sind mehrere Punkte bei kleinen Konzentrationsverhältnissen vorhanden. Diese Kalibrationsstandards wurden unter der Annahme sehr geringer Spurenelementgehalte in den Realproben hergestellt.

Parallel zu diesen Untersuchungen wurden die Kalibrationen mit den Hydroxylapatit-Standards mit den Kalibrationen mittels Glas-Referenzmaterialien verglichen. Als Glas-Referenzmaterialien wurden NIST 612 und NIST 610 Referenzmaterialien sowie Floatglas-Standards des Bundeskriminalamtes verwendet. Die Konzentrationen des Calciums und der Spurenelemente sind für die NIST-Standards den Zertifikaten bzw. der

Arbeit von PEARCE et al. [178] und für die Floatglas-Standards LATKOCZY et al. [65] entnommen worden. Die Vergleiche der Kalibrationsgeraden sind in den Abbildungen 4-16 und 4-17 dargestellt.

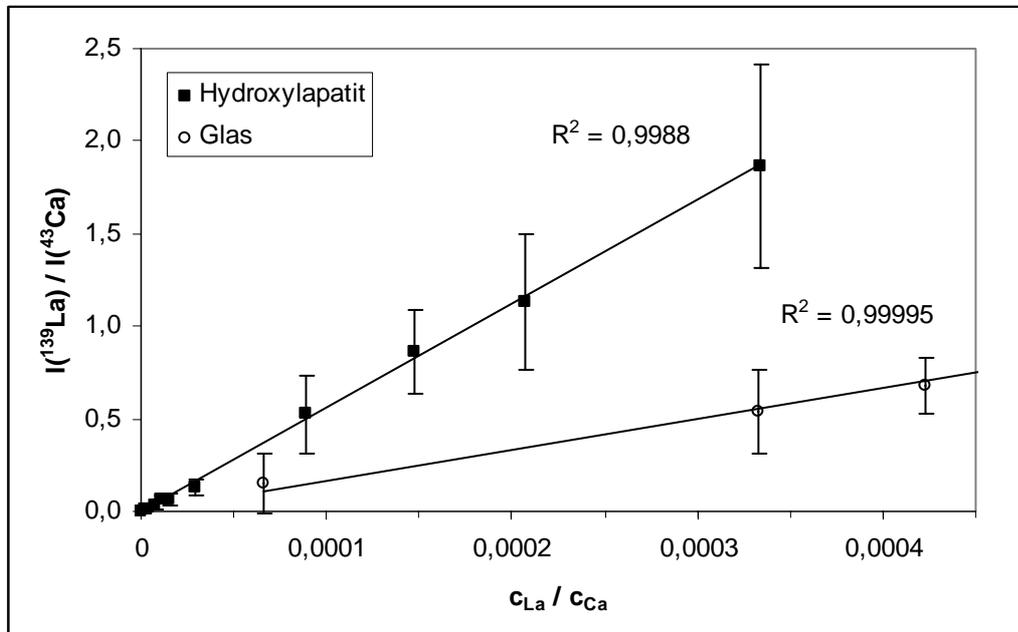


Abb. 4-16 Beispiel der Kalibrationsgeraden für ^{139}La , die mit Linienablationen auf Hydroxylapatit-Standards und Glas-Referenzmaterialien unter den in Tabelle 4-9 aufgeführten Messbedingungen erhalten wurden

Die beiden Geraden zeigen, dass bei Linienablationen matrixabhängige Unterschiede im Anstieg der Kalibrationsgerade für die Spurenelemente zu beobachten sind.

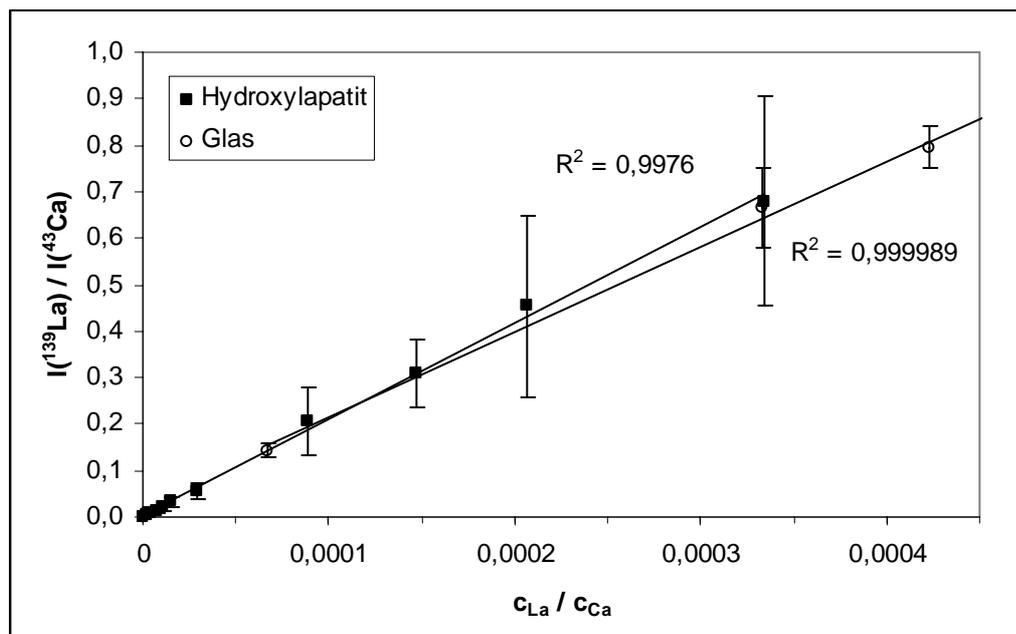


Abb. 4-17 Beispiel der Kalibrationsgeraden für ^{139}La , die mit Punktablationen auf Hydroxylapatit-Standards und Glas-Referenzmaterialien unter den in Tabelle 4-9 aufgeführten Messbedingungen erhalten wurden

Für die Punktablationen sind nur geringe matrixabhängige Unterschiede in den Anstiegen der Kalibrationsgeraden zu erkennen. Die Matrixabhängigkeit der Kalibrationen scheint mit den Ablationsvorgängen zusammenhängen, da die gleichen Einstellungen für Laser und ICP-MS für die Untersuchung der beiden Referenzmaterialien verwendet wurden. Der einzige Unterschied bestand zwischen den Ablationsmustern.

Bei den Punktablationen arbeitet sich der Laser in das Material hinein und die folgenden Laserschüsse treffen auf bereits erwärmtes Probenmaterial. Das partikuläre Hydroxylapatit-Material der gepressten Standards scheint sich aufgrund der Laserpulse im ns-Bereich in eine Schmelze umzuwandeln. Damit wird das abgetragene Material glasähnlicher, sodass der Ablationsvorgang mit dem in den Glasstandards vergleichbar ist. Die Anstiege der Kalibrationskurven unterscheiden sich nicht stark.

Die Ursache des großen Unterschieds zwischen der Linienkalibration der Hydroxylapatit-Standards und der Glas-Referenzstandards ist mit den vorliegenden Untersuchungsergebnissen nur schwer zu erklären. Möglicherweise werden aus dem partikulären Hydroxylapatit-Material während der Linienablation verstärkt größere Partikel und Kluster heraus gebrochen. Das würde bei vollständiger Ionisation der Partikel zu einer Intensitätserhöhung führen. Da sich die Intensitäten der Spurenelemente (Seltenerd-Elemente) und des internen Standards (Ca) in gleichem Maße erhöhen, müsste das Intensitätsverhältnis

vergleichbar sein. Das ist jedoch nicht der Fall. Eine Voraussetzung für die vorherige Annahme ist eine minimale Elementfraktionierung zwischen den Seltenen Erd-Elementen und Calcium. GUILLONG et al. [78] und LIU et al. [88] haben gezeigt, dass die Elementfraktionierung für SEE und Ca bei 213 nm-Laser nicht auftritt.

Weiterführende Untersuchungen wurden deshalb mit den in Tabelle 4-10 aufgeführten Messbedingungen durchgeführt. Der Hydroxylapatit-Standard, welcher 50 ppm Seltenerd-Elemente enthält, und das NIST 612 Referenzmaterial, welches ~ 40 ppm Seltenerd-Elemente enthält, wurden mit unterschiedlichen Spotgrößen mittels ineinander gelegten Linienablationen untersucht.

Tab. 4-10 Messbedingungen für die Kalibration mit Linienablationen anhand eines Hydroxylapatit-Standards (50 ppm SEE) und NIST 612-Referenzmaterial (40 ppm SEE)

Lasert	ICP	MS
Wellenlänge: 213 nm	Plasmaleistung: 1200 W	Registrierte Isotope: ^{13}C ,
Pulslänge: 3-5 ns	Transportgas: 0,99 L/min Ar	^{23}Na , ^{25}Mg , ^{27}Al , ^{31}P ,
Muster: Linienablation	Hilfsgas: 0,96 L/min Ar	^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{46}Ca ,
Länge: 1 mm	Kühlgas: 14,4 L/min Ar	^{48}Ca , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{88}Sr ,
Geschwindigkeit: 10 $\mu\text{m/s}$		^{89}Y , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr ,
Spotgröße: 15, 30 und		^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu ,
100 μm		^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy ,
Laserpulsfrequenz: 10 Hz		^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm ,
Energiedichte: 6,6 -		^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{191}Ir , ^{232}Th
7,0 J/cm^2		Messzeit pro Isotop: 10 ms
		Messzyklus: 379 ms

Die Empfindlichkeiten der Seltenerd-Elemente wurden mit der Empfindlichkeit des Calciums für beide Matrizes ins Verhältnis gesetzt. Anschließend wurde der Faktor durch Division des Empfindlichkeitsverhältnisses des Hydroxylapatits durch das des Glases ermittelt. Die Faktoren der einzelnen Seltenerd-Elemente wurden gemittelt und sind in Tabelle 4-11 zusammengefasst.

Tab. 4-11 Faktoren der Empfindlichkeitsverhältnisse (S_{SEE} / S_{Ca}) zwischen Hydroxylapatit- und Glasmatrix bei Linienablationen unter gleichen Bedingungen

Spotgröße	100 μm	30 μm	15 μm
Horizont 1	2,15	2,43	4,27
Horizont 2	1,36	1,46	2,23
Horizont 3	1,27	1,17	1,00
Horizont 4	1,09	1,09	0,81

Horizont 1 entspricht der ersten ablatierten Linie an der Probenoberfläche. Die nachfolgenden Horizonte wurden ineinander gelegt, wie es Abbildung 4-18 schematisch andeutet. Somit entsprechen sie einer Ablation in die Tiefe. Die vorhergehenden Ablationen hinterließen dabei eine Schmelze, in die dann die nachfolgende Ablation erfolgte. Da-

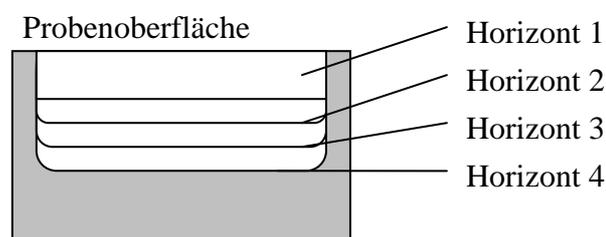


Abb. 4-18 Schema der vier ineinander gelegten Linienablationen

durch wurde das Hydroxylapatit-Material glasähnlicher und die Faktoren (Tab. 4-11) nähern sich einem Wert von 1 an, was zu sehr ähnlichen Anstiegen der Kalibrationsgeraden führt.

Auffällig ist, dass der Unterschied zwischen Hydroxylapatit- und Glas-Matrix mit kleineren Spotgrößen bis zum Faktor 4 zunimmt. Bei kleinen Spotgrößen wird aber bereits für den dritten Horizont der Faktor 1 erreicht, bei größeren Spotgrößen erst für den Vierten, was darauf hindeutet, dass die Korngrößenverteilung für kleine Laserspotgrößen eher zu kleinen Partikeln verschoben wird als dies für größere Laserspotgrößen der Fall ist.

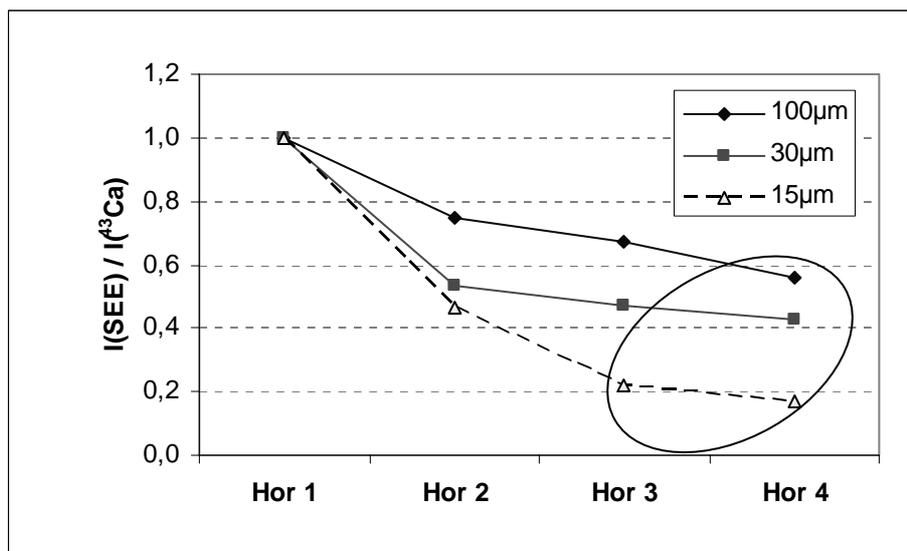


Abb. 4-19 Auf Horizont 1 normierte, über ausgewählte SEE (^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{157}Gd , ^{163}Dy) gemittelte Intensitätsverhältnisse von SEE zu ^{43}Ca ; Im markierten Bereich befinden sich die Ablationslinien, die Empfindlichkeitsverhältnisse liefern, die mit NIST 612- oder Punkt-Kalibrationen erreicht werden können.

Die im markierten Bereich der Abbildung 4-19 befindlichen Intensitätsverhältnisse gehören zu den Ablationslinien, die Empfindlichkeitsverhältnisse liefern, die mit NIST 612- oder Punkt-Kalibrationen erreicht werden. In allen anderen Horizonten werden zu hohe Empfindlichkeitsverhältnisse von Seltenerd-Elementen zu ^{43}Ca in der Hydroxylapatitmatrix erhalten. Da für alle hier verglichenen Untersuchungen derselbe Hydroxylapatit-Standard verwendet wurde, sind die Konzentrationen an Seltenerd-Elementen und Calcium für alle Bahnen gleich. Die Unterschiede der Empfindlichkeitsverhältnisse sind somit auf Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen zurückzuführen. Hohe Intensitätsverhältnisse sind auf eine hohe Intensität der Signale der Seltenerd-Elemente oder auf eine zu geringe Intensität des Calciumsignals zurückzuführen. Der wahrscheinlichere Fall ist, dass die Calciumintensität zu gering ist. Das deutet darauf hin, dass die Partikel aufgrund ihrer Größe nicht vollständig im ICP aufschmelzen. Die oberflächlich adsorbierten Seltenerd-Elemente werden vollständig ionisiert, während ein Hydroxylapatitkern übrig bleibt, sodass ein gewisser Ca-Anteil bei der Berechnung des Verhältnisses nicht berücksichtigt werden kann. Die großen Partikel entstehen bei der ersten Ablation der unbehandelten Oberfläche. KUHN et al. [87] konnte dies bei Punktablationen ebenfalls für die ersten, oberflächennahen Ablationsschüsse zeigen. Das Abtragen größerer Partikel ist bei pulverförmigen Proben noch wahrscheinlicher als in kompakten Festkörpern. Die

Korngröße des verwendeten Pulvers spielt möglicherweise eine große Rolle für das Auftreten der oben beschriebenen Effekte (Kapitel 4.2.).

Für die drei untersuchten Laserspotgrößen werden außerdem unterschiedliche Intensitätsverhältnisse gemessen, obwohl die Konzentrationsverhältnisse konstant sind. Da für alle Messungen die gleichen Messbedingungen verwendet wurden, ist diese Beobachtung entweder auf die Korngrößenverteilung der ablatierten Partikel oder auf die ablatierte Masse oder auf beides zurückzuführen. Für die Ablation von NIST 610 Referenzmaterial konnte eine massenabhängige Fraktionierung im ICP nachgewiesen werden [184]. Für eine Aussage, ob und in welchem Maß diese Fraktionierung auch in der Hydroxylapatitmatrix auftritt, sind weitere Untersuchungen notwendig.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei oberflächennahen Linienablationen spezielle Ablationsbedingungen vorliegen. Die Signale der Linienablationen bei den Realproben sind nicht mit Glas-Referenzmaterialien oder über eine Punkt-Kalibration mit Hydroxylapatit-Standards quantitativ auswertbar.

Nachweisgrenzen:

Eine Abschätzung der Nachweisgrenze (NWG) nach Gleichung 14 ist mit den durchgeführten Kalibrationen möglich.

$$NWG = \frac{3 \cdot s}{m} \quad (14)$$

Für die Berechnung der Nachweisgrenze wurde die Standardabweichung s des Intensitätsverhältnisses (I_{SEE} / I_{Ca}) der Blank-Tablette oder der 0,5 ppm-Tablette und der Anstieg m der Kalibrationsgerade herangezogen. Das resultierende Konzentrationsverhältnis wurde mit dem theoretischen Massenanteil des Calciums im Hydroxylapatit multipliziert. Die so erhaltenen Konzentrationen der Seltenerd-Elemente sind in Tabelle 4-12 zusammengefasst.

Tab. 4-12 Nachweisgrenzen in ppm für ausgewählte Seltenerd-Elemente; ermittelt aus der Kalibration anhand der Hydroxylapatit-Standards

Spotgröße	4 µm	15 µm	30 µm	30 µm
Muster	20 µm/s	20 µm/s	50 µm/s	5 Punkte
¹³⁹ La	11,7	0,55	0,53	0,85
¹⁴⁰ Ce	8,4	0,38	0,62	0,22
¹⁴¹ Pr	10,9	0,17	0,58	0,49
¹⁴⁶ Nd	6,0	0,35	0,74	0,18
¹⁵⁷ Gd	11,9	1,74	0,83	0,093
¹⁶³ Dy	-	-	0,78	0,035

Aus Tabelle 4-12 ist ersichtlich, dass die Nachweisgrenzen bei einer Punktablation im Allgemeinen in der gleichen Größenordnung, aber niedriger sind als bei Linienablationen bei gleicher Spotgröße. Die Standardabweichung für die 5 Ablationspunkte ist kleiner als die Standardabweichungen der Linienablationen (Vergleiche Abb. 4-15). Eine wesentliche Rolle für die erreichbare Nachweisgrenze spielt die Vortriebsgeschwindigkeit bei den Linienablationen. Mit niedrigen Vortriebsgeschwindigkeiten sind niedrigere Nachweisgrenzen möglich. Laut GUILLONG et al. [86] werden bei höheren Vortriebsgeschwindigkeiten verstärkt größere Partikel ablatiert. Diese könnten für die hohen Standardabweichungen verantwortlich sein, die wiederum zu hohen Nachweisgrenzen führen. Eine weitere Einflussgröße ist die verwendete Spotgröße. Mit sehr kleinen Spotgrößen ist eine höhere Ortsauflösung möglich, jedoch wird weniger Material ablatiert. Das führt zu einer Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses, sodass höhere Nachweisgrenzen erhalten werden. Das heißt, bei der Verwendung von Linienablationen sollte mit einer niedrigen Vortriebsgeschwindigkeit und einem Spot > 10 µm ablatiert werden.

Ein weiterer Parameter, der die Menge des ablatierten Materials beeinflusst, ist die Laserpulsfrequenz, mit der die Probe ablatiert wird. Für einen Vergleich, welche Laserpulsfrequenz für die Ablation der Realproben verwendet werden sollte, wurden die Ablationsraten einer Realprobe, eines Hydroxylapatit-Standards, einer Hydroxylapatit-Tablette mit 0 % PVA und eines Glas-Referenzmaterials (NIST 612) bei verschiedenen Frequenzen untersucht. In jedes Material wurden 100 µm Krater mit 50 Laserpulsen

ablatiert. Die verwendete Energiedichte betrug $7,0 \text{ J/cm}^2$. Die Kratertiefen wurden mittels axialer chromatischer Aberration bestimmt. Die Ergebnisse sind mit Angabe des Vertrauensbereiches ($P = 95 \%$) in Abbildung 4-20 dargestellt.

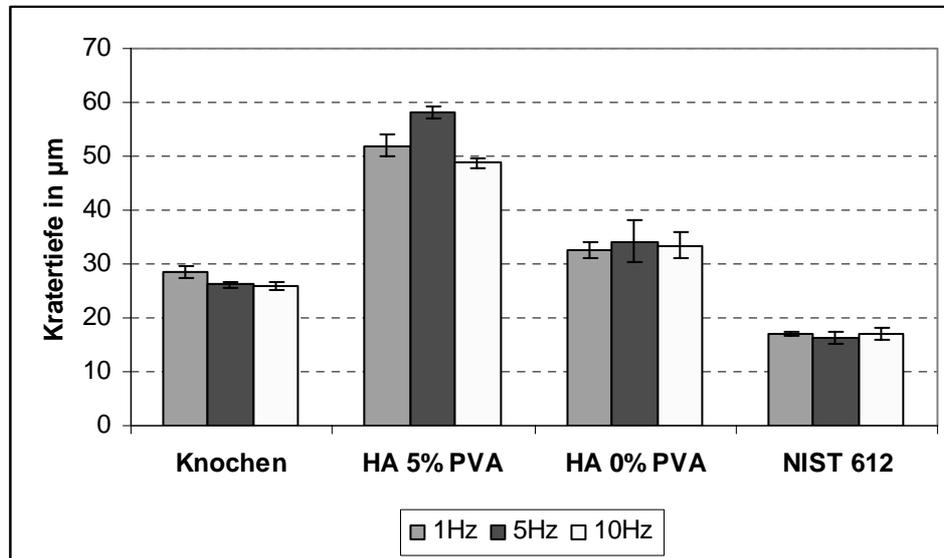


Abb. 4-20 Kratertiefen bei der Ablation mit 50 Pulsen, $100 \mu\text{m}$ Laserspotdurchmesser und 7 J/cm^2 ; ermittelt mit axialer chromatischer Aberration

Die Abbildung 4-20 bestätigt, dass die Ablationsraten bzw. die Kratertiefen für die einzelnen Matrizes unterschiedlich sind. Die Ablationsrate von Hydroxylapatit, dem kein Bindemittel zugesetzt wurde, entspricht der Ablationsrate der Realprobe am ehesten. Die Unterschiede der Kratertiefen zwischen den Matrizes sind größer als die Unterschiede zwischen den verschiedenen Laserpulsfrequenzen. Für die Untersuchung der Realproben ist die Laserpulsfrequenz frei wählbar. Unabhängig davon, welche Art von Referenzmaterial zur Quantifizierung verwendet wird, ist der Bezug auf einen internen Standard, wie z. B. Calcium, aufgrund der unterschiedlichen Abtragsraten unbedingt notwendig.

4.5. Untersuchung ausgewählter Realproben

Die Untersuchungen der drei Knochenschnitte, die wie in Kapitel 4.1. beschrieben hergestellt wurden, richteten sich auf die quantitative Verteilung einiger Elemente, die im Implantatmaterial enthalten waren. Die LA-ICP-MS-Messungen erfolgten sowohl mit Linienablationen (4.5.2.), als auch mit Punktablationen (4.5.3.). Zur Verifizierung der Laserablationsergebnisse wurden die Proben mit PIXE analysiert (4.5.4.).

4.5.1. Beschreibung der Realproben

Die Realproben umfassten drei Knochenschnitte von Kaninchen, denen Magnesium-implantate in die Oberschenkelknochen implantiert wurden. Die Zusammensetzung der Magnesiumlegierung ist in Kapitel 4.1. angegeben. Zusätzlich wurden alle hier untersuchten Implantate mit Magnesiumfluorid beschichtet, welches den Korrosionsprozess der Magnesiumlegierung im Körper zusätzlich verlangsamen sollte. Die untersuchten Knochenschnitte enthalten Proben von Versuchstieren, bei denen das Implantat 2, 6 und 12 Wochen im Organismus verweilte.

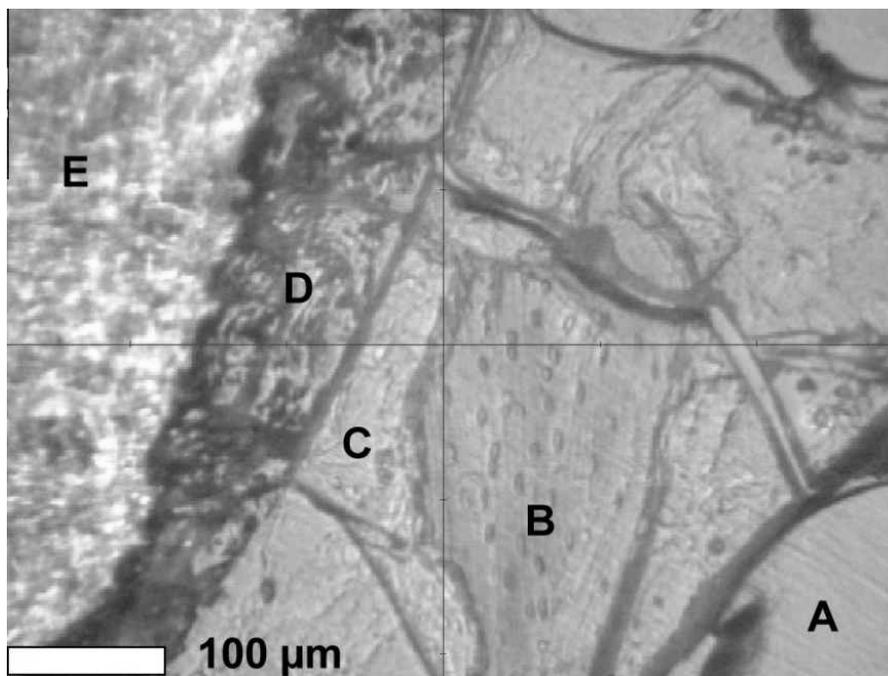


Abb. 4-21 Naheaufnahme der Implantat-Knochen-Grenze im Knochenschnitt der Probe mit 6 wöchiger Verweilzeit des Implantates im Organismus; Beschreibung im Text

In Abbildung 4-21 ist ein Bildausschnitt zu sehen, welcher mit der Laser-Software (MEO; Version 1.9.0.0) beim Fokussieren auf die Probenoberfläche erhalten wurde. An Position A ist die Einbettungsmasse Technovit 7200 zu erkennen. Bei Position B handelt es sich um mineralisches Knochenmaterial. Erkennbar ist das an den kleinen Blasen, bei denen es sich um Osteozyten handelt. Die Entscheidung, welches Material an Position C vorliegt, ist wesentlich schwieriger, da die eindeutige Zuordnung zu Einbettungsmasse oder Knochen nicht möglich ist. Erst nach der Vorablation konnte anhand des Calcium-Ablationssignals eine Zuordnung vorgenommen werden. An Position D befindet sich die Korrosionsschicht. Die Ausprägung der Korrosionsschicht ist innerhalb einer Probe sehr unterschiedlich. Im unteren Bildabschnitt ist sie weniger stark ausgeprägt als im oberen Bildabschnitt. Der Abbau und die mögliche Einlagerung der Elemente des Implantates in den umgebenden Knochen sind innerhalb einer Probe unterschiedlich stark ausgeprägt. Für eine umfassende Beschreibung einer Probe über Mittelwertbildungen müssen deshalb mehrere Positionen um das Implantat herum analysiert werden. Das Implantat selbst ist mit Position E gekennzeichnet.

Ein Problem bei den in dieser Arbeit durchgeführten LA-ICP-MS-Untersuchungen ist die Festlegung der Beprobungsposition, da das durch den Abbauprozess beeinflusste Knochengewebe nicht überall an die Korrosionsschicht grenzt. Bei Linienablationen ist außerdem darauf zu achten, dass die Linie möglichst orthogonal zur Implantatkante verläuft, weil nur in diesem Fall der Abstand vom Implantat direkt, ohne weitere Umrechnungen aus der Messposition ermittelt werden kann. Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Festlegung des Ablationsmusters ist die Erfassung von mineralischem Knochengewebe in einiger Entfernung zum Implantat, um die Untergrundkonzentrationen im Knochen zu bestimmen. Dies kann mit Punktablationen sehr einfach erfolgen, wobei bei dieser Art der Ablation die Abstandsbestimmung der Punkte zum Implantat eine sehr zeitaufwendige Auswertung erfordert.

4.5.2. Quantifizierung von Spurenelementen in Realproben über HA-Standards nach Linienablationen

Die Knochenschnitte wurden mit den in Tabelle 4-13 aufgeführten Ablationsbedingungen untersucht. Die Linienablationen erfolgten vom Rand des Knochens in Richtung des Implantates in der Mitte des Präparateschnitts. Das Ansteigen der Signalintensitäten ist dabei nicht von Ausspüleeffekten überlagert, da von kleinen Konzentrationen zu steigenden Konzentrationswerten hin ablatiert wurde.

Tab. 4-13 Ablationsbedingungen für die Untersuchung der Realproben mit Linienablation

Lasert	ICP	MS
Wellenlänge: 213 nm	Plasmaleistung: 1200 W	Registrierte Isotope: ^{13}C ,
Pulslänge: 3-5 ns	Transportgas: 1,1 L/min Ar	^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{26}Mg , ^{43}Ca ,
Muster: Linienablation	Hilfsgas: 0,96 L/min Ar	^{48}Ca , ^{52}Cr , ^{139}La , ^{140}Ce ,
Geschwindigkeit: 10 $\mu\text{m/s}$	Kühlgas: 14,4 L/min Ar	^{141}Pr , ^{142}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd ,
Spotgröße: 30 μm		^{146}Nd , ^{157}Gd , ^{160}Gd
Laserpulsfrequenz: 10 Hz		Messzeit pro Isotop: 10 ms
Energiedichte: 7,0 J/cm^2		Messzyklus: 199 ms

Für eine übersichtliche Darstellung der erhaltenen Signale wurde die Zeitskala der erfassten Signale über die verwendete Vortriebsgeschwindigkeit in eine Ortsskala umgerechnet. Nach einer Korrektur für den Gasblank und für die Ablationsstrecke auf dem metallischen Implantat konnte der Abstand vom Implantat angegeben werden. Als Beispiele sind in Abbildung 4-22 die Signale für ^{13}C , ^{24}Mg und ^{43}Ca der 6 Wochen-Probe dargestellt.

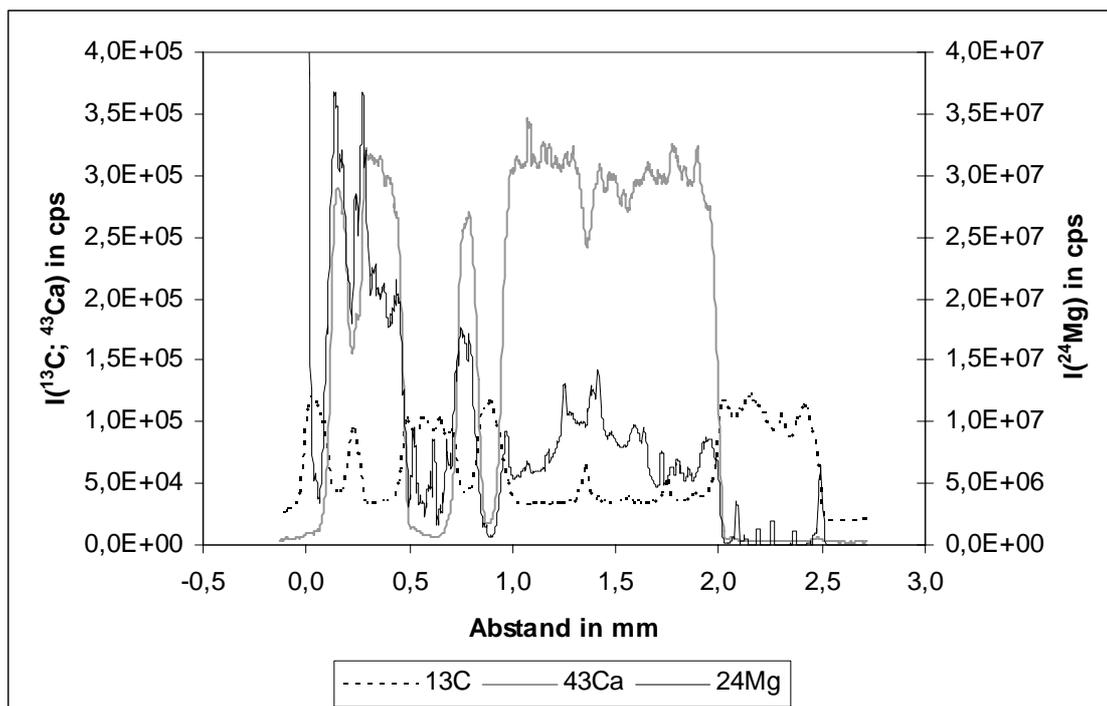


Abb. 4-22 Geglättete Signalintensitäten für ^{13}C , ^{43}Ca und ^{24}Mg bei der Linienablation der 6-Wochen-Probe in Abhängigkeit von der Entfernung zum Implantat

Aus Abbildung 4-22 ist ersichtlich, dass die Signale von ^{13}C und ^{43}Ca entgegengesetzt korrelieren. Das heißt, die Unterscheidung zwischen Knochenmaterial und Einbettungsmasse kann eindeutig erfolgen. Ein Calciumsignal konnte am Implantat nicht direkt registriert werden, da sich an dieser Stelle noch die Korrosionsschicht befand. Das Magnesiumsignal im Knochen in Implantatnähe (0,2 mm Abstand) ist deutlich höher als im Knochen in größerer Entfernung zum Implantat (1,5 mm Abstand).

Die in Abbildung 4-22 gezeigten Signale wurden während der Vorablation aufgezeichnet. Bereits während der Vorablation konnte sich die Korrosionsschicht und in einigen Fällen auch Knochenmaterial vom Polymerträger ablösen. Wenn der Laserstrahl das Implantat erreicht, schmilzt dieses und läuft in der Ablationsspur aus. Diese Vorgänge führten zu einer Zerstörung der interessanten Zone und zu einem möglicherweise verfälschten Signal während der eigentlichen Ablation. Aus diesen Gründen wurde zur Auswertung nur die Vorablation herangezogen, mit der eine Ortsauflösung von 60 μm erreicht werden konnte.

Zur Quantifizierung wurden die in Kapitel 4.2. beschriebenen Hydroxylapatit-Standards verwendet. Da bei den Realproben nur die Vorablation auswertbar war, mussten auch zur Kalibration die Vorablationssignale der Standards herangezogen werden. Untergrund-

korrigierte Intensitäten wurden ins Verhältnis gesetzt und Kalibrationen wie in Abbildung 4-23 erhalten.

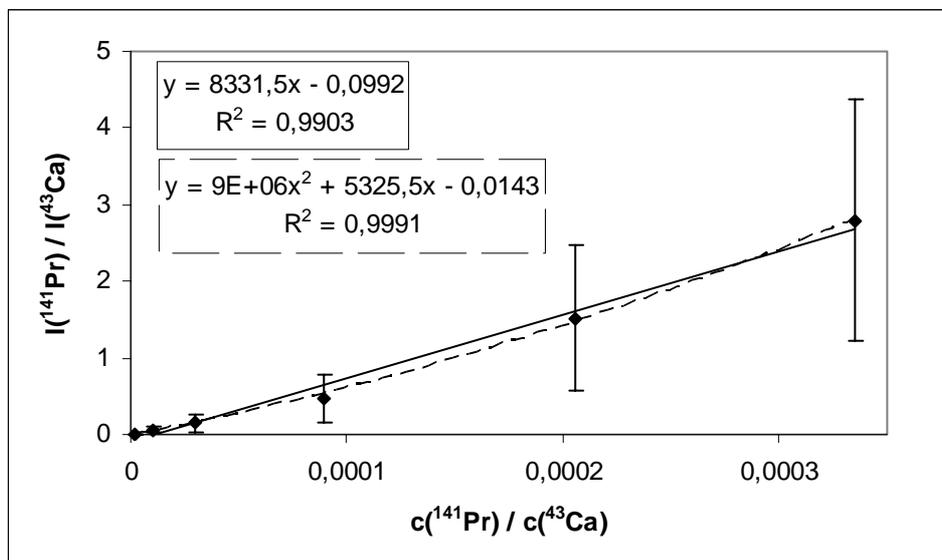


Abb. 4-23 Beispiel für die ^{141}Pr -Kalibrierung mit Linienablation; erhalten unter den in Tabelle 4-13 angegebenen Ablationsbedingungen

Eine quadratische Korrelation hat zwar ein höheres Bestimmtheitsmaß, aber aufgrund der hohen Standardabweichungen der Intensitätsverhältnisse wurde eine lineare Kalibrierung verwendet. Eine Abschätzung der Nachweisgrenze ist nach Gleichung 14 möglich. Die erhaltenen Nachweisgrenzen sind in Tabelle 4-14 zusammengefasst.

Tab. 4-14 Nachweisgrenzen bei der Ablation der Hydroxylapatit-Standards unter den in Tabelle 4-13 angegebenen Ablationsbedingungen

Element	^{139}La	^{140}Ce	^{141}Pr	^{146}Nd	^{157}Gd
NWG in ppm	0,93	0,71	0,54	1,03	0,94

Die Nachweisgrenzen wurden wesentlich von den hohen relativen Standardabweichungen der Seltenerd-Element-Signale bestimmt. Die hohen Standardabweichungen entstehen, da die verwendete Spotgröße im Vergleich zur Korngröße der Hydroxylapatit-Partikel in den Standards klein ist. Dadurch wurden inhomogene Verteilungen der Seltenerd-Elemente erfasst.

Für die Auswertung der Messsignale aus den Realproben wurde der negative Achsenabschnitt der Kalibrierung aufgrund der hohen Standardabweichungen der Intensitäts-

verhältnisse und der nicht äquidistanten Konzentrationsschritte nicht berücksichtigt. Die erhaltenen Konzentrationsverhältnisse wurden mit dem Massenanteil des Calciums im Hydroxylapatit multipliziert und so die Konzentration der Spurenelemente erhalten.

Die oben gezeigte Ablation ist in Abbildung 4-24 für Magnesium mit einer Konzentrationsskala angegeben. Das Signal des internen Standards, ^{43}Ca , ist ebenfalls dargestellt.

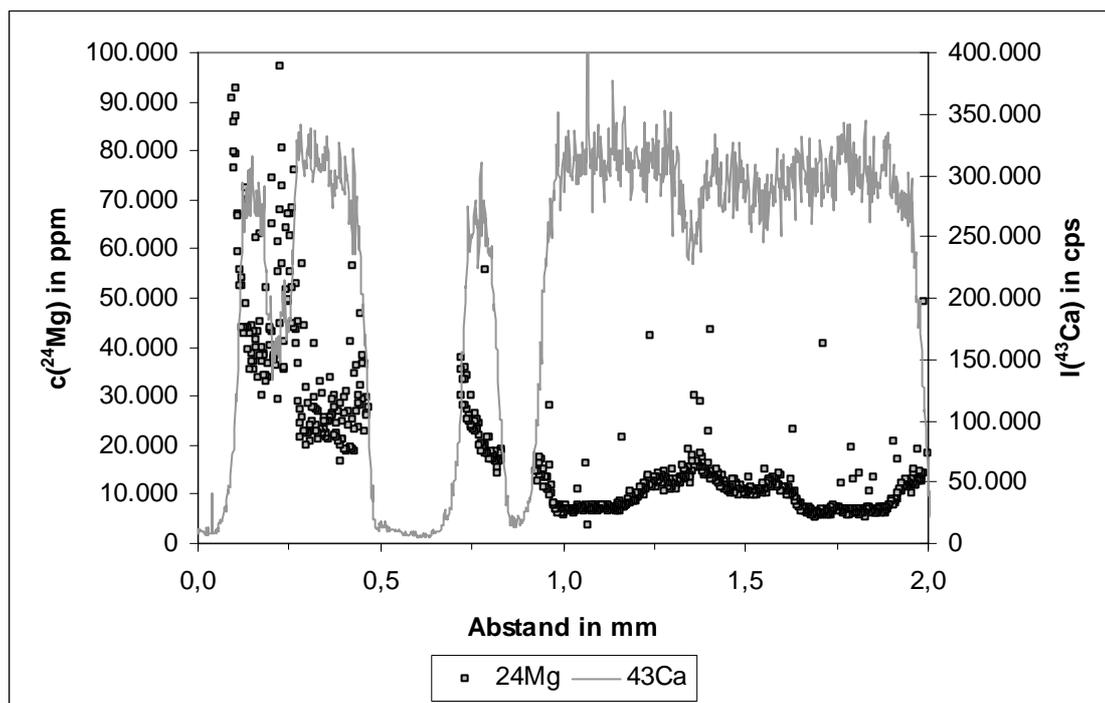


Abb. 4-24 Magnesiumkonzentrationen und geglättete ^{43}Ca -Signalintensität der Linienablation der 6 Wochen-Probe in Abhängigkeit von der Entfernung zum Implantat

Für quantitative Aussagen über die Elementkonzentrationen konnten natürlich nur die Bereiche des Signals herangezogen werden, bei denen Signale des internen Standards Calcium gemessen wurden. Fehlt das Ca-Signal, wird kein Knochenmaterial ablatiert, und es ist nur ein Rauschen zu beobachten.

In Abbildung 4-24 ist weiterhin deutlich zu erkennen, dass die Magnesiumkonzentration zunimmt je näher sich der Knochen am Implantat befindet. Die Mg-Untergrundkonzentration, welche bei etwa 1,75 mm Abstand vom Implantat gemessen werden kann, beträgt rund 6500 ppm Magnesium.

Bis zu welchem Abstand die Implantatbestandteile in den Hydroxylapatit des Knochens eingebaut wurden, konnte nur anhand des Calciumsignals entschieden werden. Da der

Hydroxylapatit keine kompakte Struktur aufweist, sondern eher schwammartig angeordnet ist, war die Beschreibung einer Diffusionszone nur in groben Schritten möglich.

Ab einem Abstand von 1 mm zum Implantat ist die Magnesiumkonzentration auf die Untergrundkonzentration abgesunken. Erstaunlich ist jedoch das Verhalten der Magnesiumkonzentration zwischen 1,8 und 2 mm. In der Mitte des Knochenbälkchens ist die natürliche Untergrundkonzentration des Magnesiums vorhanden. Die Konzentration des Magnesiums am Rand des Knochenbälkchens ist jedoch höher. Die Diffusionszone ist 80 µm breit. Diese hohe Magnesiumkonzentration spricht für eine hohe Austauschrate des Calciums im Hydroxylapatit durch die Magnesiumionen aus dem Implantat auch in dieser Entfernung zum Implantat. Über das Ablationsmuster der Punkte ist eine derartige Beobachtung wahrscheinlich nicht möglich, da bei diesem Ablationsmuster eher in der Mitte eines Knochenbälkchens analysiert wird.

Die Diffusionsstrecken, die anhand der Magnesiumkonzentrationen im Hydroxylapatit ermittelt wurden, sind für die drei Realproben in Tabelle 4-15 zusammengestellt.

Die Seltenerd-Elemente wiesen einen geringeren Massenanteil im Implantat auf und waren deshalb nur in Implantatnähe nachweisbar. Die Untergrundkonzentrationen im Hydroxylapatit des Knochens lagen unterhalb der Nachweisgrenzen. Ein Beispiel für die Bestimmung der Seltenerd-Elemente ist in Abbildung 4-25 dargestellt.

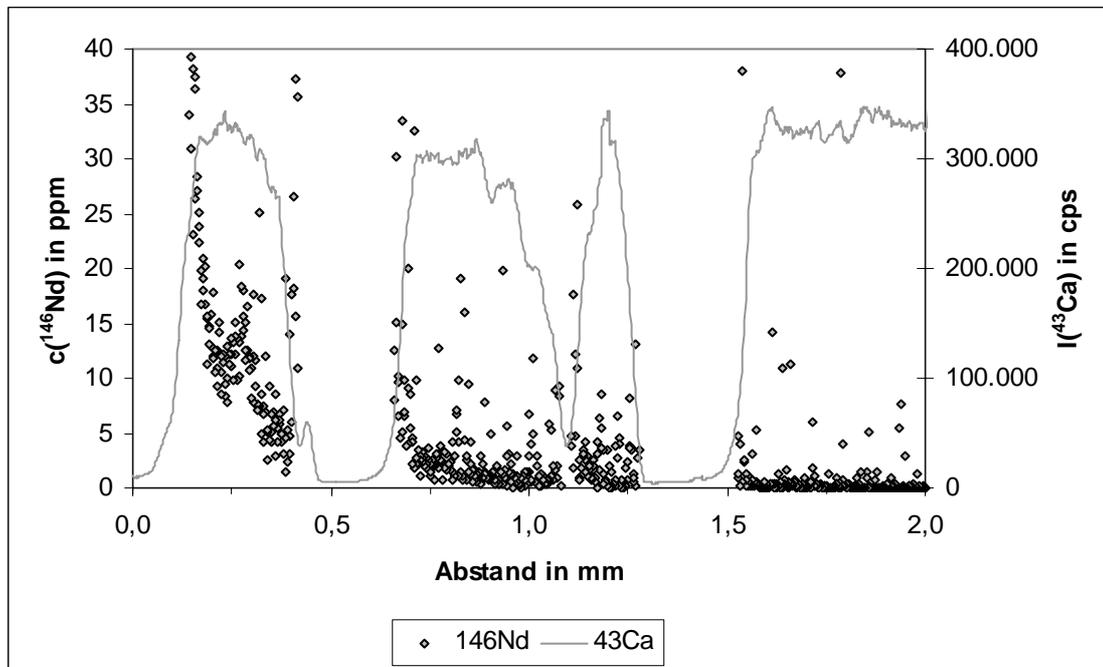


Abb. 4-25 Neodymkonzentrationen und geglättete ^{43}Ca -Signalintensität der Linienablation der 6 Wochen-Probe in Abhängigkeit von der Entfernung zum Implantat

Die maximale Neodymkonzentration im mineralischen Knochenmaterial lag bei rund 40 µg/g in der Nähe des Implantates. Die Konzentrationen der anderen Elemente in den drei Proben sind in Tabelle 4-15 zusammengefasst.

Tab. 4-15 Konzentrationen und Diffusionsstrecken d in den drei untersuchten Knochenschnitten (UG ... Untergrundkonzentration; Imp ... Konzentration in Implantatnähe; NWG ... Nachweisgrenze); Konzentrationsangaben in ppm

Element	2 Wochen		6 Wochen		12 Wochen	
	UG	Imp	UG	Imp	UG	Imp
Mg*	5 000	120 - 310 000	6 500	30-45 000	5-6 000	10-18 000
La	< NWG	2-90	< NWG	50-100	< NWG	bis 2
Ce	< NWG	6-320*	< NWG	90-400*	< NWG	1-4
Pr	< NWG	1-20	< NWG	10-25	< NWG	bis 0,4**
Nd	< NWG	3-80	< NWG	40-100	< NWG	bis 3
d	0,25 – 0,5 mm		1,25 bis > 2 mm		1,6 – 1,7 mm	

* ... > Kalibrationsbereich; ** ... < NWG, aber deutlicher Anstieg der Konzentration

Die Messungen haben gezeigt, dass die Elemente der Implantatlegierung in die mineralische Phase des Knochens eingebaut werden. Es scheint dabei Bereiche zu geben, in denen eine erhöhte Bioaktivität vorhanden ist, denn die Elementkonzentrationen in Implantatnähe unterscheiden sich beispielsweise beim Cer um bis zu zwei Größenordnungen innerhalb eines Knochenschnitts. Nach 6 Wochen sind die Konzentrationen immer noch erhöht. Nach 12 Wochen sind nur noch geringe Konzentrationen der Elemente des Implantats nachweisbar. Auch die Diffusionszonen lassen den Schluss zu, dass sich die Elemente des Implantates zeitweilig in einem größeren Bereich verteilen, dann aber auch wieder abtransportiert werden.

Diese Ergebnisse wurden mit Linienablationen aus Vorablationssignalen ermittelt. Wie in Kapitel 4.4. gezeigt wurde, werden bei dieser Art der Ablation andere Intensitätsverhältnisse aufgrund der Größe der an der Oberfläche ablatierten Partikel gemessen. Dies führt möglicherweise zu unkorrekten Konzentrationswerten. Für eine Überprüfung der mit Linienablation ermittelten Konzentrationsverteilungen wurde deshalb die 6 Wochen-Probe zusätzlich mit Punktablationen untersucht.

4.5.3. Quantifizierung von Spurenelementen in Realproben über verschiedene Referenzmaterialien nach Punktablationen

Die nachfolgenden Ergebnisse wurden im Institut für Anorganische Chemie der ETH Zürich gemessen. Die 6 Wochen-Probe wurde mit einem 193nm-ArF-Laser (GeoLas M, Lambda Physik, Göttingen) ablatiert. Die Analyse des abgetragenen Probenmaterials fand mit einem Elan 6100 DRC-ICP-MS (Perkin Elmer, Norwalk) statt. Die jeweils verwendeten Geräteeinstellungen sind in Tabelle 4-16 zusammengefasst.

Tab. 4-16 Messbedingungen für die Untersuchung der 6 Wochen-Probe mit Punktablationen

Laser	ICP	MS
Wellenlänge: 193 nm Pulslänge: 15 ns Muster: Punktablation Ablationsdauer: 40 s Spotgröße: 30 µm Laserpulsfrequenz: 5 Hz Energiedichte: 10 J/cm ²	Plasmaleistung: 1450 W Transportgas: 1,0 L/min He Zerstäubergas: 0,84 L/min Ar Hilfsgas: 0,8 L/min Ar Kühlgas: 17,8 L/min Ar	Registrierte Isotope: ¹³ C, ²³ Na, ²⁴ Mg, ²⁷ Al, ³¹ P, ⁴² Ca, ⁴³ Ca, ⁴⁴ Ca, ⁴⁶ Ca, ⁴⁸ Ca, ⁵² Cr, ⁵³ Cr, ⁸⁸ Sr, ⁸⁹ Y, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁷ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷³ Yb, ¹⁷⁵ Lu, ¹⁷⁸ Hf, ²³² Th Messzeit pro Isotop: 10 ms Messzyklus: 424 ms

Die Quantifizierung erfolgte über zwei verschiedene Referenzmaterialien. Zum einen wurden Apatit-Standards verwendet, die Seltenerd-Elemente in verschiedenen Konzentrationen enthielten. Diese Standards wurden von ODEGARD nach dem in [185] beschriebenen elektrothermischen Schmelz-Verfahren hergestellt und charakterisiert. Zum anderen wurden die gemessenen Intensitäten über das Referenzmaterial NIST 610 quantitativ ausgewertet.

Die Ablationsstellen wurden im Bereich des mineralischen Knochens festgelegt und zusätzlich in eine grob gezeichnete Skizze eingetragen. Die Abstandsbestimmung erfolgte

für jeden Punkt einzeln mit Hilfe eines Maßstabs anhand ausgedruckter Aufnahmen der Laser-Software oder eines Mikroskops.

Die Ablationssignale wurden mit LAMTRACE[®] ausgewertet. Als interner Standard wurde das ⁴²Ca-Isotop verwendet, da dieses Element in beiden Referenzmaterialien, Apatit und NIST 610, vorhanden ist.

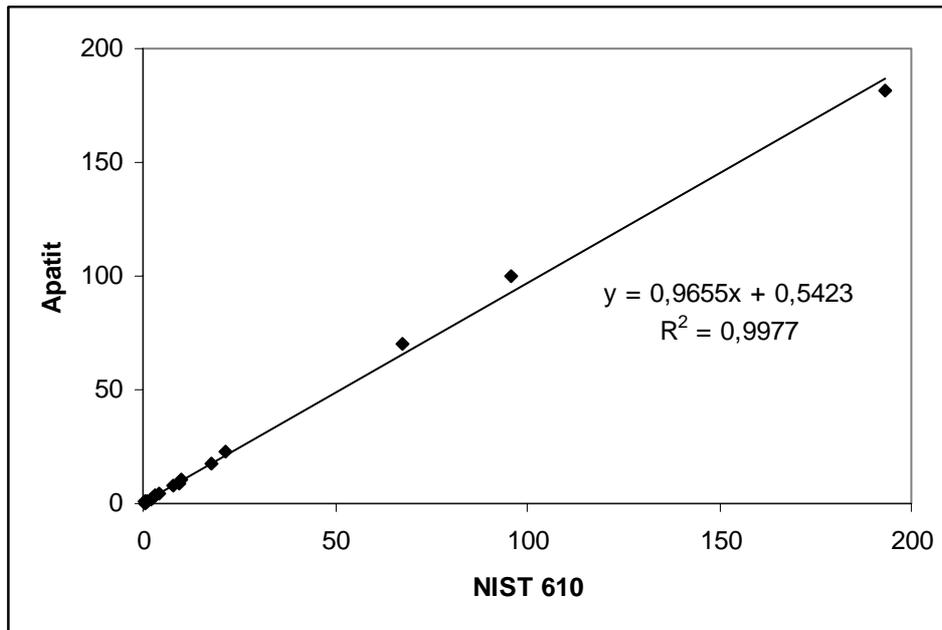


Abb. 4-26 Vergleich der quantitativen Auswertung der Punktablationen über zwei Referenzmaterialien anhand der ¹⁴⁰Ce-Konzentrationen im Knochengewebe der 6 Wochen-Probe

Die quantitativen Auswertungen über diese zwei Referenzmaterialien zeigen nur sehr geringe Unterschiede in den ermittelten Konzentrationen, wie Abbildung 4-26 anhand des ¹⁴⁰Ce-Signals zeigt. Die unterschiedlichen Matrices haben somit einen sehr geringen Einfluss auf das quantitative Ergebnis.

In Abbildung 4-27 ist als Beispiel die quantitative Verteilung von Neodym im Knochengewebe um das Implantat herum dargestellt.

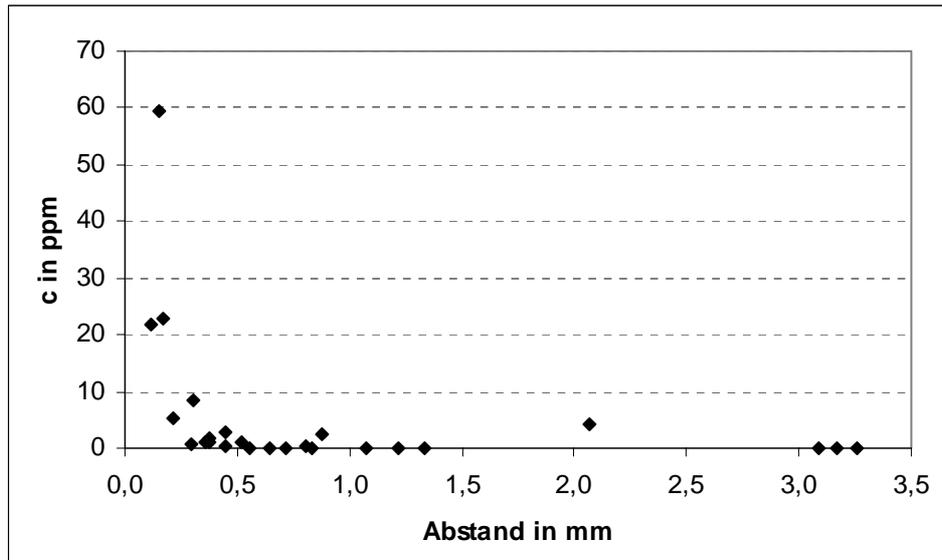


Abb. 4-27 ^{146}Nd -Konzentrationen in mineralischem Knochengewebe der 6 Wochen-Probe in Abhängigkeit von der Entfernung zum Implantat; erhalten durch Punktablationen unter den in Tabelle 4-16 angegebenen Messbedingungen und nach Quantifizierung über NIST 610

Die Untergrundkonzentration des Neodyms, aber auch die der anderen Seltenerd-Elemente, ist sehr gering. Die Diffusionszone erstreckt sich bis zu einem Abstand von etwa 0,5 mm. Die Konzentrationserhöhung in 0,8 und 2,1 mm Entfernung vom Implantat könnte zu der Annahme führen, dass es sich um eine zufällige Erhöhung der Konzentration handelt. Der Vergleich mit Linienablationen (Abb. 4-24) zeigt jedoch, dass auch in diesen Entfernungen noch deutliche Diffusionseffekte vorhanden sind. Die maximale Konzentration im Knochengewebe in Implantatnähe beträgt etwa 60 ppm. Die Konzentrationen der anderen Elemente sind in Tabelle 4-17 zusammengefasst.

Tab. 4-17 Vergleich der ermittelten Konzentrationen mit Linienablationen/Hydroxylapatit-Quantifizierung und Punktablationen/NIST 610-Quantifizierung (UG ... Untergrundkonzentration)

Element	Linienablation / HA		Punktablation / NIST 610	
	UG [ppm]	Implantat [ppm]	UG [ppm]	Implantat [ppm]
Mg	6 500	30-45 000	6 400	55 000
La	< NWG	50-100	< NWG	80
Ce	< NWG	90-400	< NWG	190
Pr	< NWG	10-25	< NWG	20
Nd	< NWG	40-100	< NWG	60

Der Vergleich der beiden Quantifizierungsmethoden zeigt, dass mit beiden Ablationsmustern ähnliche Ergebnisse erhalten wurden. Der Unterschied in den Konzentrationen innerhalb einer Probe ist größer als der Unterschied der Ergebnisse der beiden Ablationsmuster. Die angegebenen Konzentrationswerte sind stark ortsabhängig. Abbildung 4-28 fasst die in der 6 Wochen-Probe ermittelten Neodym-Konzentrationen im mineralischen Knochengewebe zusammen. Die Neodym-Konzentrationen wurden dabei über zwei Ablationsmuster mit unterschiedlichen Quantifizierungsstrategien erhalten.

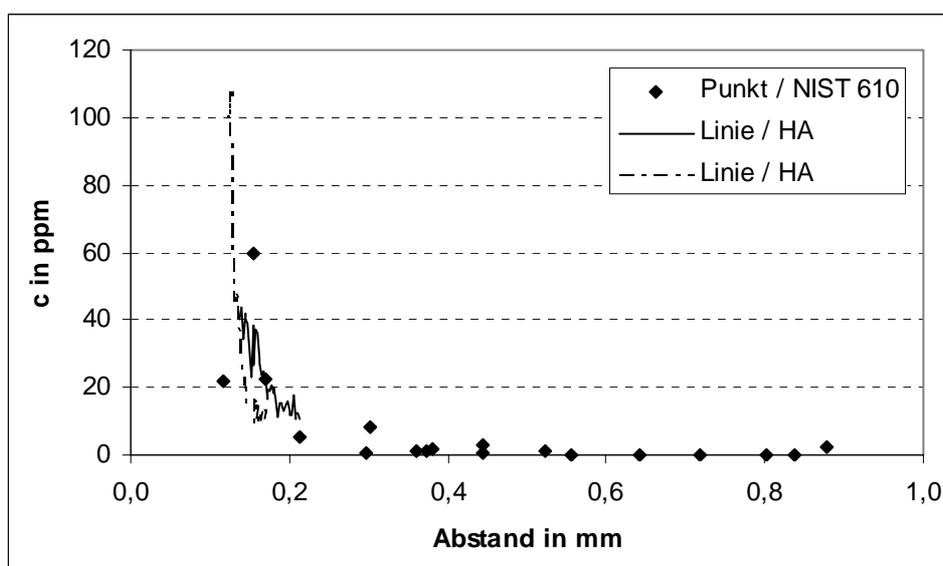


Abb. 4-28 Neodymkonzentration in der 6 Wochen-Probe in Abhängigkeit von der Entfernung zum Implantat

Die ermittelten Konzentrationen sind für beide Ablationsmuster vergleichbar. Während mit den Punktablationen die Probe aufgrund der schlechteren lateralen Ortsauflösung (90 µm) in groben Zügen erfasst wird, geben die beiden Linienablationen die Zone der Diffusion der Implantatbestandteile in den Knochen detaillierter wieder (60 µm Ortsauflösung). Die Punktablationen beschreiben jedoch die Neodymkonzentrationen des gesamten Knochnschnitts, da um das Implantat herum beprobt werden konnte, während die Linienablationen auf nur einer Seite des Implantates stattfanden, wie Abbildung 4-29 zeigt.



Abb. 4-29 Aufnahme des mit Laserablationsmethoden beprobten Knochnschnitts mit einem Implantat, das 6 Wochen im Organismus verweilte

Da im NIST 610 Referenzmaterial mehr als nur die Seltenerd-Elemente und Magnesium enthalten sind, kann, im Gegensatz zu den hergestellten Hydroxylapatit-Standards, eine Quantifizierung für weitere Elemente vorgenommen werden. Dadurch waren auch erste Aussagen zur Verteilung eines weiteren Legierungsbestandteiles, dem Aluminium, möglich. Abbildung 4-30 zeigt die Verteilung des Aluminiums im mineralischen Knochengewebe der 6 Wochen-Probe.

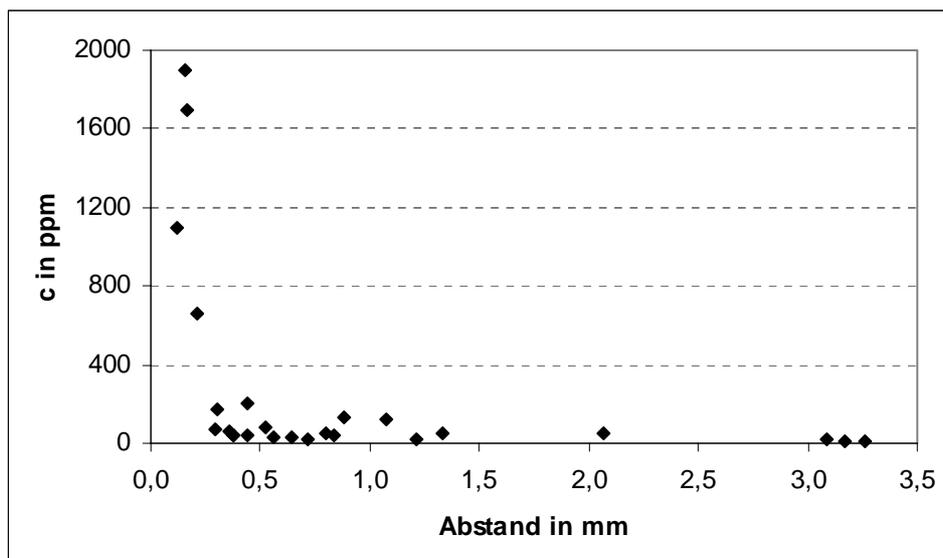


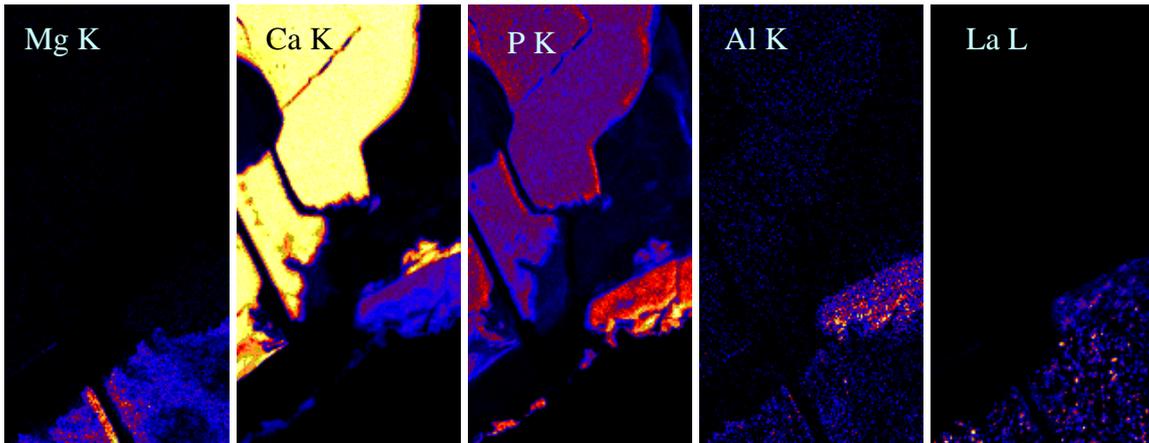
Abb. 4-30 Aluminiumkonzentrationen in mineralischem Knochengewebe der 6 Wochen-Probe in Abhängigkeit von der Entfernung zum Implantat; erhalten durch Punktablationen unter den in Tabelle 4-16 angegebenen Messbedingungen und nach Quantifizierung über NIST 610

Die Untergrundkonzentration, die mit LA-ICP-MS über Punktablationen ermittelt wurden, liegt bei etwa 10 bis 15 ppm. In Implantatnähe beträgt die Aluminiumkonzentration im Knochen 1900 ppm.

4.5.4. Quantifizierung von Spurenelementen in Realproben mit Hilfe von PIXE-Untersuchungen

Die nachfolgenden Messergebnisse wurden am LIPSION (Universität Leipzig; Institut für experimentelle Physik) erhalten. Die Messbedingungen und die verwendete Auswertesoftware sind im Anhang angegeben. Der Durchmesser des Protonenstrahls betrug $0,5 \mu\text{m}$ in diesen Untersuchungen.

Mehrere $400 \times 800 \mu\text{m}$ große Mappings wurden mit etwa halber Überlappung vom Implantat in Richtung der Knochenkante für jeden Knochenschnitt aufgenommen. Abbildung 4-31 zeigt eine der erhaltenen 2D-Verteilungen für Magnesium, Calcium, Aluminium und Lanthan der 6 Wochen-Probe. Eine hohe Farbintensität korreliert mit einer hohen Konzentration.

Abb. 4-31 400 x 800 μm PIXE-Mapping der 6 Wochen-Probe

Im Mg-Mapping ist das Implantat mit einer Laserablationsspur im unteren Abschnitt gut zu erkennen. Die Lage von mineralischem Knochen ist anhand des Ca- und des Phosphor-Mappings ersichtlich. Die nur noch zum Teil vorhandene Korrosionsschicht ist im Al-Mapping erkennbar. Der Vergleich des Al-Mappings mit dem Ca-Mapping weist deutlich auf das Nachwachsen des Knochen in die Korrosionsschicht hin. Signale für die Seltenerd-Elemente, wie beispielsweise im La-Mapping, werden nur für das Implantat und die Korrosionsschicht erhalten. Die Quantifizierung eines Linienscans in diesem Mapping ist in Abbildung 4-32 dargestellt.

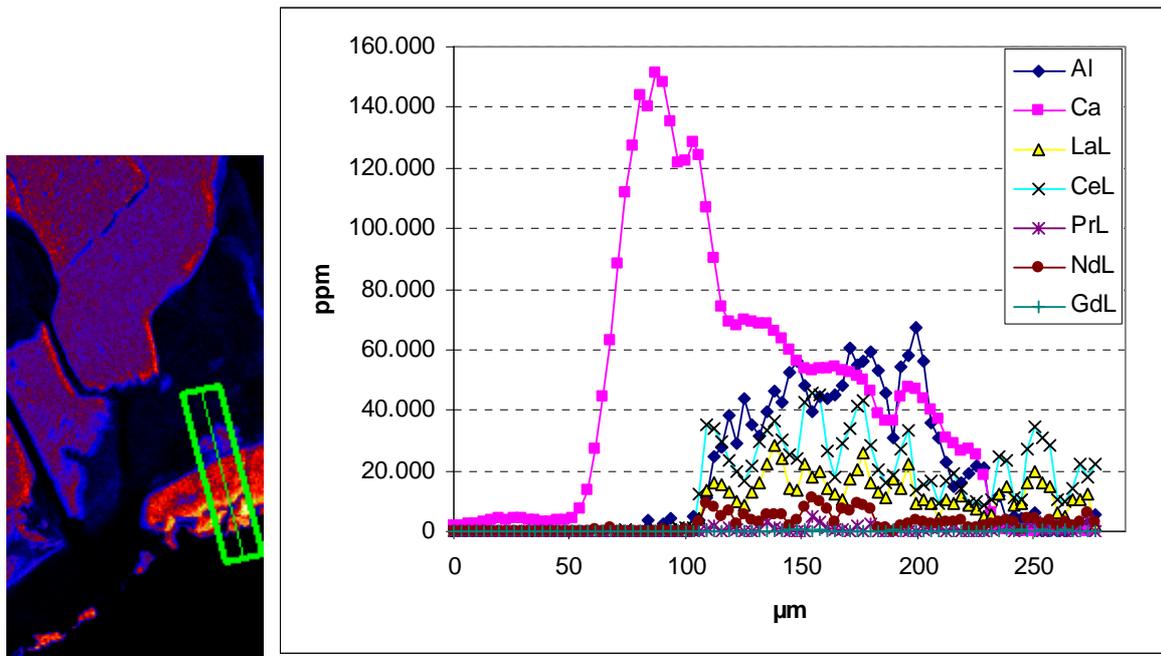


Abb. 4-32 Linienscan im PIXE-Mapping der Abb. 4-31; Links ist das Mapping über die Summe aller pro Messpunkt aufgezeichneten Intensitäten dargestellt.

Der in Abbildung 4-32 dargestellte Linienscan beginnt auf der Einbettungsmasse (bis 55 μm), verläuft über mineralischen Knochen (bis 105 μm) und Korrosionszone (bis 230 μm) und endet schließlich auf dem metallischen Implantat (230-280 μm). Die mit PIXE erreichte laterale Ortsauflösung ist höher als die Ortsauflösung der LA-ICP-MS, die mit Linienablationen erreicht wird.

Der Prozess der Knochenneubildung ist anhand des Calciumsignals in der Korrosionszone deutlich zu erkennen. In der Korrosionszone sind außerdem die Elemente der Implantatlegierung vorhanden. Auffällig ist dabei eine Anreicherung des Aluminiums in der Korrosionsschicht. Im Knochen, der an die Korrosionszone grenzt, sind dagegen die Legierungselemente nur noch in sehr geringer Konzentration nachweisbar. Die Konzentrationen in diesem Bereich des Knochens (103 μm) und in implantatfernen Knochen sind in Tabelle 4-18 angegeben.

Tab. 4-18 Konzentrationen im mineralischen Knochengewebe der 6 Wochen-Probe; ermittelt mit PIXE

Element	Untergrund-Konzentration [ppm]	Konzentration in Implantatnähe [ppm]
Al	480 \pm 780	5100 \pm 1700
La	55 \pm 95	740 \pm 360
Ce	20 \pm 50	1400 \pm 480
Pr	50 \pm 75	0 \pm 310
Nd	60 \pm 90	0 \pm 450

Die in Tabelle 4-18 aufgeführten Elemente sind mit PIXE im implantatfernen Knochen nicht nachweisbar. Die aus 18 Messpunkten berechneten Mittelwerte weisen Standardabweichungen auf, die größer als die Mittelwerte sind. Im Knochengewebe, das direkt an die Korrosionsschicht grenzt, wurden Konzentrationen bestimmt, die bis zu 2 Größenordnungen über den Untergrundwerten liegen. Die angegebenen Konzentrationen entsprechen dem Messpunkt bei 103 μm in Abbildung 4-32. Die aufgeführten Standardabweichungen geben die Standardabweichungen an, die aus den direkten Messsignalen erhalten wurden.

Die ermittelten Konzentrationen in Implantatnähe liegen für Aluminium in der gleichen Größenordnung wie in den Laserablationsmessungen (1900 ppm). Die Konzentrationen der Seltenerd-Elemente waren für Praseodym und Neodym kleiner als die Nachweisgrenzen.

Für Lanthan wurden Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze gefunden. Nur die Cer-Konzentration war erhöht. Die Seltenerd-Elemente wurden anhand ihrer energieschwachen L-Linien ausgewertet, die trotz der geringen spektralen Auflösung von 150 eV überlappen können. Zusätzlich liegen diese Linien in dem Bereich des Spektrums, in dem die Sekundärelektronen-Bremsstrahlung einen erhöhten Untergrund verursacht. Die erhaltenen Intensitäten wurden mit Hilfe einer Quantifizierungssoftware ausgewertet, die auf Fundamentalparametern beruht. Eine unzureichende Anpassung dieser Parameter an die Probenmatrix und eine ungünstige Zählstatistik führte möglicherweise zu überhöhten Cer-Konzentrationsangaben. Cer-Konzentrationen von 0,14 Gew% hätten mit LA-ICP-MS ebenfalls deutlich nachzuweisen sein müssen. Der qualitative Trend der Konzentrationszunahme der Seltenerd-Elemente im Knochen in Richtung des biologisch abgebauten Implantates konnte jedoch bestätigt werden.

Die Calciumkonzentration in Implantatnähe war niedriger (16 Gew%) als im implantatfernen Knochen (22 Gew%). Diese Werte waren niedriger als im Hydroxylapatit-Mineral, aber das Ca/P-Verhältnis stimmte im implantatfernen Knochen mit dem theoretischen Gew%-Verhältnis (2,2) überein. Im Knochengewebe an der Korrosionsschicht war das theoretische Verhältnis nicht nachweisbar. Dies weist auf eine starke Substitution im Hydroxylapatitgitter hin, wie sie bereits in den LA-ICP-MS-Messungen nachgewiesen wurde. Das falsche Ca/P-Verhältnis könnte aber auch ein Hinweis darauf sein, dass an dieser Stelle noch kein Hydroxylapatit vorlag, sondern ein anderes Calciumphosphat, das möglicherweise als Vorstufe zum Hydroxylapatit dient.

Die matrix-unabhängige Quantifizierung der PIXE-Messungen erlaubt eine Beschreibung der Korrosionszone. Die Verifizierung der ermittelten Konzentrationen in der Korrosionsschicht erfordert weitere Untersuchungen mit anderen Analysetechniken. Die Laserablation ist dafür eher ungeeignet, da kein matrix-angepasstes Referenzmaterial für die unbekanntes Abbauprodukte vorhanden ist und auch mit keinem anderen Referenzmaterial quantifiziert werden kann, da dies das Vorhandensein eines internen Standards voraussetzt.

4.6. Zusammenfassung der Untersuchungen zur Verteilung der Seltenerd-Elemente in mineralischem Knochengewebe um ein biologisch abbaubares Implantat

Kalibrationen

Wie die Ergebnisse in Kapitel 4.4. zeigen, ist die quantitative Bestimmung der Elementverteilung in einer Hydroxylapatit-Matrix nicht unproblematisch. In Abhängigkeit vom Ablationsmuster ergeben sich unterschiedliche Empfindlichkeitsverhältnisse der Seltenerd-Elemente gegenüber Calcium. Die Quantifizierung über oft verwendete Referenzmaterialien wie NIST-Glasstandards ist im Fall einer Linienablation als Ablationsmuster nicht möglich. Eine Matrixanpassung ist für dieses Ablationsmuster unbedingt notwendig. Für Punktablationen ist die Art des verwendeten Referenzmaterials indifferent, wenn die Auswertung über einen internen Standard erfolgt.

Die Herstellung der Hydroxylapatit-Standards für die Quantifizierung von Linienablations-signalen wurde im Kapitel 4.2. erläutert. Die nachfolgenden Untersuchungen haben gezeigt, dass für zukünftige Arbeiten die Korngröße des verwendeten Hydroxylapatit-pulvers verringert werden sollte. Aufgrund der gezeigten Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials bedeutet dies einen erhöhten Aufwand für die Gewinnung dieser Korngrößenfraktion. Die Verwendung von Partikeln $< 40 \mu\text{m}$ führt zu einem besseren Korngrößen-Laserspot-Verhältnis, sodass ein geringeres Signalrauschen während der LA-ICP-MS-Untersuchungen zu erwarten ist. Dadurch würden sich auch die Vertrauensbänder der Kalibrationsgeraden verengen.

Die Zugabe der zu untersuchenden Elemente in Form einer wässrigen Lösung führt zu einer akzeptablen Wiederfindung in den Endprodukten. Eine homogenere Verteilung in den Endprodukten wird möglicherweise über eine ethanolsche Lösung erreicht. Eine Beimischung der Seltenerd-Elemente als Feststoffe führt zu dem Problem, dass beispielsweise für einen 50 ppm-Standard weniger als 0,4 mg Dy_2O_3 in rund 6000 mg Hydroxylapatit homogen verteilt werden müssen. Hinzu kommt, dass einige Verbindungen der Seltenerd-Elemente hygroskopisch sind und sich somit nicht für die Herstellung von Festkörperstandards eignen.

Die Zugabe von organischen Stoffen zu den Hydroxylapatit-Standards dient der mechanischen Stabilität der Standards. Ein Einfluss organischer Bestandteile auf die Signalintensitäten der untersuchten Elemente war nicht nachweisbar.

Realproben

Es wurden Knochenschnitte von Versuchstieren untersucht, die 2, 6 und 12 Wochen ein Implantat getragen haben. Die Knochenschnitte wurden mit Linien- und Punktablationen analysiert. Über Punktablationen ist ein rascher Überblick über die Verteilung der Elemente im mineralischen Knochengewebe möglich. Mit Linienablationen sind im Gegensatz dazu Feinstrukturen nachweisbar, da mit Linienablationen eine bessere Ortsauflösung erreichbar ist (Kapitel 3.2.4.). Je nach Fragestellung kann also das entsprechende Ablationsmuster gewählt werden. Wenn die zum Ablationsmuster zugehörige Kalibration verwendet wird, sind die erhaltenen quantitativen Ergebnisse untereinander gut vergleichbar.

Mit der Quantifizierung über den internen Standard Calcium werden in der Nähe des Magnesiumimplantates bis zu 120 000 ppm Magnesium im Knochen nachgewiesen. Das entspricht 12 Gew% Magnesium im Hydroxylapatit des Knochens. Diese hohe Konzentration ändert die vorausgesetzte Stöchiometrie des Hydroxylapatits. Die Formel des hypothetischen Hydroxylapatits würde $Mg_2Ca_3(PO_4)_3OH$ lauten. Die Konzentration des Calciums in diesem Hydroxylapatit ist kleiner als im normalen Hydroxylapatit, auf dem die Quantifizierung beruht. Die bestimmten Konzentrationen der Elemente aus der Implantatlegierung sind somit höher, als in Kapitel 4.5. angegeben, da die Quantifizierung über das Verhältnis von Element zum internen Standard Calcium erfolgt. Die starke Substitution der Ionen im Hydroxylapatitgitter in Implantatnähe konnte mit PIXE-Messungen anhand des Ca/P-Verhältnisses bestätigt werden.

Eine Alternative zum Calcium als internen Standard für LA-ICP-MS-Messungen ist der im Hydroxylapatit enthaltene Phosphor. Das Phosphat des Hydroxylapatits wird möglicherweise ebenfalls durch andere Anionen ausgetauscht, die während des biologischen Abbaus des Implantats entstehen. Der Austausch der Anionen wird dabei nicht so stark ausgeprägt sein wie für die Kationen der Fall ist, da für den entstehenden Knochen die Hydroxylapatitstruktur vorhanden sein muss. Da Phosphor monoisotopisch vorliegt und durch $^{14}N^{16}O^{1}H^+$ und $^7Li^{24}Mg^+$ gestört werden kann, werden sehr hohe Signalintensitäten für diese Hauptkomponente (18,5 Gew% im Hydroxylapatit) erreicht, die über einen längeren Zeitraum den Detektor des Massenspektrometers schädigen könnten.

Ein Verzicht auf den internen Standard bei der quantitativen Auswertung von LA-ICP-MS-Untersuchungen, also die Auftragung der Intensitäten über der Konzentration der Spurenelemente bei der Kalibration, bedeutet die Vernachlässigung der Korrektur für die unter-

schiedlichen Abtragsraten der Kalibrationsstandards und der Realproben. In Abhängigkeit von dem verwendeten Quantifizierungsstandard würden zu hohe oder zu niedrige Konzentrationen ermittelt werden.

Eine Linienablation auf der 6 Wochen-Probe hat gezeigt, dass nicht nur in der Nähe zum Implantat Austauschprozesse im Kationengitter des Hydroxylapatit auftreten. In einer Entfernung von 2 mm zum Implantat sind Diffusionszonen von 80 µm Breite am Rand der Knochenbälkchen zu beobachten. Diese können gebildet werden, da sich zweiwertige Kationen wie Mg^{2+} im Hydroxylapatit möglicherweise besser austauschen lassen als dreiwertige Kationen wie La^{3+} , was den Beobachtungen von TANIZAWA [47] widersprechen würde. Unter Umständen ist die Diffusion der dreiwertigen Kationen in den Knochen nur aufgrund ihres geringeren Anteils im Implantat nicht nachweisbar.

Der Vergleich der drei Proben ist in Abbildung 4-33 anhand der Neodymkonzentration dargestellt.

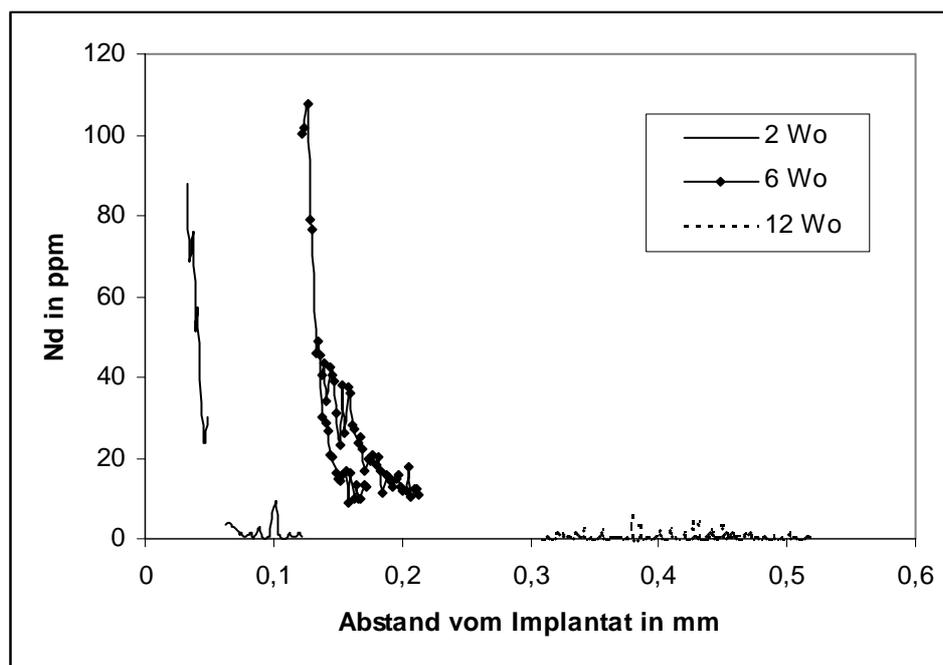


Abb. 4-33 Zusammenfassung der Linienablationen der drei untersuchten Realproben; ermittelt unter den Ablationsbedingungen von Tabelle 4-13

In der 2 Wochen-Probe sank die Konzentration rasch ab. Die 6 Wochen-Probe zeigte nur leicht höhere Konzentrationen in größerem Abstand. Der Abbau des Implantates war zu diesem Zeitpunkt schon sehr weit fortgeschritten. Die Korrosionszone ist größer und somit auch der Abstand des Knochens von der Implantatkante. Die Korrosionszone kann je nach

Verweilzeit im Organismus eine Stärke von bis zu 150 μm aufweisen. Die Abnahme der Konzentration erfolgt ähnlich schnell wie bei der 2 Wochen-Probe. Die Zone aber, in der die Seltenerd-Elemente noch nachweisbar sind, ist breiter. Die Untergrund-Konzentrationen werden in der 6 Wochen-Probe erst in größerer Entfernung zum Implantat angetroffen. Nach 12 Wochen ist die Korrosionszone wesentlich ausgeprägter. Die Neodym-Konzentration ist jedoch auf sehr niedrige Werte abgesunken, was auf einen effizienten Abtransport der Implantatelemente von der Implantationsstelle in andere Organe hinweist.

Eine erhöhte Konzentration der Seltenerd-Elemente aus der Implantatlegierung konnte weder im Serum [186], Blut [186], Knochen [187] noch in Leber [187] innerhalb einer 12-wöchigen Verweildauer des Implantates im Organismus nachgewiesen werden. Die abgebauten Implantatbestandteile verbleiben möglicherweise in weniger mobilen Abbauformen in der Korrosionszone. μ -RFA- und PIXE-Untersuchungen haben gezeigt, dass die Legierungselemente in der Korrosionsschicht vorhanden sind [188]. Für Aluminium wird dabei sogar eine Anreicherung festgestellt. Nach einer 24-wöchigen Verweildauer des Implantates sind nur leicht erhöhte Konzentrationen an Aluminium im Knochen in 4-5 mm Entfernung vom Implantat nachweisbar [187]. Die wahrscheinlichste Erklärung für den Verbleib der biologisch abgebauten Implantatlegierung ist derzeit eine rasche Ausscheidung der abgebauten Legierungselemente aus dem Körper, nachdem sie aus der Korrosionszone herausgelöst wurden.

5. Zusammenfassung

Die quantitative Beschreibung gradueller Konzentrationsveränderungen im μm -Bereich von Festkörpern soll im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der LA-ICP-MS durchgeführt werden. Diese Konzentrationsgradienten reichen vom Prozentbereich in neuartigen $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Halbleitermaterialien bis in den ppm-Bereich bei den Untersuchungen zum Verbleib der Bestandteile biologisch abbaubarer Magnesiumimplantate.

Ergebnisse der Untersuchungen an $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristallen

Die Beschreibung der durch die Diffusion von Schwefel in Zinkselenidkristalle entstandenen graduellen Änderungen der Anionenkonzentrationen setzt eine hohe Empfindlichkeit der verwendeten Messtechnik für die Bestimmung des Schwefels und des Selen voraus. Diese beiden Elemente werden in der ICP-MS durch polyatomare Interferenzen gestört, die mit Hilfe von Kollisions- bzw. Reaktionszellen im Quadrupol-Massenspektrometer beseitigt werden können. Die polyatomare Störung des Schwefelsignals durch Sauerstoff konnte in dieser Arbeit nicht entfernt werden, da bestimmte Geräteparameter (Multipolspannungen) nicht im erforderlichen Maße variiert werden konnten. Der Wechsel des Kollisionsgases vom Wasserstoff-Helium-Gemisch, mit dem die selen-störenden Argon-Dimere entfernt werden können, zu Xenon zeigte keinen weiteren Vorteil bezüglich der Bestimmung des Schwefels mit dem verwendeten ICP-MS. Die Wiedergabe des Konzentrationsgradienten mit LA-ICP-MS erfolgte anhand der Selenkonzentration.

Der Vergleich der mit LA-ICP-MS über Linienablationen erhaltenen Ergebnisse mit der in bisherigen Arbeiten verwendeten Untersuchungsmethode, der REM-EDX-Analyse, zeigt, dass die ermittelten Diffusionsstrecken übereinstimmen. Die mit den verwendeten LA-ICP-MS-Messbedingungen erreichte laterale Ortsauflösung von 5-15 μm ist ausreichend, um den Gradienten in der Schwefelkonzentration in einem ZnSe-Kristall innerhalb des untersuchten Diffusionszeitrahmens (3-10 h) zu charakterisieren.

Für die Bestimmung der Konzentrationen mit LA-ICP-QMS wurden verschiedene Ablationsmuster verwendet. Linienablationen weisen dabei die höhere laterale Ortsauflösung auf, Punktablationen die geringeren Nachweisgrenzen. Das unterschiedliche Ablationsverhalten von selenreichen Kristallen gegenüber schwefelreichen Kristallen

erfordert eine Quantifizierung über einen internen Standard. In dieser Arbeit wurde das Kation Zink als interner Standard verwendet.

Die Stöchiometrie der Diffusionskristalle an der Kristallkante wurde von den zur Verifizierung der LA-ICP-MS-Ergebnisse herangezogenen Analysetechniken unterschiedlich beschrieben. Die Laserablationsmethoden, LA-ICP-QMS und fs-LA-ICP-OES, wiesen eine gute Übereinstimmung der ermittelten Selenkonzentrationen an der Kante der Diffusionskristalle auf, trotz des Nachteils der LA-ICP-QMS, nur eine Anionenart detektieren zu können. Die Ergebnisse mit den größten relativen Standardabweichungen wurden von REM-EDX-Untersuchungen aufgrund des verwendeten Quantifizierungsverfahrens (100 %-Normierung) erhalten.

In dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass innerhalb des untersuchten Diffusionszeitrahmens von 3 bis 10 Stunden keine Zeitabhängigkeit der Diffusionsstrecke besteht. Die ermittelten Diffusionsstrecken in Kristallen mit regelmäßiger Oberfläche haben eine Länge von durchschnittlich 30-40 μm . Eine geringe Selenkonzentration an der Diffusionskristallkante war in allen Diffusionskristallen nachzuweisen, da der vollständige Austausch der Selenionen durch Schwefelionen im Ausgangsmaterial (ZnSe) noch nicht stattgefunden hatte. Aufgrund der Nachteile der 100 %-Normierung bei der Quantifizierung mit REM-EDX sollten quantitative Aussagen zu graduellen Konzentrationsänderungen mit Analysetechniken erfolgen, die die Anionen unabhängig voneinander detektieren. Derzeit eignet sich bereits die LA-ICP-OES dafür. Nach weiteren Optimierungen der ICP-QMS (Kollisionszellentechnologie, Ionenextraktion aus dem ICP) kann diese Analysetechnik ebenfalls der oben erwähnten Anforderung genügen. Die Bestimmung der Stöchiometrie an der Kristallkante allein über den Selengehalt mit LA-ICP-QMS liefert bereits Ergebnisse, die mit fs-LA-ICP-OES vergleichbar sind.

Ergebnisse der Untersuchungen von Knochengewebe in der Umgebung biologisch abbaubarer Magnesiumimplantate

Die quantitative Bestimmung der während des biologischen Abbaus freigesetzten und im umgebenden Knochengewebe resorbierten Implantatbestandteile, speziell der Seltenerd-Elemente, mit LA-ICP-MS ist aufgrund von fehlendem matrix-angepassten, zertifizierten Referenzmaterial nicht direkt möglich. In dieser Arbeit wurden deshalb Kalibrationsstandards aus Hydroxylapatit, dem Grundmineral des Knochens, hergestellt, indem der pulverförmigen Matrix die Seltenerd-Elemente und ein organischer Binder (PVA) in Form

einer wässrigen Lösung zugesetzt wurden. Der Kalibrationsbereich erstreckte sich von 0,5 ppm bis 110 ppm. Für verschiedene Ablationsmuster wurden die Kalibrationen von matrix-angepassten Kalibrationsstandards aus Hydroxylapatit mit Referenzgläsern verglichen, die häufig für Quantifizierungen mit LA-ICP-MS eingesetzt werden. Für Linienablationen konnte ein deutlicher Matrixeffekt nachgewiesen werden, der auch über interne Standardisierung nicht korrigierbar war. Die Ursache dieses Matrixeffekts konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht endgültig aufgeklärt werden.

Einen wesentlichen Einfluss auf die Nachweisgrenzen der Seltenerd-Elemente, die mit LA-ICP-MS anhand der Hydroxylapatit-Standards ermittelt wurden, hat das Verhältnis der Korngröße des für die Herstellung der Hydroxylapatit-Standards verwendeten Pulvers zur Laserspotgröße, die für die Untersuchung benutzt wurde. Für eine hohe laterale Ortsauflösung sind kleine Spotgrößen notwendig. Aus dem in dieser Arbeit eingesetzten Hydroxylapatitpulver sind Partikel mit Durchmessern, die wesentlich kleiner sind als der verwendete Laserspot, nicht in ausreichender Menge abtrennbar. Deshalb werden inhomogene Verteilungen der Seltenerd-Elemente in den Hydroxylapatit-Standards mit sehr kleinen Laserspotgrößen erfasst. Die erhaltenen Signalintensitäten der Seltenerd-Elemente weisen aus diesem Grund hohe Standardabweichungen auf. Unter den Messbedingungen, die für die Untersuchung der Realproben benutzt wurden, lagen die ermittelten Nachweisgrenzen bei $\sim 1 \mu\text{g/g}$.

Anhand der Untersuchungen der Realproben konnten die quantitativen Ergebnisse, die über die Quantifizierung mit Hydroxylapatit-Standards erhalten wurden, mit den Ergebnissen anderer Mess- und Quantifizierungsmethoden überprüft werden. Für die Laserablationsmethoden wurde eine Übereinstimmung der Ergebnisse der Linienablationen, die mit HA-Standards quantifiziert wurden, und der Punktablationen, die mit NIST Glas-Referenzmaterial ermittelt wurden, festgestellt. Mit PIXE konnte der qualitative Trend einer erhöhten Konzentration an Seltenerd-Elementen im implantatnahen Knochengewebe (130 μm Abstand) bestätigt werden.

Über Linienablationen konnten weitere Anreicherungen von Magnesium im mineralischen Knochengewebe auch in größerer Entfernung (bis 2 mm) zum Implantat festgestellt werden.

Während des Abbaus der untersuchten Magnesiumimplantate sind deutliche Anreicherungseffekte der untersuchten Legierungselemente im umgebenden Knochen nachweisbar. Eine Langzeitspeicherung tritt im untersuchten Zeitraum bis 12 Wochen Implantations-

dauer nicht auf. Die untersuchten Legierungselemente werden vermutlich zu einem großen Teil nach Verlassen der Korrosionsschicht über biochemische Prozesse abtransportiert und aus dem Körper ausgeschieden, während sie nur zu einem sehr geringen Teil im direkt an das Implantat grenzenden mineralischen Knochengewebe eingelagert werden. Die Frage, ob die ermittelten Konzentrationen pathogene Wirkungen erzeugen können, muss in weiteren klinischen Studien untersucht werden.

6. Literatur

- [1] Klinghirn, C.; Grundmann, M.; Hoffmann, A.; Meyer, B.; Waag, A.; Physik Journal; **2006**; 5(1); 33-38.
- [2] Jüstel, T.; Nikol, H.; Ronda, C.; Angew. Chem.; **1998**; 110; 3250-3271.
- [3] Nazarov, M. V.; Mater. Sci. Eng.; **2002**; B91-92; 349-352.
- [4] Yoshino, K.; Menon, A.; Yoneta, M.; Ando, K.; J. Mater. Sci. Mater. Electron.; **2003**; 14(5-7); 421-425.
- [5] Neumark, G. F.; Park, R. M.; DePuydt, J. M.; Phys. Today; **1994**; 47; 26-32.
- [6] Imajuku, W.; Takahashi, M.; Kobayashi, M.; Yoshikawa, A.; Jpn. J. Appl. Phys.; **1995**; 34; 1861-1866.
- [7] Sou, I. K.; Ma, Z. H.; Wong, K. L.; Appl. Phys. Lett.; **1999**; 75(23); 3707-3709.
- [8] Godlewski, M.; Guziewicz, E.; Kopalko, K.; Lusakowska, E.; Dynowska, E.; Godlewski, M. M.; Goldys, E. M.; Phillips, M. R.; J. Lumin.; **2003**; 102-103; 455-459.
- [9] Homann, T.; Hotje, U.; Binnewies, M.; Börger, A.; Becker, K.-D.; Bredow, T.; Solid State Sci.; **2006**; 8; 44-49.
- [10] d'Ans, J.; Lax, E.; Synowietz, C.; „Taschenbuch für Chemiker und Physiker – Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale“; **1998**; 4. Aufl.; 3. Bd.; Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg; S. 814-817.
- [11] Rose, C.; „Chemischer Transport fester Lösungen zur Substitution im Anionen-Teilgitter von Ionenkristallen“; **2002**; Dissertation; Universität Hannover.
- [12] Hotje, U.; „Darstellung, Charakterisierung und Beschreibung von ionischen Mischphasen“; **2005**; Dissertation; Universität Hannover.
- [13] Hotje, U.; Rose, C.; Binnewies, M.; Solid State Sci.; **2003**; 5; 1259-1262.
- [14] Tosch, L.; „Charakterisierung von Zn/S/Se- und Zn/S/Te-Verbindungen mit Konzentrationsgradienten“; **2005**; Diplomarbeit; Universität Hannover.
- [15] Wintermantel, E.; Ha, S.-W.; „Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren“; **2002**; 3. Aufl.; Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York.
- [16] Bierbaum, S.; Beutner, R.; Hanke, T.; Scharnweber, D.; Hempel, U.; Worch, H.; J. Biomed. Mater. Res.; **2003**; 67A; 412-430.
- [17] Bierbaum, S.; Hempel, U.; Geißler, U.; Hanke, T.; Scharnweber, D.; Wenzel, K.-W.; Worch, H.; J. Biomed. Mater. Res.; **2003**; 67A; 431-438.

-
- [18] Rößler, S.; Sewing, A.; Stölzel, M.; Born, R.; Scharnweber, D.; Dard, M.; Worch, H.; J. Biomed. Mater. Res.; **2002**; 64A; 655-663.
- [19] Pompe, W.; Worch, H.; Epple, M.; Friess, W.; Gelinsky, M.; Greil, P.; Hempel, U.; Scharnweber, D.; Schulte, K.; Mater. Sci. Eng. A; **2003**; 362; 40-60.
- [20] Zhang, Z.; Kuijjer, R.; Bulstra, S. K.; Grijpma, D. W.; Feijen, J.; Biomaterials; **2006**; 27; 1741-1748.
- [21] Sun, H.; Mei, L.; Song, C.; Cui, X.; Wang, P.; Biomaterials; **2006**; 27; 1735-1740.
- [22] Heublein, B.; Rohde, R.; Kaese, V.; Niemeyer, M.; Hartung, W.; Haverich, A.; Heart; **2003**; 89; 651-656.
- [23] Staiger, M. P.; Pietak, A. M.; Huadmai, J.; Dias, G.; Biomaterials; **2006**; 27; 1728-1734.
- [24] Serre, C. M.; Papillard, M.; Chavassieux, P.; Voegel, J. C.; Boivin, G.; J. Biomed. Mater. Res.; **1998**; 42A; 626-633.
- [25] Merian, E.; Anke, M.; Ihnat, M.; Stoeppeler, M.; „Elements and their compounds in the environment“; Vol. 2 „Metals and their compounds“; **2004**; 2nd Ed.; Wiley-VCH Verlag; Weinheim.
- [26] Haferkamp, H.; Kaese, V.; Niemeyer, M.; Philipp, K.; Tai, P.-T.; Heublein, B.; Rohde, R.; Mat.-wiss. u. Werkstofftech.; **2001**; 32; 116-120.
- [27] Witte, F.; Kaese, V.; Haferkamp, H.; Switzer, E.; Meyer-Lindenberg, A.; Wirth, C. J.; Windhagen, H.; Biomaterials; **2005**; 26; 3557-3563.
- [28] Witte, F.; Fischer, J.; Nellesen, J.; Crostack, H.-A.; Kaese, V.; Pisch, A.; Beckmann, F.; Windhagen, H.; Biomaterials; **2006**; 27; 1013-1018.
- [29] Sul, Y.-T.; Johansson, C.; Byon, E.; Albrektsson, T.; Biomaterials; **2005**; 26; 6720-6730.
- [30] Zreiqat, H.; Howlett, C. R.; Evans, P.; Schulze-Tanzil, G.; Knabe, C.; Shakibaei, M.; J. Biomed. Mater. Res.; **2002**; 62A; 175-184.
- [31] Weiner, S.; Wagner, H. D.; Annu. Rev. Mater. Sci.; **1998**; 28; 271-298.
- [32] Weiner, S.; Arad, T.; Sabanay, I.; Traub, W.; Bone; **1997**; 20(6); 509-514.
- [33] Rah, D. K.; Yonsei Medical Journal; **2000**; 41(6); 756-765.
- [34] Tadic, D.; Epple, M.; Biomaterials; **2004**; 25; 987-994.
- [35] Sato, M.; Slamovich, E. B.; Webster, T. J.; Biomaterials; **2005**; 26; 1349-1357.

-
- [36] Cyster, L. A.; Grant, D. M.; Howdle, S. M.; Rose, F. R. A. J.; Irvine, D. J.; Freeman, D.; Scotchford, C. A.; Shakesheff, K. M.; Biomaterials; **2005**; 26; 697-702.
- [37] Tachibana, A.; Kaneko, S.; Tanabe, T.; Yamauchi, K.; Biomaterials; **2005**; 26; 297-302.
- [38] Patel, N.; Best, S. M.; Bonfield, W.; Gibson, I. R.; Hing, K. A.; Damien, E.; Revell, P. A.; J. Mater. Sci. Mater. in Med.; **2002**; 13; 1199-1206.
- [39] Willigeroth, S. F.; Beneke, K.; Hannig, M.; Zimehl, R.; Progr. Colloid. Polym. Sci.; **2002**; 121; 1-6.
- [40] Lu, X; Leng, Y.; Biomaterials; **2005**; 26; 1097-1108.
- [41] Peters, F.; "Biologische Kristallisation von Calciumphosphaten – Untersuchung und Simulation"; **2001**; Dissertation; Universität Hamburg.
- [42] Narasaruju, T. S. B.; Phebe, D. E.; J. Mater. Sci.; **1996**; 31; 1-21.
- [43] Ribeiro, C. C.; Barbosa, M. A.; Machado, A. A. S. C.; Tudor, A.; Davies, M. C.; J. Mater. Sci. Mater. in Med.; **1995**; 6; 829-834.
- [44] Ribeiro, C. C.; Gibson, I.; Barbosa, M. A.; Biomaterials; **2006**; 27; 1749-1761.
- [45] Ergun, C.; Webster, T. J.; Bizios, R.; Doremus, R. H.; J. Biomed. Mater. Res.; **2002**; 59A; 305-311.
- [46] Webster, T. J.; Ergun, C.; Doremus, R. H.; Bizios, R.; J. Biomed. Mater. Res.; **2002**; 59A; 312-317.
- [47] Tanizawa, Y.; Sawamura, K.; Suzuki, T.; J. Chem. Soc. Faraday Trans.; **1990**; 86(7); 1071-1075.
- [48] Tanizawa, Y.; Sawamura, K.; Suzuki, T.; J. Chem. Soc. Faraday Trans.; **1990**; 86(24); 4025-4029.
- [49] Günther, D.; Hattendorf, B.; Trends Anal. Chem.; **2005**; 24(3); 255-265.
- [50] Gray, A. L.; Analyst; **1985**; 110; 551-556.
- [51] Norman, M. D.; Griffin, W. L.; Pearson, N. J.; Garcia, M.; O'Reilly, S. Y.; J. Anal. At. Spectrom.; **1998**; 13; 477-482.
- [52] Klemm, W.; Bombach, G.; Fresenius J. Anal. Chem.; **2001**; 370; 641-646.
- [53] Günther, D.; Audétat, A.; Frischknecht, R.; Heinrich, C. A.; J. Anal. At. Spectrom.; **1998**; 13; 263-270.
- [54] Pickardt, C.; Becker, J. S.; Dietze, H.-J.; Fresenius J. Anal. Chem.; **2000**; 368; 173-181.

- [55] Sanborn, M.; Telmer, K.; J. Anal. At. Spectrom.; **2003**; *18*; 1231-1237.
- [56] Vander Putten, E.; Dehairs, F.; André, L.; Baeyens, W.; Anal. Chim. Acta; **1999**; *378*; 261-272.
- [57] Tolant, H.; Perkins, B.; Pearce, N.; Keenan, F.; Leug, M. J.; J. Anal. At. Spectrom.; **2000**; *15*; 1143-1148.
- [58] Ghazi, A. M.; Shuttleworth, S.; Angulo, S. J.; Pashley, D. H.; J. Anal. At. Spectrom.; **2000**; *15*; 1335-1341.
- [59] Resano, M.; Perez-Arantegui, J.; Garcia-Ruiz, E.; Vanhaecke, F.; J. Anal. At. Spectrom.; **2005**; *20*; 508-514.
- [60] Ponting, M.; Evans, J. A.; Pashley, V.; Archaeometry; **2003**; *45(4)*; 591-597.
- [61] James, W. D.; Dahlin, E. S.; Carlson, D. L.; J. Radioanal. Nucl. Chem.; **2005**; *263(3)*; 697-702.
- [62] Schultheis, G.; Prohaska, T.; Stinger, G.; Dietrich, K.; Jembrih-Simbürger, D.; Schreiner, M.; J. Anal. At. Spectrom.; **2004**; *19*; 838-843.
- [63] Smith, K.; Horton, K.; Watling, R. J.; Scoullar, N.; Talanta; **2005**; *67*; 402-413.
- [64] Deconinck, I.; Latkoczy, C.; Günther, D.; Govaert, F.; Vanhaecke, F.; J. Anal. At. Spectrom.; **2006**; *21*; 279-287.
- [65] Latkoczy, C.; Becker, S.; Ducking, M.; Günther, D.; Hoogewerff, J. A.; Almirali, J. R.; Buscaglia, J.; Dobney, A.; Koons, R. D.; Montero, S.; Van der Peijl, G. J. Q.; Stoecklein, W. R. S.; Trejos, T.; Watling, J. R.; Zdanowicz, V. S.; J. Forens. Sci.; **2005**; *50(6)*; 1327-1341.
- [66] Scadding, C. J.; Watling, J. R.; Thomas, A. G.; Talanta; **2005**; *67*; 414-424.
- [67] Reinhardt, H.; Kriews, M.; Miller, H.; Schrems, O.; Lüdke, C.; Hoffmann, E.; Skole, J.; Fresenius J. Anal. Chem.; **2001**; *370*; 629-636.
- [68] Reinhardt, H.; Kriews, M.; Miller, H.; Lüdke, C.; Hoffmann, E.; Skole, J.; Anal. Bioanal. Chem.; **2003**; *375*; 1265-1275.
- [69] Venkatachalam, A.; Jakubowski, N.; Feldmann, I.; Manz, A.; Koehler, C.; Roos, P. H.; Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology; **2006**; *372*; Suppl. 7; 121.
- [70] Krause-Buchholz, U.; Becker, J. S.; Zoriy, M.; Pickhardt, C.; Przybylski, M.; Rödel, G.; Becker, J. S.; Int. J. Mass Spectrom.; **2006**; *248*; 56-60.
- [71] Hutchinson, R. W.; Cox, A. G.; McLeod, C. W.; Marshall, P. S.; Harper, A.; Dawson, E. L.; Howlett, D. R.; Anal. Biochem.; **2005**; *346*; 225-233.

-
- [72] Ghazi, A. M.; Wataha, J. C.; O'Dell, N. L.; Singh, B. B.; Simmons, R.; Shuttleworth, S.; J. Anal. At. Spectrom.; **2002**; *17*; 1295-1299.
- [73] Feldmann, J.; Kindness, A.; Ek, P.; J. Anal. At. Spectrom.; **2002**; *17*; 813-818.
- [74] Kindness, A.; Sekaran, C. N.; Feldmann, J.; Clin. Chem.; **2003**; *49(11)*; 1916-1923.
- [75] Becker, J. S.; Zoriy, M. V.; Dehnhardt, M.; Pickhardt, C.; Zilles, K.; J. Anal. At. Spectrom.; **2005**; *20*; 912-917.
- [76] Becker, J. S.; Zoriy, M. V.; Pickhardt, C.; Palomero-Gallagher, N.; Zilles, K.; Anal. Chem.; **2005**; *77*; 3208-3216.
- [77] Jackson, B. J.; Harper, S.; Smith, L.; Flinn, J.; Anal. Bioanal. Chem.; **2006**; *384*; 951-957.
- [78] Guillong, M.; Horn, I.; Günther, D.; J. Anal. At. Spectrom.; **2003**; *18*; 1224-1230.
- [79] Horn, I.; Günther, D.; Guillong, M.; Spectrochim. Acta; **2003**; *58B*; 1837-1846.
- [80] Horn, I.; von Blankenburg, F.; Schönberg, R.; Steinhöfel, G.; Markl, G.; Geochim. Cosmochim. Acta; **2006**; *70(14)*; 3677-3688.
- [81] Bäuerle, D.; „Laser Processing and Chemistry“; **2000**; 3rd Ed.; Springer Verlag; Berlin, Heidelberg, New York.
- [82] Russo, R. E.; Mao, X.; Liu, C.; Gonzalez, J.; J. Anal. At. Spectrom.; **2004**; *19*; 1084-1089.
- [83] Outridge, P. M.; Doherty, W.; Gregoire, D. C.; Spectrochim. Acta; **1997**; *52B*; 2093-2102.
- [84] Eggins, S. M.; Kinsley, L. P. J.; Shelley, J. M. G.; Appl. Surf. Sci.; **1998**; *127-129*; 278-286.
- [85] Russo, R. E.; Mao, X. L.; Borisov, O. V.; Liu, H.; J. Anal. At. Spectrom.; **2000**; *15*; 1115-1120.
- [86] Guillong, M.; Günther, D.; J. Anal. At. Spectrom.; **2002**; *17*; 831-837.
- [87] Kuhn, H.-R.; Guillong, M.; Günther, D.; Anal. Bioanal. Chem.; **2004**; *378*; 1069-1074.
- [88] Liu, H.; Borisov, O. V.; Mao, X.; Shuttleworth, S.; Russo, R. E.; Appl. Spec.; **2000**; *54(10)*; 1435-1441.
- [89] Kuhn, H.-R.; Günther, D.; Anal. Bioanal. Chem.; **2005**; *383*; 434-441.
- [90] Hergenröder, R.; J. Anal. At. Spectrom.; **2006**; *21*; 517-524.
- [91] Fryer, B. J.; Jackson, S. E.; Longerich, H. P.; Can. Min. J.; **1995**; *33*; 303-312.

-
- [92] Günther, D.; Jackson, S. E.; Longerich, H. P.; Spectrochim. Acta; **1999**; *54B*; 381-409.
- [93] Russo, R. E.; Mao, X.; Liu, H.; Gonzalez, J.; Mao, S. S.; Talanta; **2002**; *57*; 425-451.
- [94] Liu, C.; Mao, X.; Mao, S. S.; Greif, R.; Russo, R. E.; Anal. Chem.; **2005**; *77*; 6687-6691.
- [95] Bleiner, D.; Lienemann, P.; Vonmont, H.; Talanta; **2005**; *65*; 1286-1294.
- [96] Bi, M.; Ruiz, A. M.; Gornushkin, I.; Smith, B. W.; Winefordner, J. D.; Appl. Surf. Sci.; **2000**; *158*; 197-204.
- [97] Horn, I.; Günther, D.; Appl. Surf. Sci.; **2003**; *207*; 144-157.
- [98] Figg, D. J.; Cross, J. B.; Brink, C.; Appl. Surf. Sci.; **1998**; *127-129*; 287-291.
- [99] Hattendorf, B.; Günther, D.; Anal. Chem.; **2003**; *75(15)*; 341A-347A.
- [100] Günther, D.; Anal. Bioanal. Chem.; **2002**; *372*; 31-32.
- [101] Chan, G. C.-Y.; Chan, W. T.; Mao, X.; Russo, R. E.; Spectrochim. Acta; **2000**; *55B*; 221-235.
- [102] Chan, G. C.-Y.; Chan, W. T.; Mao, X.; Russo, R. E.; Spectrochim. Acta; **2001**; *56B*; 77-92.
- [103] Rodushkin, I.; Axelsson, M. D.; Malinovsky, D.; Baxter, D. C.; J. Anal. At. Spectrom.; **2002**; *17*; 1223-1230.
- [104] Skoog, D. A.; Leary, J. J.; „Instrumentelle Analytik“; **1996**; Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg.
- [105] Montaser, A.; „Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry“; **1998**; Wiley-VCH; New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto.
- [106] Jarvis, K. E.; Gray, A. L.; Houk, R. S.; „Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry“; **1992**; Blackie-Verlag; Glasgow, London.
- [107] Thomas, R.; „Practical Guide to ICP-MS“; **2004**; Marcel Dekker Inc.; New York, Basel.
- [108] Nelms, S. M.; „ICP Mass Spectrometry Handbook“; **2005**; Blackwell Publishing Ltd.; Oxford.
- [109] Leach, A. M.; Hieftje, G. M.; Anal. Chem.; **2001**; *73*; 2959-2967.
- [110] Latkoczy, C.; Günther, D.; J. Anal. At. Spectrom.; **2002**; *17*; 1264-1270.
- [111] Tiepolo, M.; Chem. Geol.; **2003**; *199*; 159-177.

-
- [112] Koppenaar, D. W.; Eiden, G. C.; Barinaga, C. J.; J. Anal. At. Spectrom.; **2004**; *19*; 561-570.
- [113] Tanner, S. D.; Baranov, V. I.; Bandura, D. R.; Spectrochim. Acta; **2002**; *57B*; 1361-1452.
- [114] Tanner, S. D.; Baranov, V. I.; Vollkopf, U.; J. Anal. At. Spectrom.; **2000**; *15*; 1261-1269.
- [115] Schaumlöffel, D.; Tagungsbeitrag CANAS **2005**; <http://www.canas.de/programm.htm>; 17.6.06; 21:20 Uhr.
- [116] Mason, P. R. D.; Kaspers, K.; van Bergen, M. J.; J. Anal. At. Spectrom.; **1999**; *14*; 1067-1074.
- [117] Koyanagi, G. K.; Baranov, V. I.; Tanner, S. D.; Bohme, D. K.; J. Anal. At. Spectrom.; **2000**; *15*; 1207-1210.
- [118] Moens, L. J.; Vanhaecke, F. F.; Bandura, D. R.; Baranov, V. I.; Tanner, S. D.; J. Anal. At. Spectrom.; **2001**; *16*; 991-994.
- [119] Thermo Electron Corporation; „Finnigan ELEMENT XR: Extended Dynamic Range High Resolution ICP-MS“; Technical Note 30064.
- [120] Durrant, S. F.; Ward, N. I.; J. Anal. At. Spectrom.; **2005**; *20*; 821-829.
- [121] Günther, D.; Jackson, S. E.; Longerich, H. P.; Spectrochim. Acta; **1999**; *54B*; 381-409.
- [122] Durrant, S. F.; J. Anal. At. Spectrom.; **1999**; *14*; 1385-1403.
- [123] Longerich, H. P.; Jackson, S. E.; Günther, D.; J. Anal. At. Spectrom.; **1996**; *11*; 899-904.
- [124] Becker, J. S.; Tenzler, D.; Fresenius J. Anal. Chem.; **2001**; *370*; 637-640.
- [125] Raith, A.; Godfrey, J.; Hutton, R. C.; Fresenius J. Anal. Chem.; **1996**; *354*; 163-168.
- [126] Ghazi, A. M.; Shuttleworth, S.; Simmons, R.; Paul, S. J.; Pashley, D. H.; J. Anal. At. Spectrom.; **2002**; *17*; 682-687.
- [127] Jackson, B. P.; Hopkins, W. A.; Baionno, J.; Environ. Sci. Technol.; **2003**; *37*; 2511-2515.
- [128] Watmough, S. A.; Hutchinson, T. C.; Evans, R. D.; Environ. Sci. Technol.; **1998**; *32*; 2185-2190.
- [129] Narewski, U.; Werner, G.; Schulz, H.; Vogt, C.; Fresenius J. Anal. Chem.; **2000**; *366*; 167-170.

-
- [130] Hoffmann, E.; Lüdke, C.; Skole, J.; Stephanowitz, H.; Ullrich, E.; Colditz, D.; Fresenius J. Anal. Chem.; **2000**; 367; 579-585.
- [131] Cousin, H.; Magyar, B.; Microchim. Acta; **1994**; 113; 313-323.
- [132] Bi, M.; Austin, E.; Smith, B. W.; Winefordner, J. D.; Anal. Chim. Acta; **2001**; 435; 309-318.
- [133] Günther, D.; Frischknecht, R.; Müschenborn, H.-J.; Heinrich, C. A.; Fresenius J. Anal. Chem.; **1997**; 359; 390-393.
- [134] Boué-Gigne, F.; Masters, B.-J.; Crighton, J. S.; Sharp, B. L.; J. Anal. At. Spectrom.; **1999**; 14; 1665-1672.
- [135] Falk, H. F.; Hattendorf, B.; Kregel-Rothensee, K.; Wieberneit, N.; Dannen, S. L.; Fresenius J. Anal. Chem.; **1998**; 362; 468-472.
- [136] Leach, J. J.; Allen, L. A.; Aeschliman, D. B.; Houk, R. S.; Anal. Chem.; **1999**; 71; 440-445.
- [137] Günther, D.; Cousin, H.; Magyar, B.; Leopold, I.; J. Anal. At. Spectrom.; **1997**; 12; 165-170.
- [138] Watling, R. J.; J. Anal. At. Spectrom.; **1998**; 13; 927-934.
- [139] Alexander, M. L.; Smith, M. R.; Hartman, J. S.; Mendoza, A.; Koppenaar, D. W.; Appl. Surf. Sci.; **1998**; 127-129; 255-261.
- [140] Robertson, J. D.; Neff, H.; Higgins, B.; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B; **2002**; 189; 378-381.
- [141] Kanngießner, B.; Spectrochim. Acta; **2003**; 58B; 609-614.
- [142] Knowles, M. B.; „The latest advances in axially viewed simultaneous ICP-OES for elemental analysis“; VARIAN Applicationnote io-t01.
- [143] Mao, X. L.; Ciocan, A. C.; Borisov, O. V.; Russo, R. E.; Appl. Surf. Sci.; **1998**; 127-129; 262-268.
- [144] Mao, X. L.; Borisov, O. V.; Russo, R. E.; Spectrochim. Acta; **1998**; 53B; 731-739.
- [145] Motelica-Heino, M.; Donard, O. F. X.; Mermet, J. M.; J. Anal. At. Spectrom.; **1999**; 14; 675-682.
- [146] Pettke, T.; Heinrich, C. A.; Ciocan, A. C.; Günther, D.; J. Anal. At. Spectrom.; **2000**; 15; 1149-1155.
- [147] Böhlke, J. K.; Laeter, J. R.; De Bièvre, P.; Hidaka, H.; Peiser, H. S.; Rosman, K. J. R.; Taylor, P. D. P.; J. Phys. Chem. Ref. Data; **2005**; 34(1); 57-67.
- [148] Pröfrock, D.; Leonhard, P.; Prange, A.; Anal. Bioanal. Chem.; **2003**; 377; 132-139.

-
- [149] Mason, P. R. D.; Kosler, J.; de Hoog, J. C. M.; Sylvester, P. J.; Meffan-Main, S.; J. Anal. At. Spectrom.; **2006**; *21*; 177-186.
- [150] Hann, S.; Koellensperger, G.; Obinger, C.; Furtmüller, P. G.; Stingeder, G.; J. Anal. At. Spectrom.; **2004**; *19*; 74-79.
- [151] Yeh, C.-F.; Jiang, S.-J.; Hsi, T.-S.; Anal. Chim. Acta; **2004**; *502*; 57-63.
- [152] Pröfrock, D.; Leonhard, P.; Wilbur, S.; Prange, A.; J. Anal. At. Spectrom.; **2004**; *19*; 623-631.
- [153] Bouyssiere, B.; Leonhard, P.; Pröfrock, D.; Baco, F.; Lopez Garcia, C.; Wilbur, S.; Prange, A.; J. Anal. At. Spectrom.; **2004**; *19*; 700-702.
- [154] Hattendorf, B.; Günther, D.; J. Anal. At. Spectrom.; **2000**; *15*; 1125-1131.
- [155] McCurdy, E.; Woods, G.; J. Anal. At. Spectrom.; **2004**; *19*; 607-615.
- [156] Leonhard, P.; Pepelnik, R.; Prange, A.; Yamada, N.; Yamada, T.; J. Anal. At. Spectrom.; **2002**; *17*; 189-196.
- [157] de la Flor St. Remy, R. R.; Fernandez Sanchez, M. L.; Lopez Sastre, J. B.; Sanz-Mendel, A.; J. Anal. At. Spectrom.; **2004**; *19*; 616-622.
- [158] Hattendorf, B.; Günther, D.; Spectrochim. Acta; **2003**; *58B*; 1-13.
- [159] Yamada, N.; Takahashi, J.; Sakata, K.; J. Anal. At. Spectrom.; **2002**; *17*; 1213-1222.
- [160] Sloth, J. J.; Larsen, E. H.; J. Anal. At. Spectrom.; **2000**; *15*; 669-672.
- [161] DIN ISO 8466-1:1990; „Water quality – Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance; Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function“, **1990**.
- [162] Mandel, J.; „The statistical analysis of experimental data“; **1964**; John Wiley & Sons, Inc.; New York, London, Sydney.
- [163] Horn, I.; Guillong, M.; Günther, D.; Appl. Surf. Sci.; **2001**; *182*; 91-102.
- [164] Bleiner, D.; Günther, D.; J. Anal. At. Spectrom.; **2001**; *16*; 449-456.
- [165] Donath, K.; Breuner, G.; J. Oral Pathol. Med.; **1982**; *11(4)*; 318-326.
- [166] Hoffmann, E.; Lüdke, C.; Scholze, H.; Fresenius J. Anal. Chem.; **1997**; *359*; 394-398.
- [167] Baker, S. A.; Bi, M.; Aucelio, R. Q.; Smith, B. W.; Winefordner, J. D.; J. Anal. At. Spectrom.; **1999**; *14*; 19-26.
- [168] Hoffmann, E.; Lüdke, C.; Skole, J.; Stephanowitz, H.; Wagner, G.; J. Anal. At. Spectrom.; **1999**; *14*; 1679-1684.

-
- [169] Pattberg, S.; Matschat, R.; Fresenius J. Anal. Chem.; **1999**; 364; 410-416.
- [170] Bellotto, V. R.; Miekeley, N.; Fresenius J. Anal. Chem.; **2000**; 367; 635-640.
- [171] Craig, C.-A.; Jarvis, K. E.; Clarke, L. J.; J. Anal. At. Spectrom.; **2000**; 15; 1001-1008.
- [172] Hoffmann, E.; Stephanowitz, H.; Ullrich, E.; Skole, J.; Lüdke, C.; Hoffmann, B.; J. Anal. At. Spectrom.; **2000**; 15; 663-667.
- [173] Pickhardt, C.; Becker, J. S.; Fresenius J. Anal. Chem.; **2001**; 370; 534-540.
- [174] Tibi, M.; Heumann, K. G.; J. Anal. At. Spectrom.; **2003**; 18; 1076-1081.
- [175] Tibi, M.; Heumann, K. G.; Anal. Bioanal. Chem.; **2003**; 377; 126-131.
- [176] Daraoui, A.; „Herstellung von Festkörperstandards für die Quantifizierung von Spurenelementen in einer Knochenmatrix“; **2004**; Diplomarbeit; Universität Hannover.
- [177] Martin, R. B.; „Skeletal Tissue Mechanics“; **1998**; Springer Verlag; Berlin.
- [178] Pearce, N. J. G.; Perkins, W. T.; Westgate, J. A.; Gorton, M. P.; Jackson, S. E.; Neal, C. R.; Chenery, S. P.; Geostand. Newsl.; **1997**; 21(1); 115-144.
- [179] Hatakeyma, T.; Zhenhai, L.; „Handbook of thermal analysis“; **1998**; WILEY-VCH Verlag; Weinheim.
- [180] Hu, Z.; Gao, S.; Günther, D.; Hu, S.; Liu, X.; Yuan, H.; Appl. Spec.; **2006**; 60(7); 781-785.
- [181] Longerich, H. P.; J. Anal. At. Spectrom.; **1989**; 4; 665-667.
- [182] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“; **1995**; 34. Ed.; W. de Gruyter; Berlin, New York.
- [183] Hughes, J.; Cameron, M.; Mariano, A. N.; Am. Mineral.; **1991**; 76; 1165-1173.
- [184] Krosłakova, I.; Günther, D.; J. Anal. At. Spectrom.; **2006**; DOI: 10.1039/b606522h.
- [185] Odegard, M.; Geostand. Newsl.; **1999**; 23(2); 173-186.
- [186] Kammann, M.; „Bestimmung von Spuren an Lithium, Aluminium und seltenen Erden in Blut und Serum“; **2005**; Abschlussarbeit; Universität Hannover.
- [187] Lange, M.; „Elementspurenanalytik in Leber und Knochen von Kaninchen“; **2005**; Diplomarbeit; Universität Hannover.
- [188] Gruhl, S.; Lange, M.; Witte, F.; Vogt, J.; Vogt, C.; „Determination of elemental distribution of rare earth elements, aluminium and magnesium in bone and implant alloys by LA-ICP-MS, PIXE and μ -XRF“; **2006**; Posterpräsentation; Winter Conference on Plasma Spectrochemistry; Tucson.

- [189] Doerffel, K.; „Statistik in der analytischen Chemie“; **1984**; 3. Aufl.; Verlag Chemie; Weinheim, Dearfield Beach, Basel.

Anhang I Geräte und Hilfsmittel

Laser

Firma: New Wave Research Co. Ltd.

Typ: UP 213

Beschreibung: Nd:YAG-Laser; frequenzverfünffacht; Wellenlänge: 213 nm; 3-5 ns-Pulse; 2-2,5 mJ Leistung; Spotgrößen: 4-350 μm ; Repetitionsrate: 1-20 Hz; Transportgas: Argon
Software: MEO Laser; Version 1.9.0.0

ICP-MS

Firma: Thermo Electron Corporation

Typ: X7

Beschreibung: Quadrupol-MS; inklusive Kollisionszelle mit 2 Gasanschlüssen; 1200 W Plasmaleistung; Meinhard-Zerstäuber; Peltier-gekühlte Sprühkammer; Möglichkeit für Cool-Plasma-Bedingungen gegeben; Dualdetektor (Puls-Count- und Analog-Modus)
Software: Plasma-Lab Version 2.2.3.124

μ -RFA

Firma: Röntgenanalytik Messtechnik GmbH

Typ: Eagle μ Probe II

Beschreibung: Rh-Röntgenröhre; Kapillaroptik für 50 μm Spotgröße
Auswertesoftware: EDAX Vision 32

REM

Firma: Phillips Electronics N.V.

Typ: XL 30

Beschreibung: Wolfram-Glühkatode; Elemente mit $Z > 5$ bestimmbar
Auswertesoftware: EDAX ZAF Quantification (standardless) Version 2.50

PIXE / RBS

Firma: Universität Leipzig; Institut für experimentelle Physik II

Typ: Eigenbau

Beschreibung: *PIXE*: 2,25 MeV Protonen; 1 μm breiter Strahl; $\sim 0,5 \mu\text{C}$ für *PIXE*-Spektren;

Auswertesoftware: Geopixe 2 Software; optimierte Auswertesoftware für geologische Anwendungen basierend auf Fundamentalparametermethode

RBS: 2 MeV Helium-Ionen; 2 μm breiter Strahl;

Auswertesoftware: RUMP Software (Computer Graphic Service;

www.genplot.com)

Mikrowelle

Firma: ZUNDEL Holding GmbH & Co. KG
Typ: Berghof-Maassen MWA 6
Beschreibung: Probenteller für 6 Teflon-Aufschlußgefäße; IR-Temperaturmessung; programmierbare Aufschlußstufen;

IC

Firma: Methrom GmbH und Co. KG
Beschreibung: PRP X100 Säule (15 cm Länge; 10 µm Partikelgröße); Eluent: 2,5 mM Phthalsäure (Merck; p.a.) und 5 % Acetonitril (Merck; p.a.); pH-Wert 4,5; Flussrate 1 mL/min bei 20°C

ICP-OES

Firma: Spectro Analytical Instruments
Typ: Spectroflame-EOP
Beschreibung: axiales ICP-OES-Gerät; 1200 W Plasmaleistung; Cross-Flow-Zerstäuber; 1,2 L/min Zerstäubergasfluss; 15 L/min Kühlgas; 0,9 L/min Hilfsgas; sequentielle Linienregistrierung mit Monochromator auf Rowland-Kreis; Wellenlängenbereiche: 118-192 nm und 210-350 nm; Detektor: Photomultiplier

fs-LA-ICP-OES

Laser: Eigenentwicklung des Institutes für Mineralogie der Universität Hannover

ICP-OES:

Firma: Varian Deutschland GmbH / Varian Inc.
Typ: VISTA AX ICP-AES
Beschreibung: simultane, axiale Detektion im Wellenlängenbereich von 170 – 790 nm mit speziellem CCD-Chip (T-förmige Anordnung von 70 000 Pixeln)

Mahl- und Sieb-Apparatur

Firma: Fritsch GmbH
Typ: Vibrations-Siebmaschine „analysette 3“ und Vibrations-Mikromühle „pulverisette 0“ (je nach Aufsatz)
Beschreibung: Siebmaschine: Edelstahl-Siebe mit Maschenweiten von 0, 25, 40, 80, 160, 250 und 400 µm; Edelstahlteller;
Mühle: Mörserschale und Mahlkugel aus Sinterkorund (99,7 % Al₂O₃)
Die Aufsätze werden vertikal in Schwingungen mit einer Amplitude bis maximal 3 mm versetzt. Die jeweiligen Mahl- und Siebzeiten sind programmierbar.

Röntgendiffraktometer

Firma: STOE Powder Diffraction System

Typ: Stadi P mit PSD

Beschreibung: Cu-K α -Strahlung (1,5406 Å); 40 kV; 30 mA; Scan Modus: Transmission;
Auswertesoftware: WinXPow (Fa. Stoe)

Presse

Firma: Research & Industrial Instruments Company

Beschreibung: Presse für IR-Presslinge; maximaler Druck: 30 t

Bandsäge für HA-Polymermischungen

Firma: EXACT Apparatebau GmbH & Co. KG Norderstedt

Typ: Trennschleifgerät Marko Typ 310 CP

Axiale chromatische Aberration

Firma: FRT Fries Research & Technologie GmbH

Typ: Mikroprof Junior

Beschreibung: Weißlichtquelle: Halogenlampe; CCD-Spektrometer: FRT CHR 150 N
High Resolution optical sensor;

Statistische Auswertungen

Firma: ARVECON GmbH, Walldorf

Typ: DIN-TEST

Beschreibung: Version 2003; Auswertung von Kalibrationsgeraden nach DIN 32645

Anhang II Messwerte der Kalibrationen für Zink und Selen mit LA-ICP-MS

Linienablationen der Referenzkristalle

Kristall-Charge	Selenkonzentration [AGew%]	Mittlere ⁶⁶ Zn-Intensität [cps]	Standardabweichung des Zn-Signals [cps]	Mittlere ⁸² Se-Intensität [cps]	Standardabweichung des Se-Signals [cps]
2	0	84008,216	15030,938	-8,805	296,143
1	3	80010,371	5293,282	442,307	501,552
3	11	103995,579	76421,456	1765,852	644,056
4	30	267739,589	81786,091	16754,197	8993,9
5	67	221553,272	17095,489	28691,717	3103,477
6	87	253651,287	14495,009	45122,048	3287,155
7	96	227899,573	22107,17	49849,398	6064,303

Punktablationen der Referenzkristalle

Kristall-Charge	Selenkonzentration [AGew%]	Mittlere ⁶⁶ Zn-Intensität [cps]	Standardabweichung des Zn-Signals [cps]	Mittlere ⁸² Se-Intensität [cps]	Standardabweichung des Se-Signals [cps]
2	0	305158,776	357,294	-17,293	292,445
1	3	324200,821	403,817	1818,144	359,258
3	11	446884,862	398,618	7224,347	355,551
4	30	632408,757	363,682	35308,153	304,451
5	67	69150,515	382,211	90373,961	450,345
6	87	678187,599	393,388	121446,383	424,66
7	96	722858,714	419,56	161246,469	424,13

Anhang III Vergleich der mit μ -RFA ermittelten Selen- und Schwefelkonzentrationen

Diffusionsdauer [h]	Anzahl der Messungen	Selenkonzentration [AGew%]	Schwefelkonzentration [AGew%]	Standard-Abweichung [AGew%]
3	10	94,3	5,7	1,36
5	11	96,3	3,7	1,35
7	11	86,2	13,8	5,06
10	10	93,3	6,7	1,75

t-Test für den Vergleich zweier Mittelwerte

Berechnung der Prüfgröße:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

x_1 ... Mittelwert
 x_2 ... Mittelwert
 s ... Standardabweichung aller Messwerte
 n_1 ... Anzahl der Messungen für den Mittelwert x_1
 n_2 ... Anzahl der Messungen für den Mittelwert x_2

Voraussetzung für den Vergleich zweier Mittelwerte mit Hilfe eines t-Tests ist die Überprüfung, ob die jeweiligen Standardabweichungen einen Unterschied aufweisen. Wird ein signifikanter Unterschied zwischen den Standardabweichungen mittels F-Test nachgewiesen, dann dürfen die beiden Mittelwerte nicht miteinander verglichen werden [189].

F-Test für den Vergleich der Standardabweichungen

Berechnung der Prüfgröße:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

s_1 ... Standardabweichung des einen Mittelwertes
 s_2 ... Standardabweichung des anderen Mittelwertes
 Definition: $F > 1$

Vergleich	F	$F_{\text{tab}} (P = 95 \%)$	Signifikanter Unterschied
7 h – 5 h	14,09	2,97	ja
7 h – 10 h	8,40	3,13	ja
5 h – 10 h	1,68	3,02	nein

Nur beim Vergleich des 5 h- und des 10 h-Experiments können die Mittelwerte verglichen werden. Der entsprechende t-Test ergibt, dass sich die Mittelwerte signifikant unterscheiden. Die ermittelte Selenkonzentration im 5 h-Experimentkristall ist größer als die ermittelte Selenkonzentration im 10 h-Experimentkristall.

Anhang IV Konzentrationen der Hydroxylapatit-Standards

	Blank	0,5	1,25	2,5	3,75	5	10	30	50	70	100
Mg	35 ± 1,6	40 ± 1,5	40 ± 1,3	39 ± 1,2	39 ± 1,8	43 ± 1,6	53 ± 2,6	76 ± 2,4	103 ± 4,1	100 ± 4,3	130 ± 4,1
P	17,4 ± 0,40	17,6 ± 0,11	18,7 ± 0,47	18,7 ± 0,36	18,9 ± 0,46	18,7 ± 0,25	17,6 ± 0,57	17,4 ± 0,17	17,2 ± 0,64	17,4 ± 0,17	17,5 ± 0,11
Ca	32,6 ± 0,35	33,3 ± 0,42	34,9 ± 0,55	34,8 ± 0,76	35,4 ± 0,49	34,8 ± 0,56	33,2 ± 0,52	32,8 ± 0,40	32,5 ± 0,59	32,9 ± 0,45	32,9 ± 0,34
Sc	1,88 ± 0,08	2,8 ± 0,13	3,4 ± 0,12	4,4 ± 0,12	5,4 ± 0,17	6,9 ± 0,14	8,3 ± 0,38	27,0 ± 0,79	47 ± 1,3	71 ± 2,4	115 ± 2,5
Y	0,08 ± 0,01	0,62 ± 0,03	1,08 ± 0,03	2,31 ± 0,07	3,3 ± 0,10	4,5 ± 0,10	9,7 ± 0,27	29 ± 1,01	48 ± 1,2	68 ± 2,2	110 ± 3,0
La	0,17 ± 0,01	0,78 ± 0,04	1,32 ± 0,05	2,7 ± 0,11	3,9 ± 0,19	5,2 ± 0,15	9,8 ± 0,40	29,1 ± 0,87	48 ± 1,6	68 ± 3,4	110 ± 4,6
Ce	0,51 ± 0,03	1,22 ± 0,04	1,65 ± 0,05	2,94 ± 0,09	4,1 ± 0,18	5,5 ± 0,18	9,8 ± 0,42	29 ± 1,1	47 ± 1,7	67 ± 3,0	109 ± 3,3
Pr	0,11 ± 0,01	0,68 ± 0,03	1,22 ± 0,04	2,56 ± 0,08	3,6 ± 0,15	5,0 ± 0,15	9,8 ± 0,43	29,2 ± 0,82	48 ± 1,3	68 ± 2,8	110 ± 3,7
Nd	0,13 ± 0,01	0,70 ± 0,04	1,22 ± 0,06	2,6 ± 0,15	3,5 ± 0,24	4,8 ± 0,21	10,0 ± 0,86	29 ± 1,3	48 ± 2,1	67 ± 3,9	109 ± 5,3
Sm	0,07 ± 0,01	0,62 ± 0,04	1,12 ± 0,04	2,33 ± 0,07	3,3 ± 0,12	4,6 ± 0,12	9,5 ± 0,44	28,9 ± 0,98	47 ± 1,5	67 ± 3,2	110 ± 3,4
Eu	n.n.	0,65 ± 0,02	1,15 ± 0,03	2,40 ± 0,06	3,4 ± 0,11	4,7 ± 0,11	9,4 ± 0,38	28,8 ± 0,72	47 ± 1,1	68 ± 1,8	111 ± 2,1
Gd	0,04 ± 0,01	0,53 ± 0,02	1,01 ± 0,03	2,15 ± 0,05	3,09 ± 0,09	4,37 ± 0,09	9,0 ± 0,34	28,6 ± 0,90	47 ± 1,4	68 ± 2,4	109 ± 2,5
Tb	0,09 ± 0,01	0,61 ± 0,02	1,10 ± 0,04	2,33 ± 0,07	3,3 ± 0,14	4,6 ± 0,15	9,6 ± 0,42	29,3 ± 0,87	47 ± 1,4	67 ± 2,6	110 ± 3,0
Dy	0,09 ± 0,01	0,61 ± 0,02	1,11 ± 0,04	2,34 ± 0,06	3,3 ± 0,10	4,6 ± 0,11	9,5 ± 0,41	28,6 ± 0,88	48 ± 1,1	67 ± 2,4	110 ± 3,6
Ho	0,09 ± 0,01	0,62 ± 0,02	1,10 ± 0,02	2,34 ± 0,05	3,33 ± 0,08	4,61 ± 0,07	9,7 ± 0,18	29,3 ± 0,46	47,9 ± 0,74	68 ± 1,1	109 ± 1,6
Er	0,07 ± 0,01	0,59 ± 0,03	1,11 ± 0,03	2,35 ± 0,07	3,3 ± 0,12	4,6 ± 0,12	9,6 ± 0,40	29,2 ± 0,70	48 ± 1,3	67 ± 2,2	110 ± 2,7
Tm	0,08 ± 0,01	0,59 ± 0,01	1,10 ± 0,02	2,31 ± 0,05	3,28 ± 0,09	4,55 ± 0,06	9,6 ± 0,22	29,2 ± 0,59	47,4 ± 0,75	67 ± 1,6	108 ± 2,2
Yb	0,06 ± 0,002	0,57 ± 0,04	1,03 ± 0,02	2,23 ± 0,04	3,15 ± 0,07	4,42 ± 0,09	9,5 ± 0,39	28,8 ± 0,99	47 ± 1,4	67 ± 2,5	108 ± 2,7
Lu	0,09 ± 0,01	0,62 ± 0,02	1,10 ± 0,03	2,31 ± 0,06	3,3 ± 0,12	4,6 ± 0,14	9,9 ± 0,38	29,4 ± 0,77	47 ± 1,4	67 ± 2,1	109 ± 2,7
Th	0,07 ± 0,01	0,51 ± 0,02	1,11 ± 0,04	2,52 ± 0,07	3,4 ± 0,15	4,7 ± 0,16	10,0 ± 0,57	29 ± 1,0	48 ± 1,7	66 ± 2,8	108 ± 3,5

Alle Angaben in ppm, nur Ca und P in Gew%

Gelbe Unterlegung ... > Messbereich

n.n. ... nicht nachweisbar

Danksagung

Für die Überlassung des interessanten Themengebietes und für die Diskussionsbereitschaft und Unterstützung während der Promotion möchte ich mich bei Frau Prof. Carla Vogt herzlich bedanken.

Dem Arbeitskreis von Prof. Michael Binnewies danke ich für die Herstellung und Überlassung der $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristalle.

Den Mitarbeitern des Instituts für anorganische Chemie danke ich für die tatkräftige Zusammenarbeit bei den pulverdiffraktometrischen und thermogravimetrischen Bestimmungen.

Dr. Frank Witte und Heike Ulrich von der orthopädischen Abteilung der Medizinischen Hochschule Hannover danke ich für die Anregungen und die Überlassung der Proben, sowie für die Hilfestellungen bei der Herstellung der Hydroxylapatit-Technovit-Präparate.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Friedhelm von Blanckenburg des Instituts für Geochemie danke ich für die gute Zusammenarbeit und die vielen anregenden Diskussionen während der vergangenen Jahre.

Den Mitarbeitern des IFW Dresden Dr. Volker Hoffmann, Dr. Ludger Wilken und Denis Klemm danke ich für die Hilfestellungen bei der Ermittlung von Kratertiefen mit axialer chromatischer Aberration und die angenehme Gesellschaft während unserer mehrtägigen Tagungsreisen.

Dr. Jürgen Vogt vom Institut für experimentelle Physik der Universität Leipzig danke ich für die PIXE- und RBS-Messungen.

Mein Dank geht auch an Prof. Detlef Günther und Kathrin Hametner von der ETH Zürich für die Möglichkeit Vergleichsmessungen durchzuführen und für die wissenschaftlichen Diskussionen.

Dem Arbeitskreis der analytischen Chemie möchte ich meinen Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre aussprechen.

Bei meiner Familie möchte ich mich für die uneingeschränkte Unterstützung während meiner Studienzeit bedanken.

Lebenslauf

Name: Susan Gruhl
Geburtsdatum: 19.09.1977
Geburtsort: Leisnig
Familienstand: ledig

Ausbildungen:

1984 – 1990 Rosa-Luxemburg POS Döbeln

1990 – 1996 G. E. Lessing Gymnasium Döbeln
Abschluss: Abitur

1996 – 2002 Technische Universität Dresden
davon 1 Semester Auslandsstudium an der Dublin City University
Abschluss: Diplom-Chemikerin

2002 – 2006 Universität Hannover
Promotionsstudium

Bisherige Veröffentlichungen

Artikel

- Solodenko, W.; Mennecke, K.; Vogt, C.; Gruhl, S.; Kirschning, A.; „Polyvinylpyridine, a versatile solid phase for coordinative immobilisation of Palladium precatalysts – Application in Suzuki-Miyaura reactions“; *Synthesis*; **2006**; *11*; 1873-1881.
- Locmelis, S.; Milke, E.; Binnewies, M.; Gruhl, S.; Vogt, C.; “Der Chemische Transport von $ZnIn_2S_4$, $ZnIn_2Se_4$ und $ZnIn_2S_{4-x}Se_x$ -Mischphasen“; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; **2005**; *631(9)*; 1667-1674.
- Gruhl, S.; Vogt, C.; Vogt, J.; Hotje, U.; Binnewies, M.; “Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of $ZnS_{1-x}Se_x$ Semiconductor Materials”; *Microchim. Acta*; **2005**; *149(1-2)*; 43-48.

Posterpräsentationen

- Vogt, C.; Heitjans, P.; Witte, F.; Gruhl, S.; „Wieviel Implantat verkraftet unser Körper?“; Fest der Wissenschaften der Universität Hannover, Tag der Forschung; Hannover; 2006.
- Witte, F.; Gruhl, S.; Lange, M.; Vogt, C.; „Detection of element release from degradable magnesium implants by μ -XRF“; 52nd Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society; Paper No 0938; Chicago; 2006.
- Gruhl, S.; Lange, M.; Witte, F.; Vogt, J.; Vogt, C.; „Determination of elemental distribution of rare earth elements, aluminium and magnesium in bone and implant alloys by LA-ICP-MS, PIXE and μ -XRF“; Winter-Plasma-Konferenz; Tucson; 2006.
- Gruhl, S.; Tosch, L.; Roth, H.; Binnewies, M.; Vogt, C.; „Detection of Sulfur and Selenium Gradients in Semiconductor Materials“; Winter-Plasma-Konferenz; Tucson; 2006
- Bechstein, K.; Rögge, C.; Gruhl, S.; Vogt, C.; Schröder, H. C.; Behrens, P.; Hamm, C.; Vogt, C.; „Interaction between formation, structure and performance of marine biomineralised materials“ (Poster in 2 Teilen); Berichtskolloquium zum DFG-SPP 1117 „Prinzipien der Biomineralisation“; Bonn-Röttgen; 2005.
- Gruhl, S.; Vogt, C.; Hotje, U.; Binnewies, M.; „Bestimmung von Se-Gradienten in luminophoren Zink-Verbindungen“; CANAS; Freiberg; 2005.
- Gruhl, S.; Daraoui, A.; Witte, F.; Vogt, C.; „Determination of rare earth elements in bones using LA-ICP-MS“; Winter-Plasma-Konferenz; Budapest; 2005.
- Gruhl, S.; Vogt, C.; Boughaled, R.; „Quantifizierung von seltenen Erden in Knochenmaterial“; 13. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik AOFA; Dresden; 2004.
- Gruhl, S.; Vogt, C.; Boughaled, R.; „Quantifizierung von seltenen Erden in Knochenmaterial“; 19. ICP-MS-Anwendertreffen; Zürich; 2004.
- Vogt, C.; Gruhl, S.; Lange, M.; Witte, F.; „Investigation of the degradation behaviour of metallic implants in bones by solid state analysis with resolution in micrometer region“; Euroanalysis; Salamanca; 2004.

- Rögge, C.; Gruhl, S.; Vogt, J.; Breuer, U.; Vogt, C.; Behrens, P.; „Analytical investigation on silica spicules of the sponge *Suberites domuncula*“; Berichtskolloquium zum DFG-SPP 1117 „Prinzipien der Biomineralisation“; Bonn-Röttgen; 2004.
- Gruhl, S.; Vogt, C.; Vogt, J.; Rose, C.; Hotje, U.; Binnewies, M.; „Quantifizierung im μm -Bereich an luminophoren Zink-Verbindungen“; 6. Symposium Massenspektrometrische Verfahren der Elementspurenanalyse / 18. ICP-MS Anwendertreffen; Berlin; 2003.

Sonstiges:

- Applicationnote für die Firma Thermo Electron Corporation; „Quantitative Spatial Elemental Analysis of Bone Samples Using Laser Ablation Coupled with X Series ICP-MS“