

KfK 5315
März 1994

**Nachweis polycyclischer
Kohlenwasserstoffe und ihrer
Derivate mit dynamischer
Sekundärionen-
Massenspektrometrie (SIMS)**

F. Faude, J. Goschnick
Institut für Radiochemie
Projekt Europäisches Forschungszentrum für
Maßnahmen zur Luftreinhaltung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Radiochemie
Projekt Europäisches Forschungszentrum für
Maßnahmen zur Luftreinhaltung

KfK 5315

**Nachweis polycyclischer Kohlenwasserstoffe
und ihrer Derivate mit dynamischer
Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)**

F. Faude, J. Goschnick

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Kurzfassung:

Organische Verbindungen im Oberflächenbereich von Aerosolpartikeln sind von besonderer lufthygienischer Bedeutung. Ihre Schadwirkung geht über die eigene Toxizität hinaus, da sie durch die Beeinträchtigung der Wasseraufnahme die atmosphärische Auswaschung der Partikel behindern, ihre Lungengängigkeit erhöhen und damit die Wirkung sämtlicher Partikelschadstoffe verstärken können. Zudem unterliegen sie photostimulierten chemischen Umwandlungen unter Mitwirkung anthropogener Spurengase, die zu sowohl partikelgebundenen als auch gasförmigen Produkten führen können. Während für homogene Gasreaktionen bereits ein beträchtlicher Kenntnisstand besteht, ist die heterogene Wechselwirkung organischer Bestandteile in Aerosolen in der anthropogen belasteten Atmosphäre noch weitgehend unbekannt. In orientierenden Untersuchungen wurde zwar der Abbau von leichtflüchtigen Substanzen unter dem Einfluß unterschiedlicher Substrate in atmosphärischen Modellsituationen bereits nachgewiesen, doch die Art der Produkte, die Reaktionsmechanismen und ihre Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen in der anthropogen belasteten Atmosphäre sind noch nicht bekannt.

Zur feststoffseitigen Charakterisierung der chemischen Umsetzungen auf Aerosolpartikeln ist die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) wegen ihrer Oberflächenempfindlichkeit besonders geeignet. Die vorliegende Arbeit zeigt, auf welche Weise kleine molekulare Sekundärionen dafür genutzt werden können, eine chemische Charakterisierung organischer Komponenten im Oberflächenbereich durchzuführen. Obwohl der Materialabtrag durch Ionenbeschuß molekulare Veränderungen im Oberflächenbereich hervorruft, werden niedermolekulare Sekundärionen wie C_2^- , CN^- , C_2O^- und CNO^- emittiert, deren Intensitätsmuster signifikant für den ursprünglichen chemischen Zustand ist. Insbesondere ist eine chemische Unterscheidung zwischen reinen Kohlenstoffwasserstoffen und ihren Oxy-, Amino- und Nitro-Derivaten möglich, die auch auf Adsorbate auf realen Aerosol-Partikeln anwendbar ist. Dabei werden dynamische Analysebedingungen benutzt, die nicht nur die Erfassung der obersten Moleküllagen erlauben, sondern auch die Analyse beliebig tiefer Bereiche ermöglichen.

Die erarbeiteten Verfahren zur Erkennung von sauerstoff- und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen sollen zukünftig dazu genutzt werden, die heterogenen Reaktionen von organischen Schichten auf anthropogenen Aerosolpartikeln zu untersuchen. Da insbesondere die Reaktivität der organischen Schichten gegenüber Wasser und Stickoxiden von Interesse ist, werden sauerstoff- und stickstofffunktionelle organische Folgeprodukte an der Oberfläche erwartet. Die Klassifizierung dieser Folgeprodukte soll Hinweise auf die heterogenen Reaktionsmechanismen geben.

Characterization of polycyclic hydrocarbons and their derivatives with dynamic secondary mass spectrometry (SIMS)

Abstract:

Organic compounds in the surface region of aerosol particles are of particular interest for scavenging processes of aerosols in the air. Their environmental influence exceeds the own toxicity because additionally their hydrophobicity interferes with the water up-take of the aerosol particles resulting in reduced scavenging and enhanced respiration of particulate pollutants. As a consequence of their surface residence the probability of chemical conversions is high due to photostimulated processes or reactions with anthropogenic gases of the ambient atmosphere. The knowledge about homogeneous reactions of gaseous organic components is substantial. However, heterogeneous reactions of organic compounds within aerosols of the polluted atmosphere are largely unknown. Only decomposition of volatile compounds with different substrates has been studied so far in atmospheric model reactions, but the products, the reaction mechanisms and the dependence on reaction conditions in the anthropogenic atmosphere are not known.

In order to characterise products of surface reactions Secondary-Ion-Mass-Spectrometry (SIMS) is a favourable analysis method because of its surface sensitivity. In this report the evaluation of small cluster ions is outlined as a tool for chemical characterization of organic compounds at the surface. Although the material removal by ion bombardement causes inevitably chemical alterations in the surface region small cluster ions such as C_2^- , CN^- , C_2O^- and CNO^- give an intensity pattern which is still significant for the original chemical state. In particular pure hydrocarbons can be distinguished from their oxy-, amino- and nitro-derivatives on the basis of the above cluster ions. Thus reaction products of organic adsorbates on aerosol-particles can be recognized. Dynamic conditions were used which do not only allow the analysis of the first few atomic layers, but also the analysis of deeper layers.

The outlined special SIMS technique will be used to investigate heterogeneous reactions of organic layers on anthropogenic aerosol particles. In particular the reactivity of organic layers exposed to nitric oxides and water will be examined. Nitro- and oxygen-organic compounds are expected at the surface. The classification of the organic products shall give information on the heterogeneous mechanisms at the surface.

1. Einführung

Die Schädlichkeit organischer Luftbestandteile wird nicht allein durch ihre direkte toxische Wirkung bestimmt: Durch Beeinträchtigung der Wasseradsorptionsfähigkeit von Aerosolen bei Beladung mit diesen organischen Substanzen scheint die Auswaschung der Teilchen verzögert zu werden, wie PEF-Nebelmeßkampagnen ergeben haben / 1-3/. Die mit organischen Substanzen beladenen Partikel bleiben deswegen als Schwebeteilchen länger in der Luft als hydrophile Aerosolpartikel, die durch Wasseraufnahme schwerer werden und schneller zu Boden sinken. Die längere Aufenthaltszeit in der Atmosphäre bedeutet eine erhöhte Einatmungswahrscheinlichkeit für alle im Partikel enthaltenen Schadstoffe.

Eine Reihe organischer Luftschadstoffe sind nahezu allgegenwärtig. Zu diesen Stoffen gehören die hochsiedenden und schwer abbaubaren PAH's (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe). PAH's entstehen bei allen Verbrennungsprozessen und sind Bestandteile von Teer, Bitumen und Ruß. Sie finden sich in Abgasen von Kraftfahrzeugen, Öfen, Heizanlagen, auf Räucherwaren und vielen anderen Produkten. Polycyclische Kohlenwasserstoffe durchlaufen, wenn sie in den Körper aufgenommen wurden, enzymatische Umwandlungen und können dann mutagen wirken, wobei die tatsächliche Wirksamkeit oft noch gar nicht bekannt ist /4/.

Von besonderem Interesse sind außer den emittierten PAH's auch deren stickstoff- und sauerstoffhaltige Derivate. So werden z.B. in Baden-Württemberg nicht nur PAH's im Feinstaub der Außenluft gefunden, sondern auch Nitro-PAH's wie das hochgradig mutagene Nitrofluoranthren /5/. Die mutagenen Eigenschaften wurden inzwischen bei einer Reihe von Nitro- und Oxy-PAH's gefunden. Einige Untersuchungen zeigen, daß diese Nitro- und Oxy-PAH's nicht nur direkt emittiert werden, wie z.B. bei Dieselmotoren /6/, sondern auch sekundär durch homogene Gasreaktionen der PAH's mit gasförmigen Luftverunreinigungen entstehen /7-9/. Über den Beitrag heterogener Reaktionsmechanismen ist nur wenig bekannt, wobei als wichtige atmosphärische Agentien Stickoxide und Ozon angesehen werden. Es gilt deshalb den Reaktionen im Oberflächenbereich von Aerosolpartikeln mehr Aufmerksamkeit zu widmen, denn einerseits sind hier oft organische Stoffe angereichert zu finden und zum anderen sind diese durch die katalytischen Eigenschaften der Partikelmatrix besonders aktiviert.

Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb zunächst die Erarbeitung einer Identifizierung organischer Umsetzungsprodukte mit NO₂ im Oberflächenbereich von einigen nm Tiefe, konkret die Erkennung von stickstoff- und sauerstoffhaltigen Derivaten von PAH's. Wegen der Oberflächenempfindlichkeit und der molekularen Information ist Sekundärionen-Massenspektrometrie besonders geeignet, diese analytische Aufgabe zu lösen. Der dynamische (also materialabtragende) Betrieb erlaubt auch die Charakterisierung tieferer Bereiche, wenn nötig auch tiefenaufgelöst. Als

Informationsträger kommen nur kleine negative Clusterionen in Frage, weil unter dynamischen Bedingungen nur diese hohe Intensitäten haben und am einfachsten interpretierbar sind.

Kapitel 2 beschreibt die verwendete Apparatur und die spektroskopischen Bedingungen bei SIMS-Betrieb. Kapitel 3 behandelt das Zustandekommen von SIMS-Spektren in einem kurzen Überblick. In Kapitel 4 werden die SIMS-Spektren von organischen Verbindungen und die Verfahren zur Klassifizierung von organischen Verbindungen vorgestellt. Die Diskussion in Kapitel 5 faßt die gewonnenen Ergebnisse zusammen und Kapitel 6 gibt einen Ausblick auf die zukünftige Anwendbarkeit des Verfahrens.

Im Anhang finden sich die normierten Intensitätsverhältnisse für die Diagramme in den Abbildungen 8 und 9.

2. Experimentelles

2.1. Apparatur

Die Untersuchungen wurden in einer Oberflächenanalyseanlage vom Typ ESCA_LAB II der Fa. Vacuum Generators durchgeführt, die mit röntgenangeregter Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ausgerüstet ist. Das Massenspektrometer kann auch für Gasanalyse eingesetzt werden.

Wie Abbildung 1 zeigt, besteht die Anlage aus drei separaten Vakuumkammern, die jeweils eigene Pumpensysteme besitzen (gestrichelte Unterteilung). Die Vorkammer zur Schleuse 1 wird für die Probeneinführung benutzt. Zwischen den beiden Schleusen 1 und 2 befindet sich die Präparationskammer, die bei Folgeexperimenten als Atmosphärensimulationskammer benutzt wird. Nach Öffnen von Schleuse 2 kann die Probe auf die Analysenposition gebracht und mit dem Präzisionsmanipulator eingestellt werden: Der Manipulator erlaubt Linearbewegungen bis zu 2 cm in x-, y- und z-Richtung und Drehungen der Probe um die Manipulatorachse. Auf dem Probenmanipulator können die Proben bis 300°C geheizt werden. Die Temperatur wird über ein Thermoelement an der Unterseite der Probe gemessen.

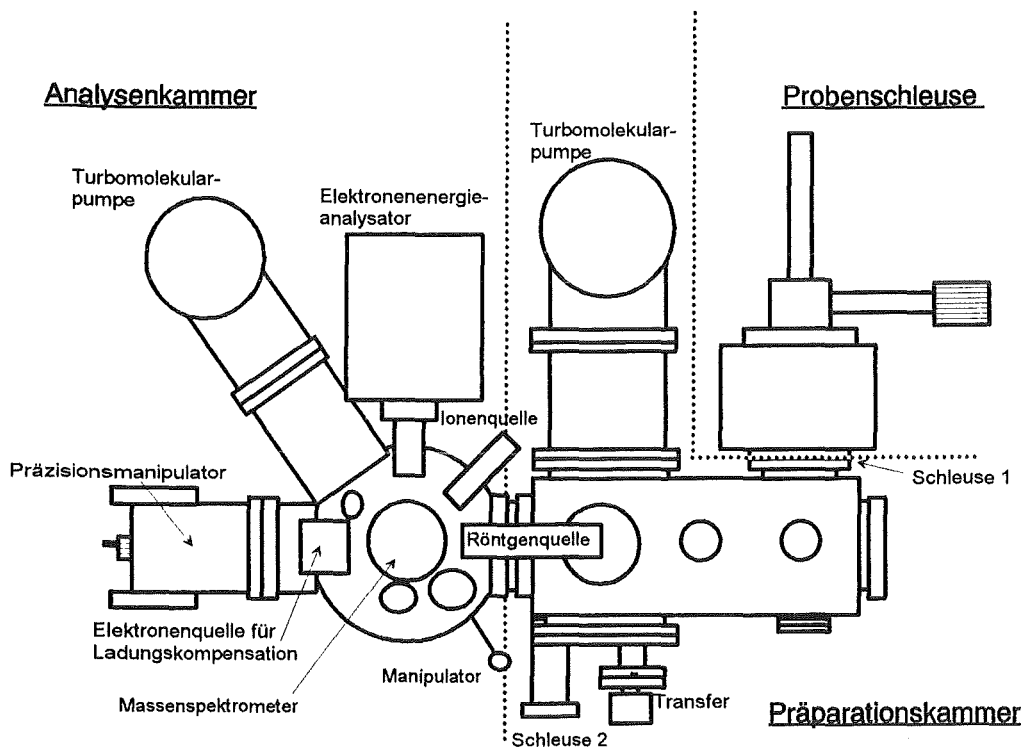


Abbildung 1: Schema VG ESCA_LAB II, Betrachtung von oben

In der Analysenkammer befinden sich die Anregungsquellen und Analysatoren für oberflächenanalytische Untersuchungen. Die für XPS zur Verfügung stehende Röntgenquelle ist eine wassergekühlte Mg-/Al-Doppelanode des Typs MK 2 (Vacuum Generators). Der Elektronen-

energieanalysator CLAM 100 (Vacuum Generators) besteht aus einem hemisphärischen Analysator mit Eingangslinse und mechanischem Blendensystem.

Die für den SIMS-Betrieb verwendete Ionenquelle vom Typ AG 61 (Vacuum Generators /10/) ist für einen Gesamtstrom $> 0.5 \mu\text{A}$ bei 5 keV ausgelegt. Die mit Fokussierung auf einen kleinsten Strahldurchmesser $< 50 \mu\text{m}$ erreichbare Stromdichte beträgt etwa $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Bei den beschriebenen Experimenten wurde mit einem Probenabstand von 60 mm gearbeitet, was Fokussierung (ca. $200 \mu\text{m}$ Strahlbreite) und Stromdichte etwas verringert. Der Rasterbetrieb der Ionenquelle, der aus Gründen eines regelmäßigeren Abtrags von der Probenoberfläche angewendet wurde, bewirkt ebenfalls eine Verkleinerung der maximalen Stromdichte entsprechend der Größe der abgerasterten Fläche. Unter Berücksichtigung einer Rasterfläche von 12 mm^2 ergibt sich eine experimentell erreichbare Stromdichte von $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Ionenquelle wurde mit Argon bei einem Arbeitsdruck von 10^{-5} mbar (gemessen an der Pumpleitung der Ionenquelle) und einer Ionenenergie von 5 keV betrieben. Der Aufbau der Ionenquelle ist in Abbildung 2 gezeigt.

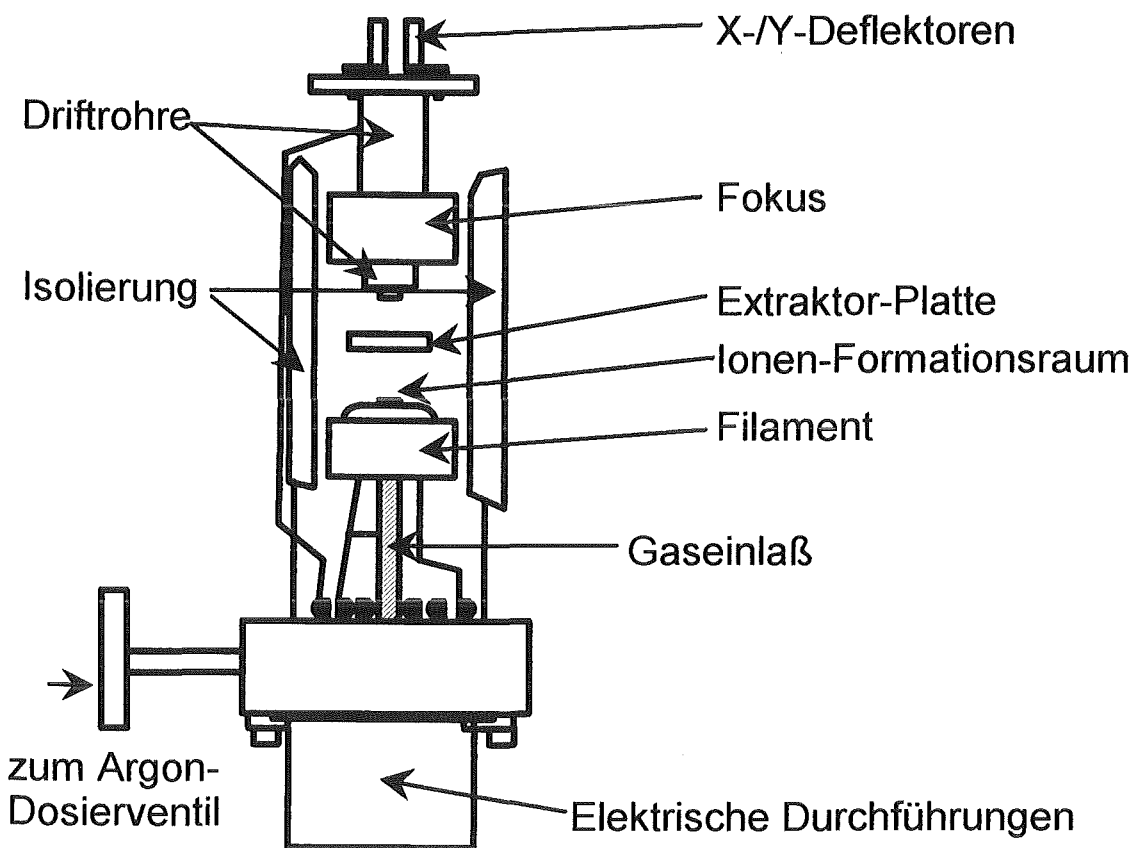


Abbildung 2: Schema der Ionenquelle AG 61

Das zur Massenanalyse verwendete Massenfilter ist schematisch in Abbildung 3 gezeichnet. Es arbeitet nach dem Quadrupol-Prinzip /11/.

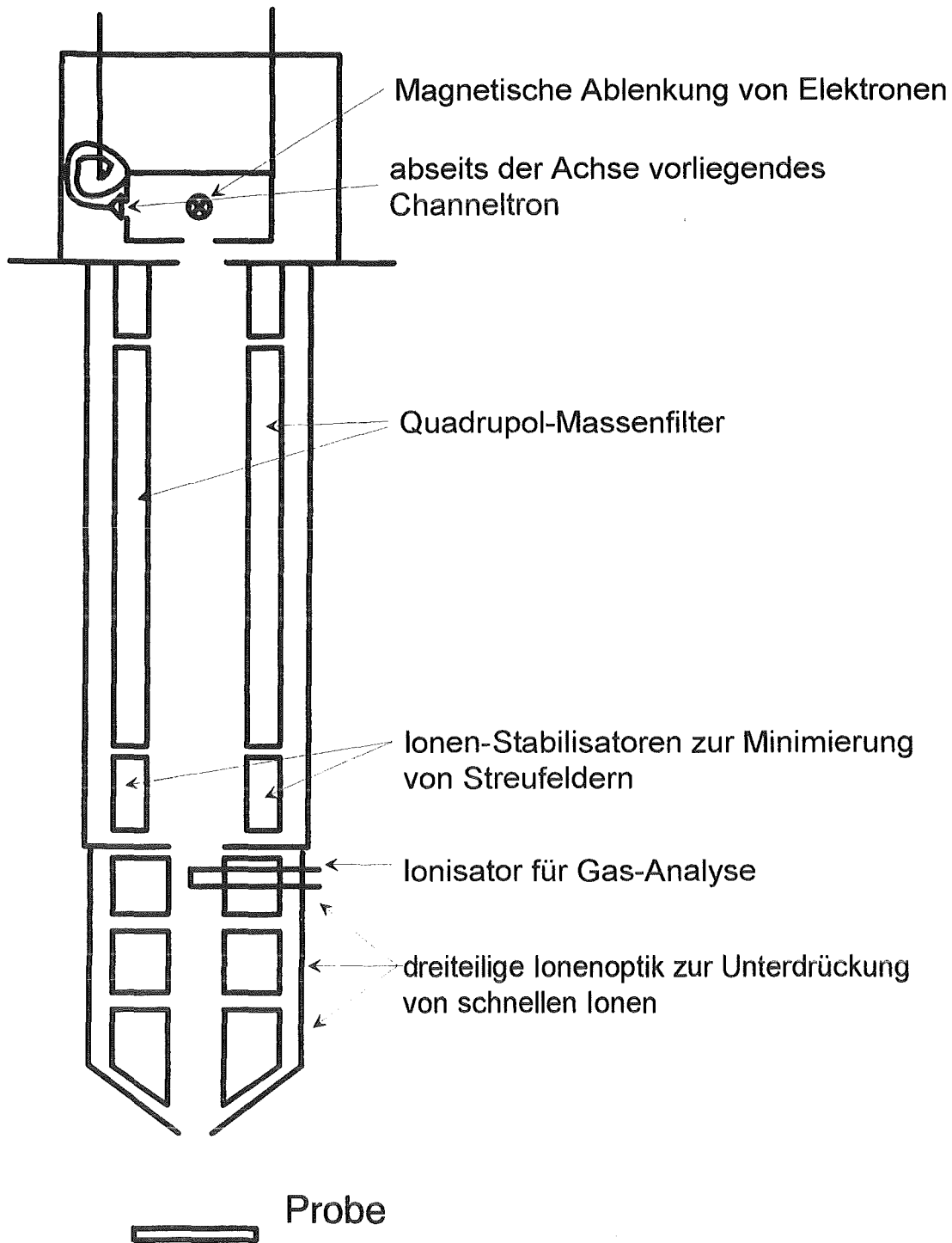


Abbildung 3: Das für SIMS benutzte Massenspektrometer (Typ MM12-12S) von der Firma Vacuum Generators /11/

Es sind Massen zwischen 2 bis 1200 amu bei einer Massenauflösung von 1 Masseneinheit trennbar. Der Ionen-Detektor ist ein nicht axial angeordneter Einkanal-Elektronen-Vervielfacher. Die nicht axial angeordnete Geometrie dient dazu, ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Am Eingang der Quadrupol-Einheit ist ein zusätzlicher Ionisator für die Gas-Analyse eingebaut.

Das vorgeschaltete Ionenenergie-Filter besteht aus einer dreiteiligen Linse mit Prallplatten um reflektierte hochenergetische Primärionen am direkten Eindringen in das Massenfilter zu hindern.

Das Datenerfassungs- und Auswertesystem besteht aus einem PC mit angeschlossener Festplatte. Zur Datenerfassung wurde das von VG gelieferte Softwarepaket VGS 2000 eingesetzt. Der Massenbereich lag zwischen den Masseneinheiten 6 und 81, bei einer Kanalbreite von 0,025 D ([D = Dalton]). Somit ergibt sich eine Kanalzahl von 3000 Datenpunkten, deren Werte in 10 Durchläufen akkumuliert wurden.

2.2. Proben und ihre Präparation

Als organische Testsubstanzen wurden polycyclische Aromaten und ihre Stickstoff- und Sauerstoff-Derivate ausgewählt. Da vor allem die Reaktion mit Stickoxiden interessierte, wurden verschiedene Oxidationsstufen, wie Phenolderivate (z. B. Naphthol), Aldehyde (z. B. Pyrenaldehyd) und Ketone (z. B. Chrysen- und Anthrachinone) sowie einige Nitro- und Aminoverbindungen der polycyclischen Aromaten ausgewählt.

Liste der untersuchten Substanzen:

Verbindung	Lieferant	Reinheit/%	Smp/°C
3-Aminofluoranthen	Aldrich	97	115-117
2-Aminoanthracen	Aldrich	95	238-241
2-Amino-9-fluorenon	Aldrich	-	157-160
2-Amino-9-fluorenon	Aldrich	95	138-140
Anthracen	Merck	99,5	215-217
1,2-Benzanthrachinon	Aldrich	99	170-171
Benzo(e)acephenanthrylen	Aldrich	-	163-165
Benzo(a)anthracen	Aldrich	99	157-159
Benzo(ghi)perylen	Aldrich	98	277-279
Benzo(a)pyren	Aldrich	98	175-177
1-Chloranthrachinon	Aldrich	99	159-160
2-Chloranthrachinon	Aldrich	99	209-211
Chrysen	EGA	98	254-255
1,4-Chrysenchinon	Aldrich	-	210-212
Coronen	Aldrich	-	> 360
Dibenz(a,h)anthracen	Aldrich	97	266-267
1,8-Dimethylnaphthalin	Merck	98	61-64
Fluoranthen	Aldrich	98	107-110
Naphthalin	Fluka	-	79-80,5
1-Naphthol	Merck	> 99	95-97
9-Nitroanthracen	Aldrich	97	144-146
3-Nitrofluoranthen (BCR 310)	EG-Stand.	99,65	-
2-Nitrofluoren	Aldrich	98	156-158
1-Nitropyren	Aldrich	99	153-155
Perylen	EGA	99	277-279
Phenanthren	Aldrich	99,9	99-101
Phenanthren-9-aldehyd	Aldrich	-	100-103
Pyren	Aldrich	99	149-151
Pyren-1-aldehyd	Aldrich	99	123-126
Tetracen	Aldrich	-	> 300

Die verwendeten organischen Substanzen wurden in Metallfolien aus hochreinem Indium (99.999 %, Firma Goodfellow) eingepreßt und mit einer Silber-Paste auf die Probenträger befestigt.

Abbildung 4 zeigt die schematische Zeichnung des Aluminium-Probenträgers.

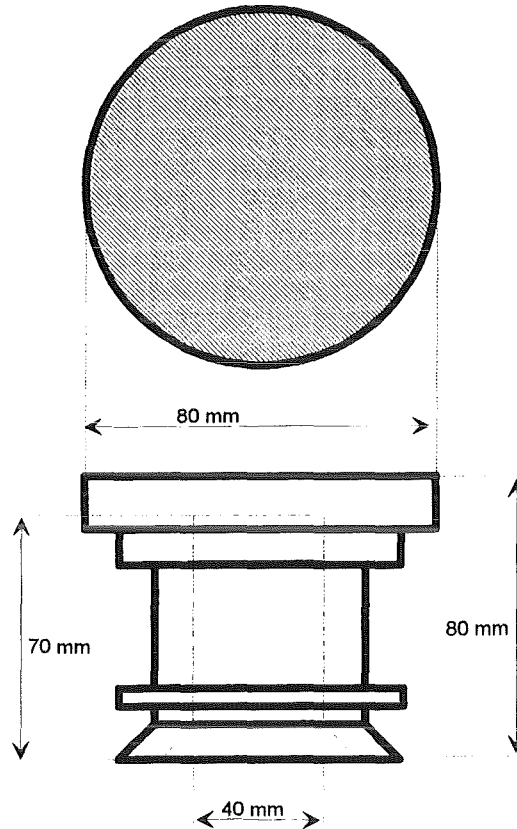


Abbildung 4: Probenträger

3. Grundlage und Meßbedingungen der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)

SIMS basiert auf der massenspektrometrischen Analyse von positiv und negativ geladenen sogenannten Sekundärionen, die im Materialfluß enthalten sind, der durch Beschuß mit schnellen Primärionen (hier Argonionen) von der Probe abgetragen wird.

Bei dynamischer Betriebsweise kann der kontinuierliche Materialabtrag von der Probe ausgenutzt werden, um eine tiefenaufgelöste Analyse der Probe durchzuführen, indem die Aufzeichnung der Massensignale zeitabhängig erfolgt. Mit bekanntem Tiefenvorschub (nm/sec) wird die Erosionszeit in die Tiefe umgerechnet. Aufgrund der auf wenige Atomabstände begrenzten Beweglichkeit der Atome im Festkörper, die Energie vom Projektil (hier Argonionen) übertragen bekommen haben, stammen die Sekundärionen aus den beiden obersten Atomlagen. Deshalb erlaubt die Methode eine extreme Tiefenauflösung von üblicherweise wenigen Nanometern, die hauptsächlich durch die örtliche Homogenität der Beschußdichte bestimmt wird.

Neben atomaren Ionen enthalten die Sekundärionen einen hohen Anteil molekularer Spezies, die als Folge des destruktiven Abtrags überwiegend aus wenigen Atomen bestehen. Nichtsdestotrotz hat sich bei der Analyse anorganischer / 12,13/ und organischer / 14/ Proben gezeigt, daß diese Sekundärionen nicht nur zur chemischen Charakterisierung geeignet sind, sondern auch durch ihre hohen Intensitäten große Nachweisempfindlichkeiten bieten. Da die negativen Sekundärionen von organischen Verbindungen bedeutend weniger als die positiven mit massengleichen Metall- oder Metalloxidionen Signalinterferenzen aufweisen, wurden im Rahmen dieser Arbeit die Signale bi- und triatomarer negativer Clusterionen auf ihre Signifikanz für die Erkennung von PAH's und ihrer sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Derivate untersucht.

Es wurden SIMS-Spektren mit 5 keV Argon und einem Ionenstrom von $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ von 35 organischen Testsubstanzen aufgenommen. Der Beschuß wurde in einem Winkel von 45° relativ zur Flächennormale der Trägerfolie durchgeführt. Im Unterschied zu /14/, wo stationäre Beschußbedingungen vor der Intensitätsmessung abgewartet wurden, sind hier die Intensitäten von Beginn des Ionenbombardements an aufgezeichnet worden, um auch die äußersten Lagen des Oberflächenbereichs mit in die Intensität einzubeziehen. Diese Bedingungen sind darauf angelegt die Erkennung auch dünnster Oberflächenschichten, wie sie als Folge einer Reaktion organischen Materials im Oberflächenbereich von Aerosolpartikeln erwartet werden, zu ermöglichen.

Allerdings herrschten auch in der hier gewählten Meßzeit von 5 min weitgehend stationäre Sputterbedingungen, erkennbar an konstanten Intensitätsverhältnissen. Die Reproduzierbarkeit der Intensitätsverhältnisse betrug $\pm 10 \%$ (gemessen an 5 identischen Proben).

4. Ergebnisse

4.1. Sekundärionenspektren der Testsubstanzen

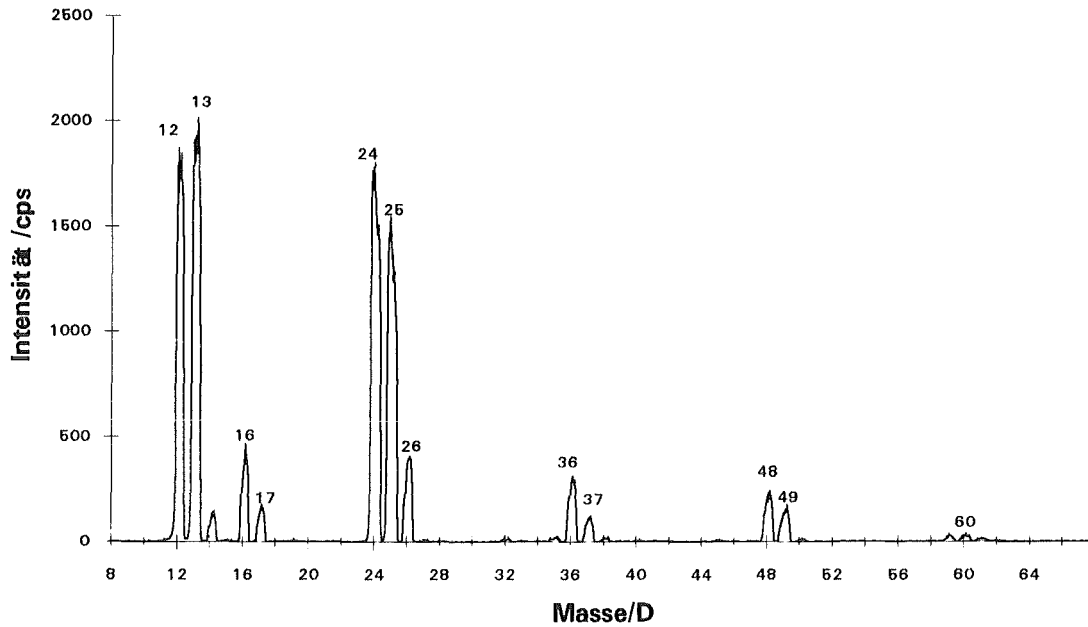


Abbildung 5: Massenspektrum der negativen Sekundärionen von Pyren

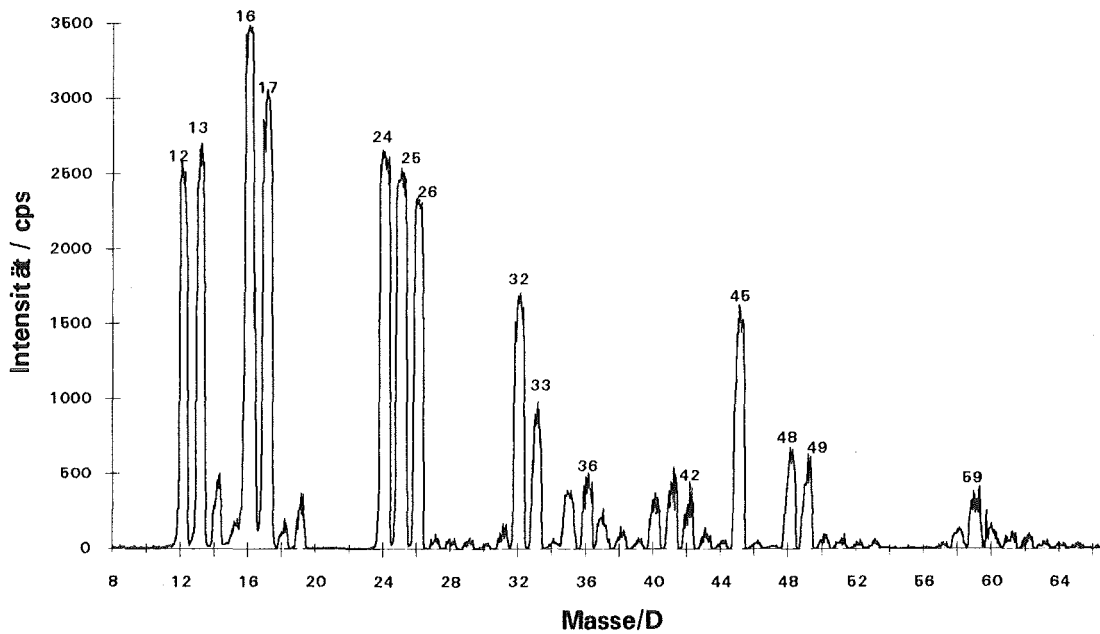


Abbildung 6: Massenspektrum der negativen Sekundärionen von 1-Nitropyren

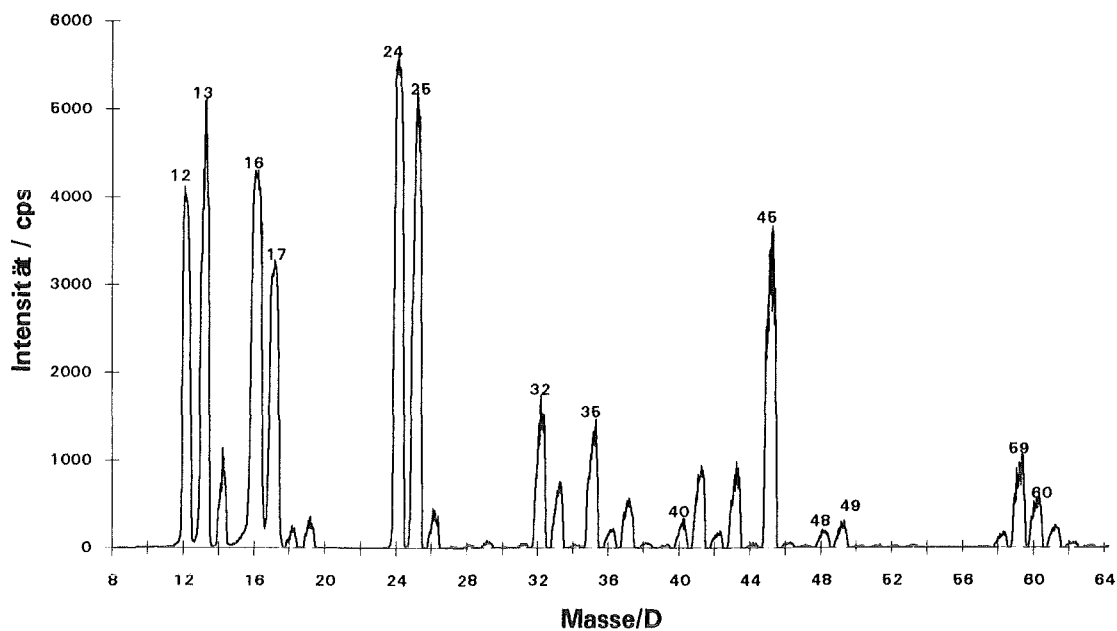


Abbildung 7: Massenspektrum der negativen Sekundärionen von Pyren - 1- aldehyd

Wie am Spektrum des Pyrens (Abb.5) zu erkennen ist, treten vor allem die atomaren und molekularen Ionen C^- (12 D), C_2^- (24 D), C_3^- (36 D), C_4^- (48 D) und C_5^- (60 D) und Molekülionen mit einem, zwei oder drei zusätzlichen Wasserstoff-Atomen im gezeigten Massenbereich auf. Zusätzlich finden sich immer geringe Intensitäten von O^- und OH^- deren Entstehungswahrscheinlichkeit wegen der hohen Elektronenaffinität besonders groß ist und die somit bereits durch Spuren von Wasser erzeugt werden. Analoges gilt bei kleinen Spuren von Chlor für Cl^- . Bei Massenspektren der negativen Sekundärionen von Nitropyren oder Pyren-aldehyd treten O^- und OH^- jedoch viel intensiver im Spektrum auf, wie in den Abbildungen 6 und 7 zu sehen ist. Offensichtlich ist der Sauerstoffgehalt der funktionellen Gruppe hierfür verantwortlich. Die hohe OH^- -Intensität dürfte dabei durch Atomkombination von Sauerstoffatomen mit den reichlich vorhandenen Wasserstoffen erzeugt werden. Begleitet werden diese Signale dann von O_2^- (32 D) und O_2H^- (33 D). Allerdings ist bei der Interpretation letzterer bereits Vorsicht geboten, da eine Überlagerung mit Schwefelisotopen möglich ist. Signifikante Intensitätswerte sind bei stickstoff-organischen Substraten bei 26 D (CN^- , aber auch $C_2H_2^-$) zu beobachten (Abb.6): Wenn sich Stickstoff im Molekül befindet, ist das Signal bei 26 D in der Größenordnung der Intensitäten der Massen 24 und 25 D. Wenn kein Stickstoff vorhanden ist, dann ist die Intensität von Masse 26 um Größenordnungen kleiner als die beiden anderen. Zusätzliche Information ist im Massenbereich zwischen 39 und 44 D enthalten. Als signifikant für Nitroverbindungen hat sich die Masse 42 D herausgestellt /14/. Bei sauerstoff-organischen Verbindungen sind keine Änderungen ähnlich derer bei 26 D für stickstoff-organische Verbindungen zu beobachten. Jedoch ist eine erhöhte Intensität bei der Masse 40 D zu beobachten und wird zur Auswertung herangezogen.

4.2. Test der chemischen Klassifizierung mit niedermolekularen Sekundärionen

Zur Klassifizierung wurden die relativen Intensitäten der oben angeführten niedermolekularen Ionen eingesetzt. Als Bezugswert wurde die Intensität von C_2^- bei Masse 24 D gewählt. C_2^- ist ein bei allen organischen Verbindungen vorkommendes Molekülion mit hoher Intensität und wird deshalb als Referenz zur Bildung von Intensitätsverhältnissen herangezogen (s. Anhang). Abbildung 8 zeigt die normierten Intensitäten der gemessenen Test-Verbindungen. Es sind die relativen Intensitäten der Massen 26 D und 42 D gegeneinander aufgetragen. Somit ergibt die Grafik das Intensitätsmuster dieser Massen und der Vergleichsintensität bei Masse 24 D wieder. Es ist deutlich zu erkennen, daß alle stickstoffhaltigen Verbindungen bei 26/24-Intensitätsverhältnissen größer 0,5 liegen. Die reinen Kohlenstoffverbindungen haben Werte unter 0,5. Deshalb kann offenbar der Wert 0,5 als Grenze zwischen stickstoffhaltigen und stickstofffreien organischen Verbindungen benutzt werden. Damit ist eine Unterscheidung der stickstofforganischen Verbindungen von den reinen PAH's möglich. Man erhält zwei Bereiche, wobei der eine aus PAH's und ihren Oxy-Derivaten und der andere aus Amino- und Nitro-PAH's besteht.

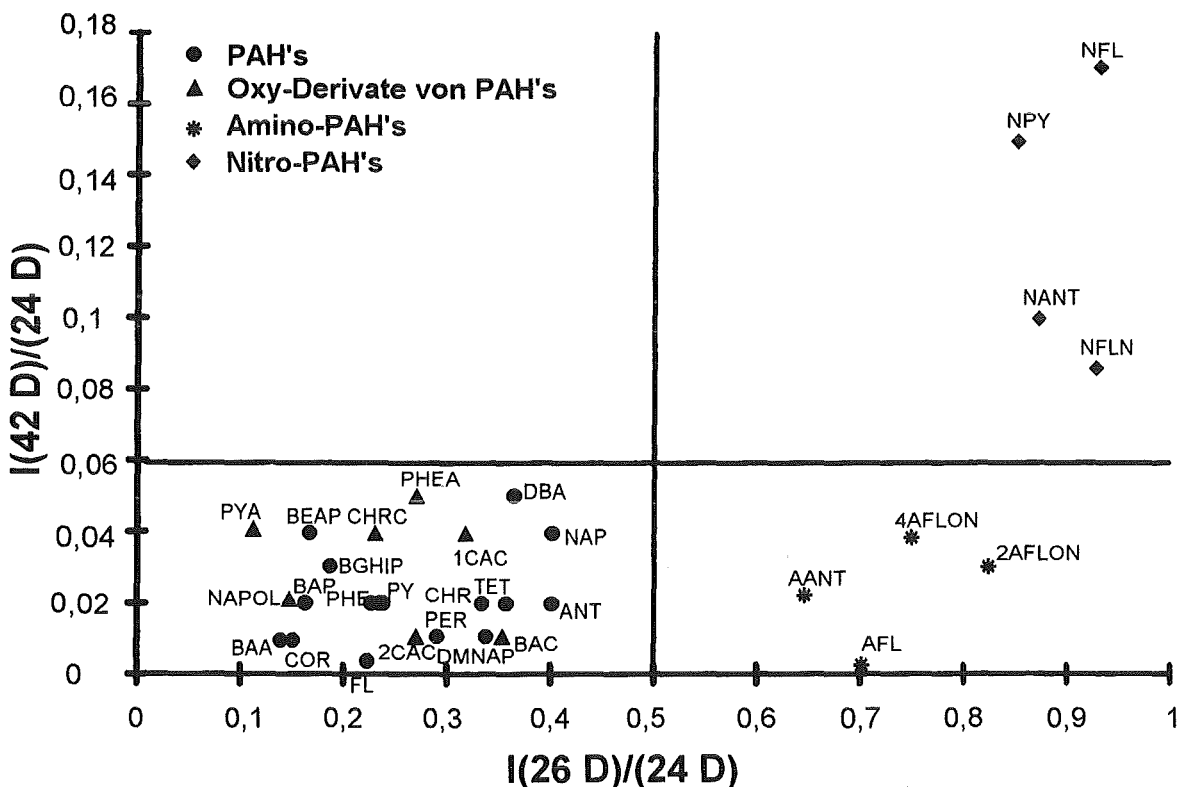


Abbildung 8: Stickstoffklassifizierung (Abkürzungen siehe Anhang)

Die Auftrennung von Amino- und Nitro-Verbindungen erfolgt nach einem ähnlichen Prinzip auf der Basis des Signals bei der Masse 42 D. Dieses Signal dürfte bei Aminen und Nitroverbindungen hauptsächlich durch die Emission von $CN_2H_2^-$, $C_2NH_4^-$, und CNO^- hohe Intensitäten erreichen, während reine Kohlenwasserstoffe durch Abgabe eines $C_3H_6^-$ geringe

Intensitäten erreichen. Die Auftragung von Abbildung 8 führt offenbar zu Datengruppen entsprechend einer Klassifizierung der Verbindungen nach ihrem Stickstoffgehalt.

Rechts oben sind die Nitro-Verbindungen zu sehen, rechts unten die Amino-Verbindungen und links unten die PAH's mit ihren Oxy-Derivaten. Mit diesem Verfahren ist also eine praktikable Unterscheidung zwischen stickstoffhaltigen Verbindungen auf der einen Seite und reinen organischen Verbindungen bzw. ihren Oxy-Derivaten auf der anderen Seite möglich.

Um auch die Oxy-Derivate unterscheiden zu können, wird das Signal der Masse 40 D (C_2O^-) miteinbezogen. Andere Massen zeigen keine Signifikanz. Das entsprechende Diagramm mit den beiden Intensitätsverhältnissen von Masse 26 und 40 zeigt Abbildung 9.

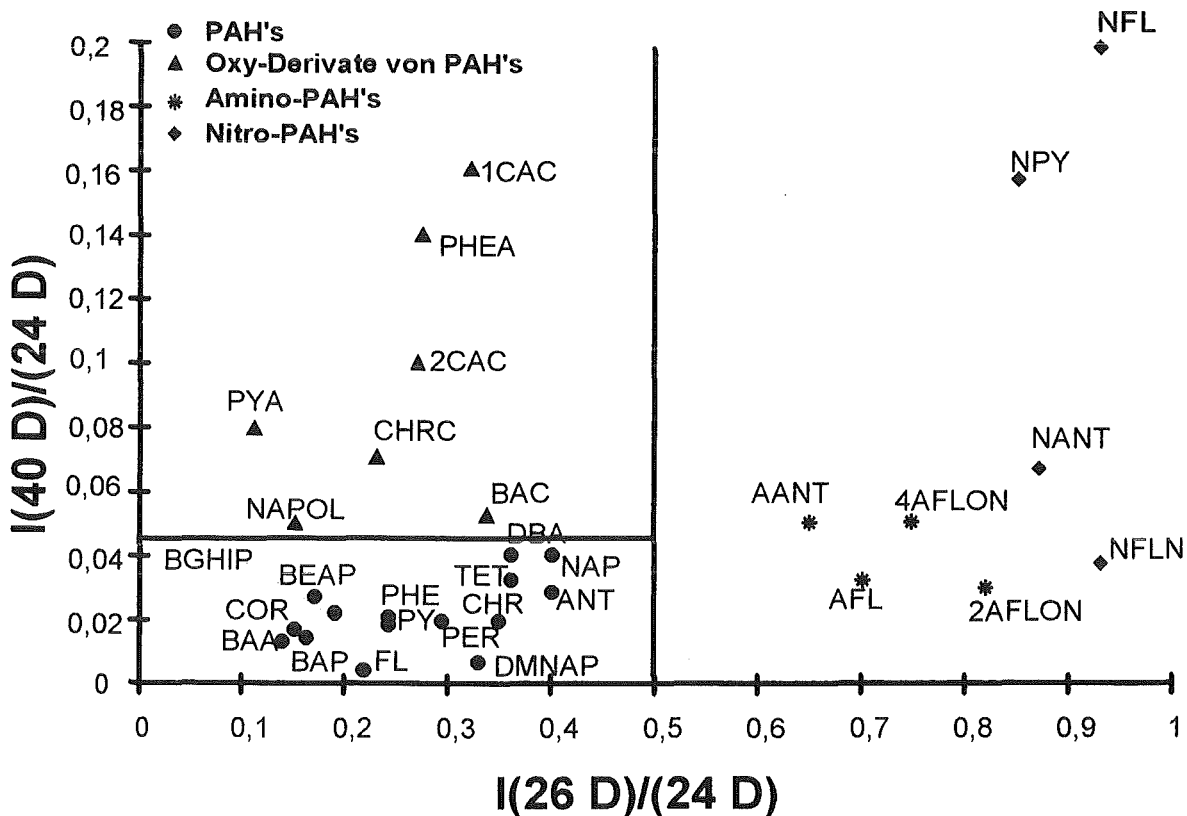


Abbildung 9: Sauerstoff-Klassifizierung (Abkürzungen siehe Anhang)

Wie aus Abbildung 9 zu erkennen ist, wird die Auftrennung in einzelne Substanzklassen nicht so deutlich, wie bei Benutzung von Masse 42 D. Die Trennlinie zwischen PAH's und Oxy-PAH's ist nicht so ausgeprägt, wie die vergleichbare Trennlinie in Abbildung 8. Die mit Masse 42 D mögliche Auftrennung von Amino- und Nitro-Substanzen ist bei Masse 40 D nicht vorhanden.

Bei Betrachtung einer einzelnen Substanz ist der Übergang vom reinen Kohlenwasserstoff zum substituierten besonders klar erkennbar. Abbildung 10 zeigt am Beispiel des Pyrens, daß die Substitution zu deutlichen Änderungen der Intensitätsverhältnisse führt. Die schärfere

Unterteilung in Stoffklassen bei Betrachtung einer Reinsubstanz und ihrer Derivate ist für die geplanten Modellversuche von Vorteil um chemische Veränderungen im Oberflächenbereich von organischen Deckschichten auf Flugaschepartikeln unter der Wirkung von reaktiven Gasen zu untersuchen.

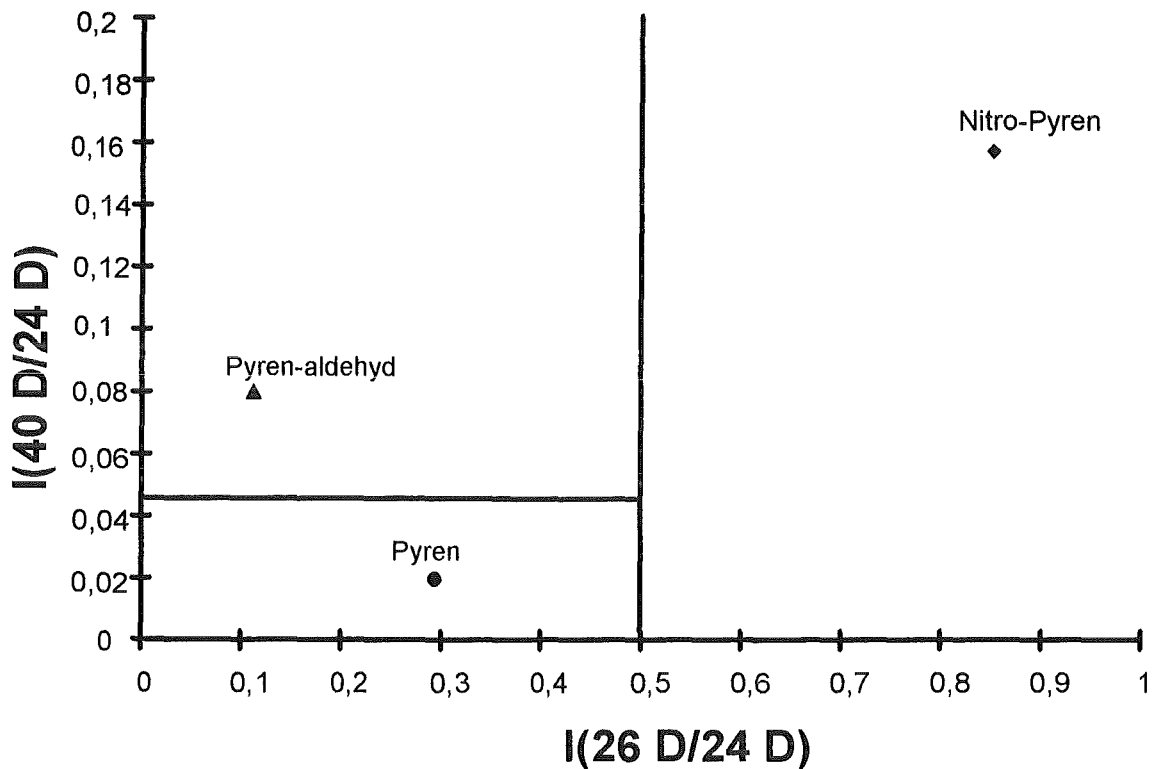


Abbildung 10: Unterscheidung bei unterschiedlicher Substitution am Beispiel des Pyrens

5. Diskussion

Durch die Messung von vier SIMS-Molekülion-Intensitäten bei den Massen 24 D, 26 D, 40 D und 42 D ist offenbar eine Klassifizierung in vier Stoffklassen möglich. Nitro-, Amino-, Oxy-Derivate und PAH's können unterschieden werden. Aufgrund der gewählten Meßbedingungen gilt dies für den unmittelbaren Oberflächenbereich, wie auch für größere Tiefen einer Probe.

Die Einführung einer chemischen Klassifizierung durch die Intensitätsverhältnisse negativer SIMS-Ionen sollte somit einen empfindlichen Nachweis chemischer Umsetzungen erlauben, auch wenn sie auf die Oberfläche beschränkt sind. Bei Oxidationen organischer Verbindungen wird die Erhöhung der relativen Intensität der Masse 40 erwartet, bei Reaktion zu Stickstoff-Verbindungen die Erhöhung des Intensitätsverhältnisses der Massen 26 und 42. Bei Nitrierung, also beispielsweise der Reaktion mit Stickstoffdioxid ist ein relativer Anstieg aller drei Intensitäten zu erwarten.

Die analytische Information bei der Auswertung von Intensitätsmustern negativer Molekülionen geht über die einfache Bestimmung von Funktionalitäten hinaus, denn die lokalen Gegebenheiten der funktionellen Gruppe scheinen das Intensitätsmuster der ausgewählten Signale mitzubestimmen, wobei die molekulare Umgebung von Einfluß ist. So zeigen die beiden Chloranthrachinone (CAC) und die zwei Aminofluorenone (AFLON) trotz gleicher Stöchiometrie und gleichen funktionellen Gruppen in den Abbildungen 8 und 9 deutliche Unterschiede im Signalmuster. Das bedeutet, daß nicht nur eine chemische Klassifizierung in Stoffklassen möglich ist, sondern auch eine funktionelle Klassifizierung von Isomeren. Es scheint also nicht bloß die Information zu erhalten, welche Funktionalität das organische Molekül besitzt, sondern auch, an welcher Stelle im organischen Molekül die Funktionalität sitzt. Die vollständige Ausarbeitung dieses Konzepts erfordert allerdings weitere Messungen an einer Vielzahl organischer Verbindungen.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen des PEF-(Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung) Forschungsvorhabens "Modelluntersuchungen zu heterogenen Reaktionen organischer Aerosolkomponenten und ihrem Einfluß auf die Wasserkondensation" wurde ein Verfahren zur Charakterisierung und Klassifizierung speziell polycyclischer Aromaten und deren stickstoff- und sauerstoffhaltigen Derivaten im Bereich der Oberfläche auf der Basis dynamischer Sekundärionen-Massenspektrometrie ausgearbeitet.

Durch Analyse kleiner negativer Clusterionen mit den Massen 26, 40 und 42 D ist nicht nur die Erkennung von Stickstoff- und Sauerstoff als Bestandteil organischer Verbindungen zugänglich, sondern z.B. auch eine Unterscheidung von stickstofffunktionellen Gruppen an polycyclischen Aromaten.

Untersuchungen zur Reaktivität von organischen Adsorbatschichten bei Exposition mit NO_2 und Wasser haben begonnen, bei denen dieses Verfahren zur chemischen Charakterisierung von aromatischen Verbindungen im Oberflächenbereich von Flugaschepartikeln eingesetzt wird. Erste Ergebnisse zur Reaktion organischer Deckschichten auf Flugaschen mit NO_2 /15/ zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

7. Literatur

- /1/ R. Gieray, P. Wieser, H. Schreiber, Kernforschungszentrum Karlsruhe, **KfK-PEF 80**, S. 589, 1991.
 - /2/ G. Lammel, G. Metzsig, Kernforschungszentrum Karlsruhe, **KfK-PEF 80**, S. 659, 1991.
 - /3/ P. Winkler, Phys. Scr. **37**, 223-230 (1988).
 - /4/ G. Fellenberg, Chemie der Umweltbelastung, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1990.
 - /5/ H. Marfels, J. Iburg, U. Fritsche, J. König, E. Balfanz, Kernforschungszentrum Karlsruhe, **KfK-PUG 2**, 1991.
 - /6/ B. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques, Wiley, New York, 1986.
 - /7/ T. Ramdahl, B. Zielinska, J. Arey, R. Atkinson, A.M. Winer, J.N. Pitts; Nature, **321**, 425 (1986).
 - /8/ W. Mücke, H. Fiedler, Z. Umweltchem. Ökotox. **2**, 170 (1990).
 - /9/ J.N. Pitts, Atm. Environm. **21**, 2531 (1987).
 - /10/ VG Scientific, Operating Instructions AG 61, unveröffentlicht.
 - /11/ VG Scientific, Operating Instructions MM12-12S, unveröffentlicht.
 - /12/ J. Goschnick, M. Lipp and H.J. Ache, Fresenius J. Anal. Chem. **346**, 365 (1993).
 - /13/ P. Althainz, L. Schuy, J. Goschnick and H.J. Ache, Thin Solid Films, im Druck.
 - /14/ J.W.G. Bentz, M. Fichtner, J. Goschnick und H.J. Ache, Fresenius J. Anal. Chem., Tagungsbericht "7. Tagung Festkörperanalytik", Chemnitz 1993, im Druck.
 - / 15/ F. Faude, J. Goschnick, Kernforschungszentrum Karlsruhe, **KfK-PEF104**, S.287, April 1993.
-

8. Anhang

Meßwerte zur Klassifizierung von organischen Verbindungen mit dynamischem SIMS

Intensitätsverhältnis von negativen Sekundärionen (normiert auf Masse 24 D):

Verbindung	Abkürzung	I(26 D/24 D)	I(40 D/24 D)	I(42 D/24 D)
3-Aminofluoranthen	3AFL	0.7	0.033	0.002
2-Aminoanthracen	2AANT	0.65	0.051	0.02
2-Amino-9-fluorenon	2AFLON	0.82	0.03	0.03
4-Amino-9-fluorenon	4AFLON	0.75	0.05	0.04
Anthracen	ANT	0.4	0.028	0.02
1,2-Benzanthrachinon	BAC	0.34	0.053	0.01
Benzo(e)acephenanthrylen	BEAP	0.17	0.028	0.04
Benzo(a)anthracen	BAA	0.14	0.013	0.01
Benzo(ghi)perylen	BGHIP	0.19	0.022	0.03
Benzo(a)pyren	BAP	0.16	0.014	0.02
1-Chloranthrachinon	1CAC	0.32	0.16	0.04
2-Chloranthrachinon	2CAC	0.27	0.1	0.01
Chrysen	CHR	0.33	0.007	0.02
1,4-Chrysenchinon	CHRC	0.23	0.07	0.04
Coronen	COR	0.15	0.015	0.01
Dibenz(a,h)anthracen	DBA	0.35	0.04	0.05
1,8-Dimethylnaphthalin	18DMNAP	0.35	0.02	0.01
Fluoranthen	FL	0.22	0.005	0.004
Naphthalin	NAP	0.4	0.04	0.04
1-Naphthol	1NAPOL	0.15	0.05	0.02
9-Nitroanthracen	9NANT	0.87	0.068	0.1
3-Nitrofluoranthen	3NFL	0.93	0.198	0.17
2-Nitrofluoren	2NFLN	0.93	0.037	0.08
1-Nitropyren	1NPY	0.85	0.157	0.15
Perylen	PER	0.29	0.019	0.01
Phenanthren	PHE	0.24	0.019	0.02
Phenanthren-9-aldehyd	9PHEA	0.27	0.14	0.05
Pyren	PY	0.24	0.02	0.02
Pyren-1-aldehyd	1PYA	0.11	0.08	0.04
Tetracen	TET	0.36	0.033	0.02