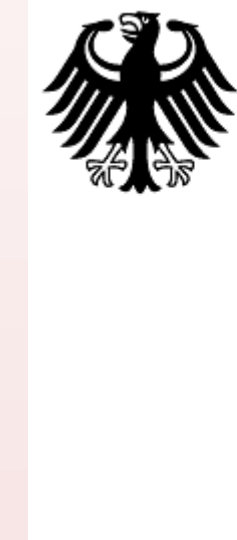


Methodenentwicklung zur Kalibrierung der LA-ICP-MS mittels getrockneter Rückstände einzelner Pikolitertropfen

Felix Kuczelinis^{1,2}, Peter Weis², Nicolas H. Bings¹

¹Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie, Labor für anorganische Spurenanalytik und Plasmaspektrometrie, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz

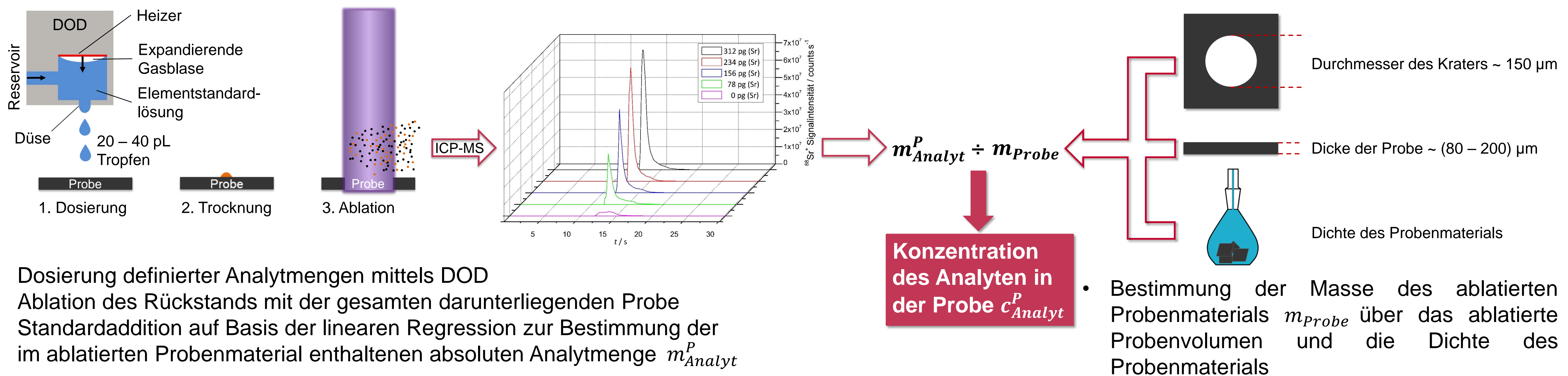
²Bundeskriminalamt, Kriminaltechnisches Institut, KT42 Material- und Mikrospuren Anorganik, Beschichtungsstoffe, 65173 Wiesbaden



Bundeskriminalamt

Die Kopplung der Laserablation (LA) mit der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) ist eine bedeutende Technik zur direkten und orts aufgelösten Elementbestimmung in festen Proben. Elementfraktionierung und starke Matrixeffekte bedingen den Einsatz matrixangepasster Standards zur externen Kalibrierung der LA-ICP-MS. Da diese für viele Materialien kommerziell nicht verfügbar sind, stellt die Standardaddition als matrixunabhängige Kalibriertechnik für die LA-ICP-MS eine probate Alternative dar. Diesbezüglich wurde die Anwendbarkeit getrockneter Elementstandardlösungen bereits anhand der Untersuchung von Gläsern^[1] und Polymeren^[2] demonstriert. Um μm -Rückstände definierter Analytmassen auf Oberflächen zu generieren, wurde ein *drop-on-demand* (DOD) Aerosolgenerator entwickelt, der auf dem thermischen Tintenstrahlverfahren basiert.^[3-5] Diese Rückstände können u.a. zur quantitativen und orts aufgelösten Elementbestimmung in dünn-schichtigen Materialien verwendet werden. So ist aus forensischer Sicht beispielsweise die Elementbestimmung in Isolierbändern von besonderem Interesse, da diese oftmals zur Konstruktion improvisierter Spreng- und Brandvorrichtungen verwendet werden und damit Beweismittel darstellen.^[6]

1. Konzept der Methode



2. Experimenteller Aufbau

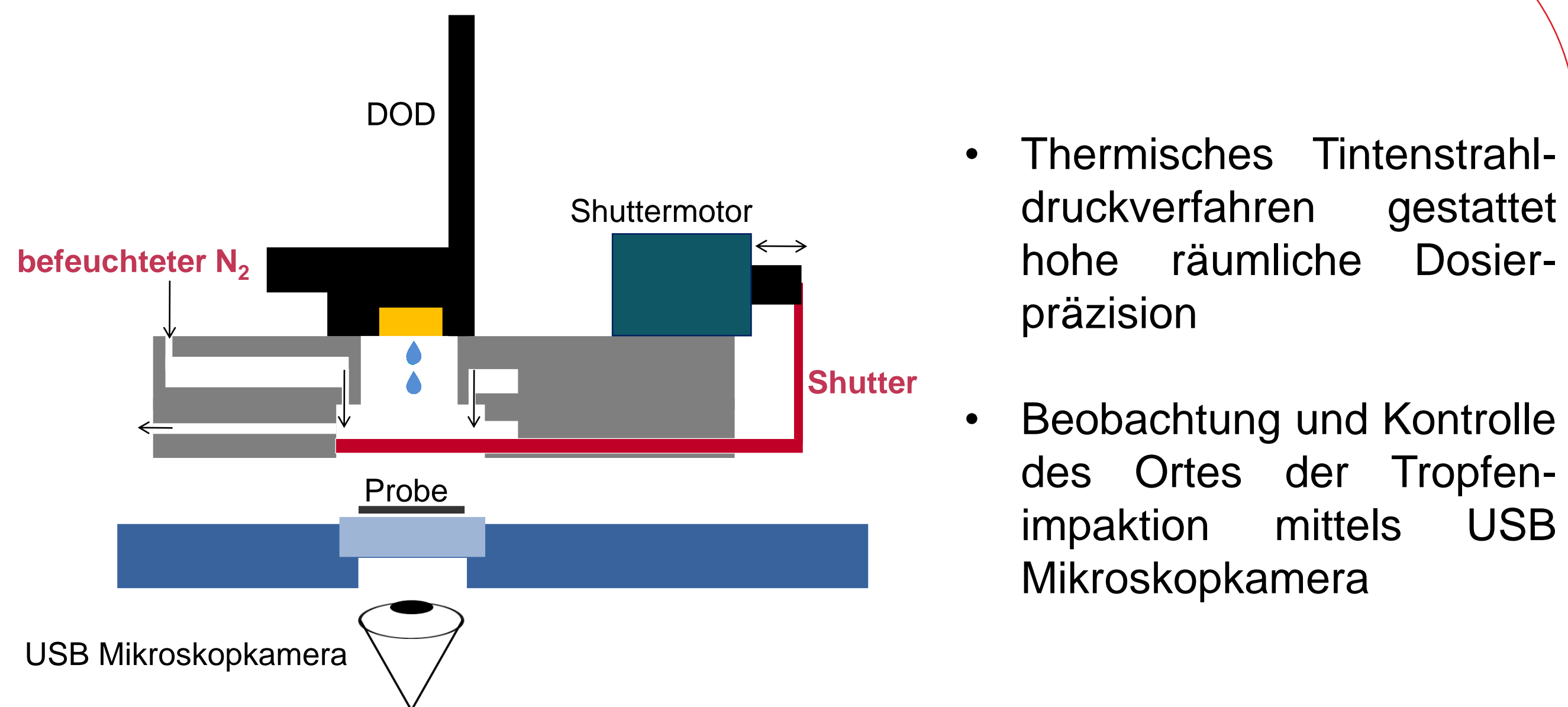


Abb. 1: Schematischer Aufbau des Dosierinterfaces mit integriertem Shutter und der Möglichkeit, die Atmosphäre um die Düsen mittels eines Hüllgases anzufeuchten. Modifiziert nach Petersen.^[7]

- Befeuchtetes Hüllgas (Stickstoff) verhindert Aufkonzentrierung der Elementstandardlösung zwischen zwei subsequenten Dosierereignissen.
- Der Shutter ermöglicht das Verwerfen der ersten Tropfen einer Kaskade von Dosierereignissen, welche sich deutlich hinsichtlich ihrer Größe von den folgenden Tropfen und damit der transferierten Analytmasse unterscheiden.

3. Charakterisierung der Dosierpräzision

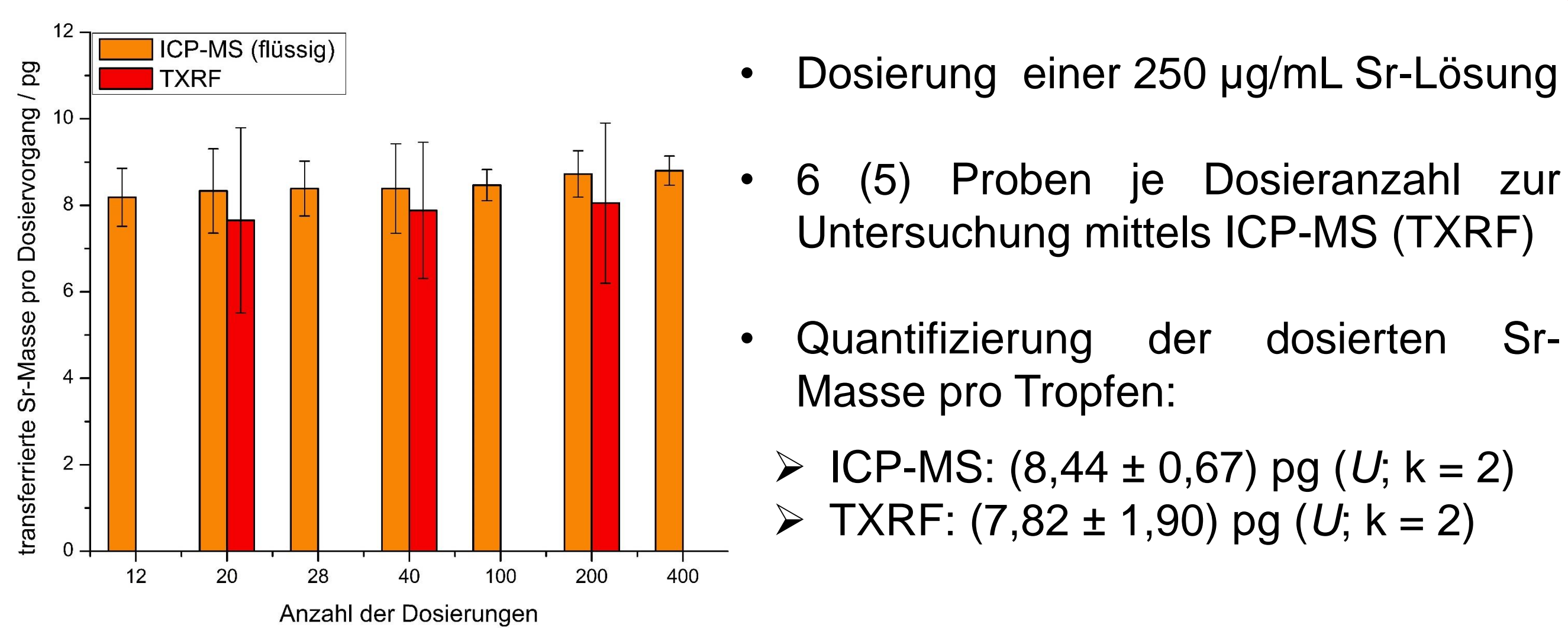


Abb. 2: Vergleich der mittels ICP-MS (flüssiger Probeneintrag) und mittels TXRF bestimmten transferierten Sr-Masse pro Tropfen.

4. Charakterisierung des linearen Bereichs

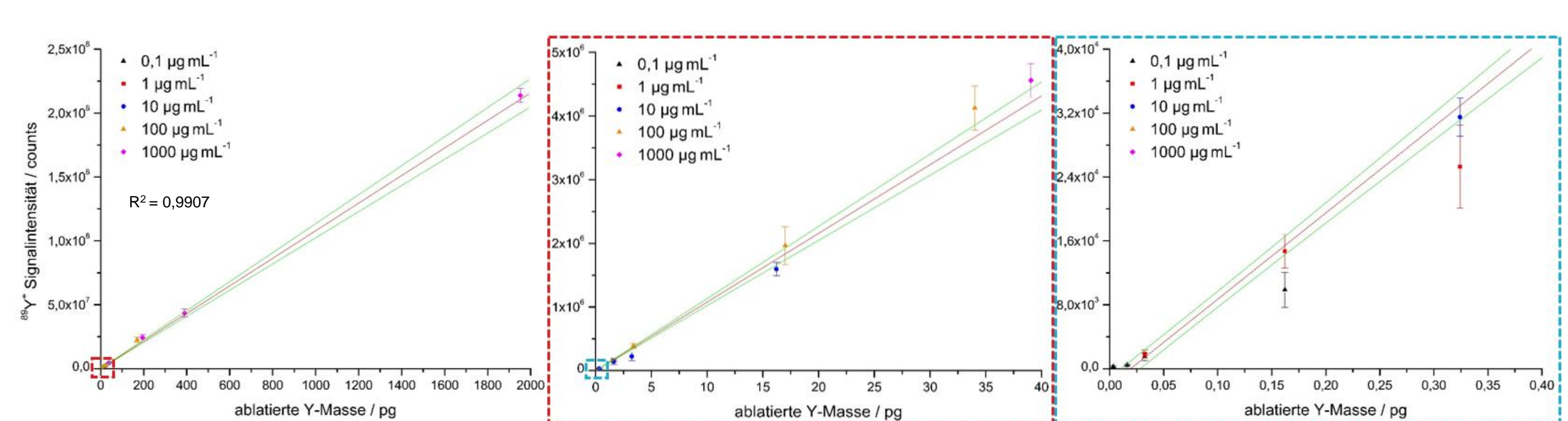


Abb. 3: Mittels LA-ICP-MS erhaltene Kalibriergerade durch Ablation getrockneter Pikoliter-Rückstände von Y-Lösungen verschiedener Konzentration.

- Linearer Bereich: 32 fg bis (mindestens) 1950 pg
- Kalibrierung auf Basis von Konzentrationsänderungen der zu dosierenden Lösungen und auf Basis der Änderung der Anzahl an Dosierungen möglich

5. Erste Ergebnisse

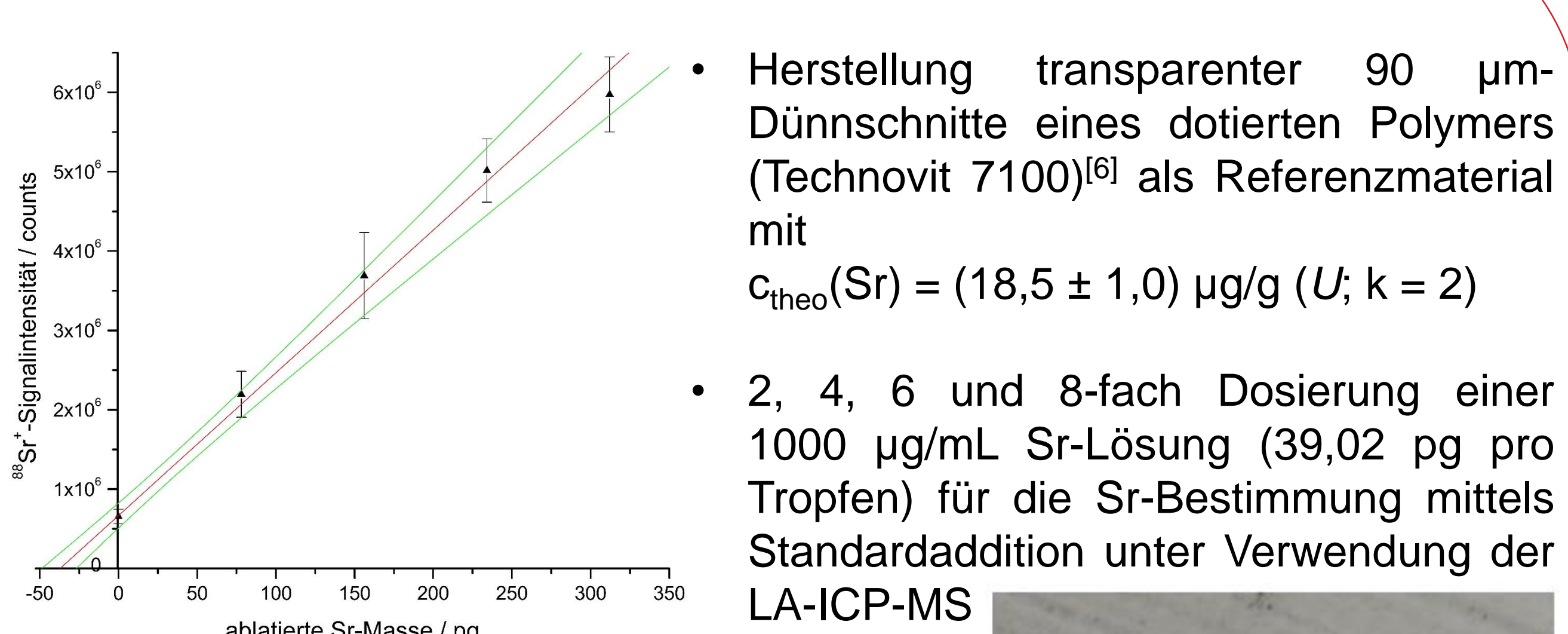


Abb. 4: Mittels LA-ICP-MS erhaltene Standardaddition durch Ablation getrockneter Pikoliter-Rückstände einer 1000 $\mu\text{g/mL}$ Sr-Lösung auf dotiertem Technovit 7100.

- Die über die vorgestellte Kalibrierstrategie für die LA-ICP-MS ermittelte Sr-Konzentration im dotierten Polymer ($17,5 \pm 4,1$) $\mu\text{g/g}$ ($U; k = 2$) unterscheidet sich nicht signifikant von der theoretischen Konzentration c_{theo} .



Abb. 5: Mikroskopische Aufnahme des Rückstands der 6-fach Dosierung einer 1000 $\mu\text{g/mL}$ Sr-Lösung (234 pg) auf Technovit 7100.

Zusammenfassung und Ausblick

- Präzise Dosierung von pL-Tropfen ermöglicht die richtige Quantifizierung anorganischer Bestandteile in dünn-schichtigen Materialien mittels Kalibrierung der LA-ICP-MS über die Standardaddition
- Erprobung des Einsatzes von Acridinorange als Fluoreszenzmarker zur Wiederfindung von Rückständen aus der Dosierung von pL-Tropfen wässriger Elementstandardlösungen (s. Abb. 6)
- Quantitative Bestimmung mehrerer Elemente mittels verschiedener Methoden in verschiedenen PVC-Isolierbändern und Analyse derselben mittels der vorgestellten LA-ICP-MS Methode zur Validierung der Richtigkeit

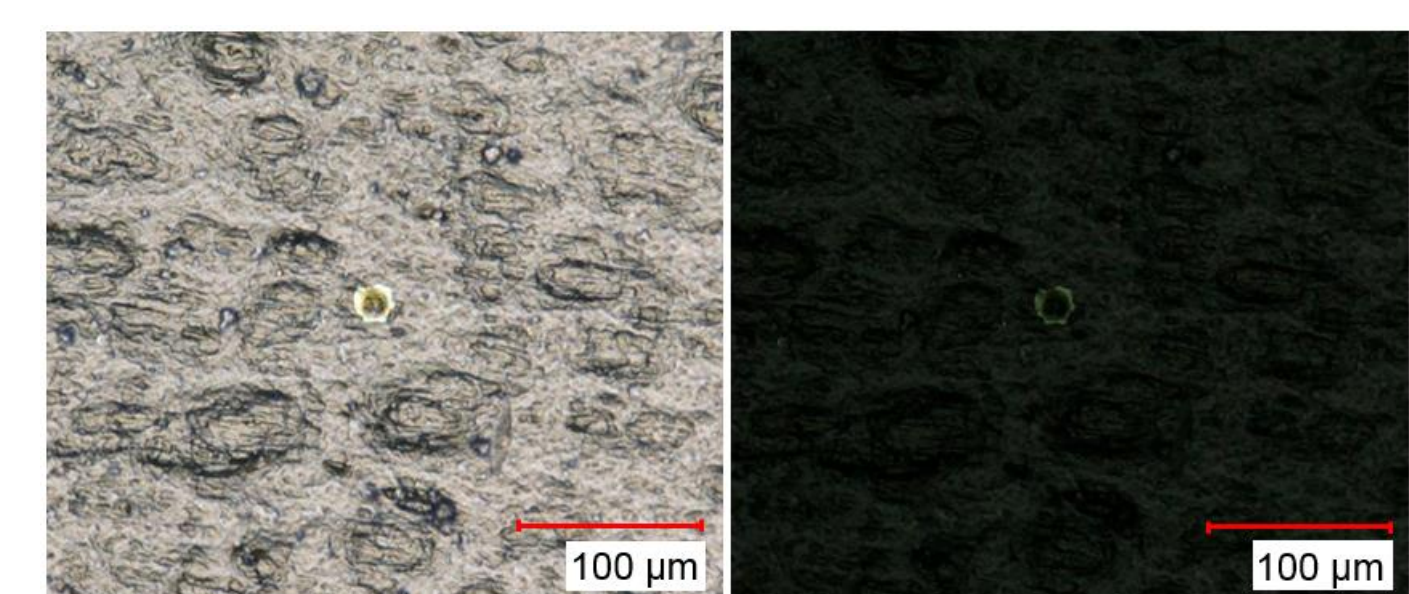


Abb. 6: Fluoreszierender Rückstand der 5-fach Dosierung einer 2,5 mg/mL Acridinorange-Lösung auf schwarzem PVC-Isolierband, bei unterschiedlicher Intensität der Beleuchtung.



AK Bings



ANAKON 2019

[1] Á. Villaseñor, C. Greatti, M. Bocconcelli, J. L. Todoli, *J. Anal. At. Spectrom.* 2017, 32, 587.

[2] Á. Villaseñor, M. Bocconcelli, J. L. Todoli, *J. Anal. At. Spectrom.* 2018, 33, 1173.

[3] J. O. Oriandini v. Niessen, J. N. Schaper, J. H. Petersen, N. H. Bings, *J. Anal. At. Spectrom.* 2011, 26, 1781.

[4] J. O. Oriandini v. Niessen, K. M. Krone, N. H. Bings, *Spectrochim. Acta B* 2014, 92, 51.

[5] N. H. Bings, J. O. Oriandini v. Niessen, J. N. Schaper, *Spectrochim. Acta B* 2014, 100, 14.

[6] F. Kuczelinis, P. Weis, N. H. Bings, *Forensic Chem.* 2019, 12, 33.

[7] J. H. Petersen, *Entwicklung und Charakterisierung eines Pikoliter-Dosiersystems für Kalibrierungen in der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie in Verbindung mit der Laserablation*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2017.