

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5529

**Tiefenauflösende
Analyse von
Außenluftaerosolpartikeln
mit Sekundärmassen-
spektrometrie**

J. Schuricht
Institut für Radiochemie

März 1995

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5529

**Tiefenauflösende Analyse
von Außenluftaerosolpartikeln
mit Sekundärmassenspektrometrie**

Jan Schuricht

Institut für Radiochemie

von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1995

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

TIEFENAUFLÖSENDE ANALYSE VON AUßENLUFTAEROSOLPARTIKELN MIT SEKUNDÄRMASSENSPEKTROMETRIE

Kurzfassung

Aerosolpartikel sind von signifikanter Bedeutung für die Atmosphärenchemie. Emissionsprozesse und Wechselwirkung mit der Umgebung verursacht oft eine Tiefenverteilung der chemischen Komponenten innerhalb der Partikel. Die Analyse der Tiefenstruktur ist deshalb genauso wichtig wie die Analyse der chemischen Zusammensetzung. Darüber hinaus ist die Reaktivität eines Elements abhängig von der jeweiligen Verbindung, so daß eine Analyse auch Information über die Tiefenstruktur der Verbindungen geben sollte. Diese Informationen können erhalten werden durch eine Massenanalyse von zerstäubten Materials, d.h. Sekundärionen- und Sekundärneutralmassenspektrometrie (SIMS bzw. SNMS).

Plasma-SNMS wurde in dieser Arbeit zur quantitativen Elementbestimmung und zur Elementtiefenprofilierung atmosphärischer Aerosolpartikel eingesetzt. Zur Konversion von Intensitäten in Konzentrationen und Erosionszeiten in Erosionstiefen sind relative Detektionsfaktoren und Erosionsraten etlicher Elemente aus einer Vielzahl von Verbindungen bestimmt worden. Für Umweltproben unbekannter Zusammensetzung war die Genauigkeit der Elementbestimmung im Mittel ca. $\pm 35\%$ bei Bestimmungsgrenzen von 35–350 ppm. Für alle Verbindungen wurde eine mittlere Erosionsrate von $0,4 \text{ nm/s} \pm 35\%$ ermittelt.

SIMS-Spektren enthalten mehr molekulare Spezies mit zwei oder drei Atomen hoher Intensität. Diese kleinen Clusterionen wurden für eine Verbindungscharakterisierung eingesetzt. Alle gemessenen Standardsubstanzen zeigten im Spektrum mindestens ein intermolekulares Clusterion, das selbst in komplexen Mischungen charakteristisch war.

Die entwickelten Analyseverfahren wurden auf die Untersuchung von Außenluftaerosolpartikeln angewandt, die auf dem Gelände des Forschungszentrums Karlsruhe größenklassiert gesammelt wurden. 80 % des Partikelinventars wies einen Durchmesser kleiner $1 \mu\text{m}$ auf und war damit lungengängig. Als Hauptbestandteile wurden C, N, O sowie S und bei den großen Partikeln zusätzlich Si und Al gefunden. Als Verbindung konnte Ammoniumsulfat identifiziert werden. Die Tiefenprofile zeigten bei den kleinen Partikeln ($< 1 \mu\text{m}$) eine weitgehend deckende 15 nm starke Schicht aus Ammoniumsulfat auf einem Kern aus Ruß und organischen Kohlenstoffverbindungen. Die großen Partikel ($> 2 \mu\text{m}$) hatten als Kern vorwiegend bodenstaubtypische Materialien wie Si, Al, Ca und K, jeweils als Sauerstoffverbindungen. Diese waren im Mittel umgeben von einer ca. 60 nm dicken Ammoniumsulfatschicht und darunter einer Schicht aus Ruß bzw. organischen Kohlenstoffverbindungen mit einer Dicke von ca. 100 nm. Eine Einzelpartikelanalyse mit Hilfe eines SIMS-Flugzeitmassenspektrometers ließ darüber hinaus eine Einteilung in weitere Partikelklassen zu.

Die gefundene Schichtung in den Außenluftaerosolpartikeln hat entscheidende Konsequenzen für das Verhalten der Partikel. Zum einen werden die ursprünglich hydrophoben Autoabgaspartikel durch Ammoniumsulfat mit hydrophilen Eigenschaften ausgestattet. Dadurch wird das Auswaschen der Partikel aus der Atmosphäre durch Wasseraufnahme erleichtert und die Verweildauer der Partikel in der Atmosphäre sinkt. Zum andern werden die organischen Verbindungen in den kleinen Partikeln gegen reaktive Gase wie NO_2 und O_3 abgeschirmt.

DEPTH RESOLVING ANALYSIS OF OUTDOOR AEROSOL PARTICLES WITH SECONDARY MASS SPECTROMETRY

Abstract

Atmospheric aerosol particles are of significant influence to the chemistry of the atmosphere. Emission processes and the interaction with the environment often cause a depth distribution of the chemical compounds within the particles. Thus the analysis of the chemical composition of the particles as well as the analysis of their depth structure is of great importance. Moreover the reactivity of elements depend on the current compounds, so the analysis of aerosol particles should give also information on the depth distribution of compounds. These information can be obtained by mass analysis of sputter eroded material, i.e. secondary ion mass spectrometry (SIMS) and secondary neutral mass spectrometry (SNMS).

Plasma-SNMS was used in this work for the quantitative determination of elemental concentrations and elemental depth profiles of atmospheric particles collected from outdoor air. For conversion of intensities into concentrations and sputter time into erosion depth detection factors and erosion rates were determined from a large number of pure salts and oxides. For environmental samples with completely unknown composition the accuracy of determined elemental concentrations was $\pm 35\%$ with a detection limit of 35-350 ppm. The erosion rate for all compounds were found to be 0.4 nm/s within a range of $\pm 35\%$

SIMS spectra contain more molecular species including two or three atoms with relative high intensities. These small cluster ions were used to characterise chemical compounds. All measured standard materials showed at least one intermolecular cluster ion in SIMS spectra, which is characteristic even in complex mixtures of compounds.

Aerosol particles were collected in five size ranges at the site of the Forschungszentrum Karlsruhe. The majority of the particles was of respirable size with diameters $< 1\ \mu\text{m}$. The small particles $< 2\ \mu\text{m}$ showed as main compounds N, S, O and C. The nitrogen compound could be identified as ammonium sulphate. Depth profiling showed the ammonium sulphate to form a completely covering overlayer of about 15 nm thickness on a carbon dominated core. The coarse particles with diameter $> 2\ \mu\text{m}$ however, contained more elements of geogenic material such as Si, Al, Na and K. The elemental depth profile showed these elements to build up the core of most coarse particles. Moreover, they were enclosed by an outer layer of about 60 nm partially containing ammonium sulphate and an inner carbon containing layer of about 100 nm. A more detailed classification of the particles could be made with the analysis of individual aerosol particles with a time-of-flight SIMS.

Particles of diameter $< 1\ \mu\text{m}$ were identified to be soot originating from vehicle traffic. The coverage of the hydrophobic soot cores by an ammonium sulphate layer changes the particle to be hydrophilic. Because wet precipitation is the main removal process of atmospheric aerosol particles the found layer structure is of considerable consequence for the residence time of the pollutant particles in air. On the other hand the organic compounds of the core or inner layers are shielded against atmospheric gases such as nitrogen dioxide, ozone or hydroxy radicals.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	3
3. Eigenschaften von Aerosolen	5
4. Grundlagen der Sekundärmassenspektrometrie	9
4.1. Prinzip.....	9
4.2. Der Sputterprozess.....	10
4.2.1. Festkörper unter Ionenbeschuß	10
4.2.2. Sputterausbeute.....	12
4.2.3. Eigenschaften der Sekundärteilchen	14
4.2.4. Bildung mehratomiger Sekundärionen.....	14
4.2.5. Tiefenauflösung	15
4.2.6. Zerstäubung von Feststoffen mit nicht ebenen Oberflächen.....	16
4.3. Quantitative Elementbestimmung mit SNMS	17
4.3.1. Konzentrationsbestimmung	17
4.3.2. Tiefenskalierung	18
4.3.2.1. Gravimetrische Bestimmung der Erosionsraten von Pulverproben	19
4.3.2.2. Interne Tiefenskalierung.....	21
5. Experimentelles	23
5.1. Art und Präparation der Proben	23
5.1.1. Salz- und Oxid-Pulver.....	23
5.1.2. Modellsubstanzen	23
5.1.3. Probenpräparation	25
5.1.4. Außenluftaerosole.....	25
5.1.4.1. Probenahme.....	25
5.1.4.2. Korngrößenanalyse.....	27
5.2. Die Analysenapparatur INA-3 und die Meßbedingungen.....	28
5.2.1. Allgemeiner Aufbau	28
5.2.1.1. Schleusenkammer und Probentransfersystem.....	28

5.2.1.2.	Plasmakammer.....	28
5.2.1.3.	Nachweissystem.....	29
5.2.2.	Plasma-SNMS	30
5.2.2.1.	Plasmaparameter.....	30
5.2.2.2.	Planspannung und Tiefenauflösung	31
5.2.2.3.	Primärstromdichte.....	32
5.2.3.	SIMS mit der INA-3 Anlage	33
5.2.3.1.	Beschußbedingungen	33
5.2.3.2.	Primärstromdichte.....	33
5.2.3.3.	Tiefenauflösung	33
5.2.4.	Steuerung und Datenbehandlung.....	34
5.3.	Lateral hochauflösendes SIMS.....	36
5.3.1.	Beschreibung der Apparatur.....	36
6.	Vorbereitende Untersuchungen	39
6.1.	Plasma-SNMS.....	39
6.1.1.	Allgemeines	39
6.1.2.	Bestimmung von Elementkonzentrationen.....	40
6.1.2.1.	Relative Detektionsfaktoren	40
6.1.2.2.	Überprüfung der Detektionsfaktoren mit Standardproben und Ermittlung von Bestimmungsgrenzen	42
6.1.3.	Diskussion	46
6.1.3.1.	Matrixeffekt der Konzentrationsbestimmung	46
6.1.3.2.	Bestimmungsgrenzen und Genauigkeit	50
6.1.4.	Tiefenskalierung	51
6.1.4.1.	Einführung.....	51
6.1.4.2.	Pulvermethode für die Bestimmung von Erosionsraten	51
6.1.4.3.	Erosionsraten und Sputterausbeuten	53
6.1.4.4.	Absolute Detektionsfaktoren und G-Faktoren	55
6.1.4.5.	Interne Tiefenskalierung.....	58
6.1.4.6.	Überprüfung der Tiefenskalierung mit Mikropartikeln	60
6.1.5.	Diskussion	63
6.1.5.1.	Externe Tiefenskalierung mit Erosionsraten.....	63
6.1.5.2.	Absolute Detektionsfaktoren, G-Faktoren und interne Tiefenskalierung	64
6.1.5.3.	Sputterausbeute und Oberflächenbindungsenergie	66
6.1.5.4.	Sputtergleichgewicht	68

6.2. SIMS	70
6.2.1. Allgemeines	70
6.2.2. Verbindungsanalyse	71
6.2.3. Mischungen von Salzen	76
6.2.4. Erosionsraten von Mikropartikeln mit SIMS	78
6.2.5. Diskussion	79
7. Analyse von Außenluftaerosolpartikeln aus Karlsruhe	83
7.1. Einleitung	83
7.2. Elementanalyse mit SNMS	86
7.3. Tiefenprofile mit SNMS	89
7.4. Analyse der Sekundärionen	93
7.5. Tiefenprofil mit SIMS	95
7.6. Einzelpartikelanalyse	96
7.7. Diskussion	99
8. Zusammenfassung	103
Literatur	107
Anhang A	111
Anhang B	112
Anhang C	113

Abbildungsverzeichnis

1	Prinzip der Sekundärmassenspektrometrie	9
2	Stoßbereiche	10
3	Winkel- und Energieverteilung der Sputterausbeute	13
4	Korrekturfunktion für Streuprozesse	13
5	Winkel- und Energieverteilung der Sekundärteilchen	15
6	Definition der Tiefenauflösung	16
7	Verteilung des Primärstroms bei Pulverproben	19
8	Kaskaden-Impaktor	26
9	Die INA-3 Apparatur für SNMS und SIMS	29
10	Tiefenauflösung und Planspannung bei SNMS	32
11	Tiefenauflösung bei SIMS	34
12	Aufbau der TOF-SIMS Anlage	37
13	SNMS-Spektrum von K_2CrO_4	39
14	SNMS-Zeitprofil einer Umweltstandardprobe	42
15	Überprüfung der an Reinsubstanzen gemessenen Detektionsfaktoren mit Umweltstandardproben bei 400 eV Primärenergie	44
16	Überprüfung der an Reinsubstanzen gemessenen Detektionsfaktoren mit einer Umweltstandardprobe bei 1340 eV Primärenergie	45
17	Abhängigkeit der Detektionsfaktoren und der reziproken Massenauflösung von der Molmasse	47
18	Vergleich von Ionisierungswahrscheinlichkeiten und Detektionsfaktoren	48
19	Vergleich unterschiedlicher Bestimmungsmethoden für den Bedeckungsgrad	52
20	SNMS-Zeitprofil von K_2CrO_4	52
21	Bestimmung der Massenabtragsrate von K_2CrO_4 -Pulver auf In- und Sn-Folie	53
22	Bestimmung der Intensitäten von K, Cr und O für reines K_2CrO_4 -Pulver	56

23	Vergleich von mittleren und tatsächlichen Verbindungsvolumen	59
24	Tiefenprofil eines Pigmentpulvers mit einer Beschichtung aus $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	61
25	Darstellung der $G_{\text{T,korr}}$ -Faktoren	65
26	Vergleich von Sputterausbeute und mittlerer Atomisierungsenergie	67
27	Vergleich von Sputterausbeute und Schmelztemperatur	68
28	p SIMS-Spektrum von Ammoniumsulfat	70
29	Probensignale aus SIMS-Spektren von Reinsubstanzen	72
30	Probensignale aus SIMS-Spektren von Pb-Verbindungen	74
31	Verhältnis von inter- und intramolekularen Clustern bei Salzmischungen	76
32	Verhältnis von inter- und intramolekularen Clustern bei der Verdünnung einer Salzmischung mit Ammoniumsulfat	77
33	p SIMS-Zeitprofil eines Pigmentpulvers mit einer Beschichtung aus Fe_2O_3	78
34	Intensitäten von Pb_xO_y -Cluster	81
35	Rasterelektronenaufnahme einer In-Folie mit Außenluftaerosolpartikeln	83
36	Partikelkonzentration der Außenluftaerosolpartikel	84
37	Korngrößenverteilung der Außenluftaerosolpartikel aus Leopoldshafen	85
38	Atomkonzentration der Außenluftaerosolpartikel aus Leopoldshafen	87
39	Verhältnis von S, O und N in den Außenluftaerosolpartikeln aus Leopoldshafen	88
40	Verlauf des Bedeckungsgrades mit der Erosionstiefe bei den Außenluft- aerosolpartikeln aus Leopoldshafen	91
41	SNMS-Tiefenprofil der Außenluftaerosolpartikel aus Leopoldshafen	91
42	SIMS-Spektren der Außenluftaerosolpartikel aus Leopoldshafen	94
43	p SIMS-Tiefenprofil der Partikel von Stufe 1 der Außenluftaerosolpartikel aus Leopoldshafen	95
44	p SIMS-Elementverteilungsbilder von Stufe 3 der Außenluftaerosolpartikel aus Leopoldshafen	96
45	Korrelation von Pb mit Br und Na mit NaNO_3 bei Außenluftaerosol- partikeln aus Leopoldshafen	98

Tabellenverzeichnis

1	Quellen atmosphärischer Aerosolpartikel	6
2	Grenzwerte MAK und MIK für Cu, Pb, Zn und Gesamtstaub	6
3	In der Arbeit verwendete Reinsubstanzen	24
4	In der Arbeit verwendete beschichtete Pigmentpartikel	24
5	In der Arbeit verwendete Umweltstandardproben	25
6	Plasmaparameter	31
7	Relative Detektionsfaktoren von Reinsubstanzen	41
8	Bestimmungsgrenzen für SNMS	45
9	Erosionsraten und Sputterausbeuten von Reinsubstanzen	54
10	Vergleich der Sputterausbeute von Metallen	55
11	Absolute Detektionsfaktoren und $G_{T,korr}$ -Faktoren von Reinsubstanzen	57
12	Mittlere Elementradien	59
13	Vergleich von Erosionsraten aus externer und interner Tiefenskalierung	60
14	Tiefenskalierung der SNMS-Zeitprofile von Pigmentpartikeln	62
15	Expositionszeiten und Luftvolumen der Aerosolsammelaktionen	84
16	Korngrößen der Aerosolpartikel aus Leopoldshafen	85
17	Zusammenstellung aller relativen Detektionsfaktoren	111
18	Elementzusammensetzung der Aerosolpartikel aus Leopoldshafen	112
19	Sputterausbeute, mittlere Molmasse, Stoßtransferfaktor, Rückstreukorrekturfaktor und Schmelztemperatur von Verbindungen	113

Symbolverzeichnis

a	: Rückstreukorrekturfaktor
A	: Grundfläche der Probe [m^2]
c	: Volumenkonzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
d	: Partikeldurchmesser [μm]
D_R	: relativer Detektionfaktor bezogen auf Referenzelement R
D_{AM}	: relativer Detektionfaktor bezogen auf Average Metal
\bar{D}_{AM}	: mittlerer relativer Detektionfaktor bezogen auf Average Metal
D°	: absoluter Detektionsfaktor
E_o	: Primärteilchenenergie
f_A	: Flächenfaktor
g	: Geometriefaktor
G	: Empfindlichkeitsanteil ohne Ionisationswahrscheinlichkeit
I	: Intensität [cps]
I°	: Intensität einer unbedeckten Fläche [cps]
k_i	: Isotopenanteil des Isotops i
M	: Molmasse [g/Mol]
\dot{m}	: Massenstrom [mg/s]
\dot{m}°	: Massenstrom einer Reinsubstanz [mg/s]
\dot{N}	: Teilchenstrom [s^{-1}]
\dot{N}_o	: Primärteilchenstrom [s^{-1}]
N_A	: Avogadro-Konstante [Mol^{-1}]
T	: Transmission des Massenspektrometers
U_B	: Oberflächenbindungsenergie
V	: Ionenvolumen [nm^3]
\dot{V}	: Volumenrate [nm^3/s]
x	: Atomkonzentration [Atom-%], [ppm] oder Atomanteil
X	: Element X
X_i	: Isotop i des Elements X
Y	: Sputterausbeute [Atome/Projektil]
Y_{tot}	: totale Sputterausbeute einer Verbindung [Atome/Projektil]
z	: Erosionstiefe [nm]
\dot{z}	: Erosionsrate [nm/s]

- α : effektive atomare Ionisierungswahrscheinlichkeit
- β : Neutralanteil des Erosionsstroms
- γ : Energieübertragungsfaktor eines elastischen Stoßes
- ρ : Dichte [g/cm³]
- ν : stöchiometrischer Faktor
- Θ : Stromanteil
- Θ_{REM} : Bedeckungsgrad gemessen aus Rasterelektronenaufnahmen

1. Einleitung

Atmosphärische Aerosolpartikel haben Größen von 0,01–100 μm und bestehen hauptsächlich aus Oxiden, Salzen und organischen Verbindungen [1]. Die Partikel treten über ihre Oberfläche mit der Umwelt in Kontakt, weshalb die Tiefenverteilungen chemischer Komponenten in den Partikeln von maßgeblicher Bedeutung für deren Wirkung sowohl in der Atmosphäre als auch nach ihrer Deposition sind. Dabei entscheidet nicht nur die Konzentration der Elemente über die Wirkung, sondern auch deren chemische Verbindungen. Schließlich erfordert die eingehende Untersuchung von Aerosolpartikeln auch das Erkennen kleinster Konzentrationen unter 1 %, da bei vielen Elementen schon geringste Mengen wirkungsrelevant sein können. Wichtige Spurenbestandteile sind Schwermetalle, die wegen ihrer toxischen Wirkung auf die Biosphäre und ihrer katalytischen Eigenschaften auf die Atmosphärenchemie von besonderem Interesse sind [3].

Für die Analyse von Aerosolpartikeln sind daher besonders empfindliche Methoden erforderlich, die neben der integralen Konzentration auch die Tiefenverteilung der Komponenten in den Partikeln feststellen können. Angesichts der Partikelgrößen ist eine Tiefenauflösung im Bereich von 10 nm erforderlich. Neben der Elementzusammensetzung soll die Analyse auch das Verbindungsinventar charakterisieren können. Schließlich soll der zeitliche Aufwand der Analyse einer Probe gering bleiben, um eine große Anzahl Proben analysieren zu können, wie sie sich zur Ermittlung zeitlicher Entwicklung oder örtlicher Verteilung von Partikelimmissionen zwangsläufig ergeben.

Atomabsorptionsspektroskopie, Atomemissionsspektroskopie und chromatographische Methoden, wie sie üblicherweise für die Analyse von Aerosolpartikeln eingesetzt werden, sind nicht geeignet, da die Partikel in Lösung gebracht werden und jede Ortsinformation verloren geht (z.B. [4, 5]). Hingegen sind oberflächenanalytische Methoden in Kombination mit einem materialabtragenden Verfahren prinzipiell für eine ortsauflösende Element- und Verbindungsanalyse mit hoher Tiefenauflösung geeignet. Im Vergleich der oberflächenanalytischen Methoden ist die Massenspektrometrie wesentlich empfindlicher als elektronenspektroskopische Methoden wie Photoelektronenspektroskopie und Augerelektronenspektroskopie [6], und läßt damit auch die Analyse von Spurenstoffen zu. Deshalb ist die Sekundärmassenspektrometrie der unter Ionenbeschuß emittierten neutralen bzw. ionischen Sekundärteilchen besonders geeignet, die geforderten analytischen Anforderungen zu erfüllen. Durch den Beschuß mit Ionen wird aus

der Probenoberfläche Material zerstäubt, das als Atom oder Ion die Probe verläßt. Die Analyse der emittierten neutralen Atome mit Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS) erlaubt eine empfindliche und tiefenaufgelöste Elementquantifizierung [7], während die Untersuchung molekularer Sekundärionen mit Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) eine tiefenaufgelöste Verbindungscharakterisierung ermöglicht [8, 9]. Erfolgt die Zerstäubung über einen größeren Bereich der Probenoberfläche, wird damit die Zusammensetzung schnell und tiefenaufgelöst integral von einer großen Anzahl Partikel analysiert. Mit einem sehr fein fokussierbaren Ionenstrahl kann auch lateral aufgelöst gemessen werden, um damit in einer heterogenen Probe einzelne Partikel untersuchen zu können [10].

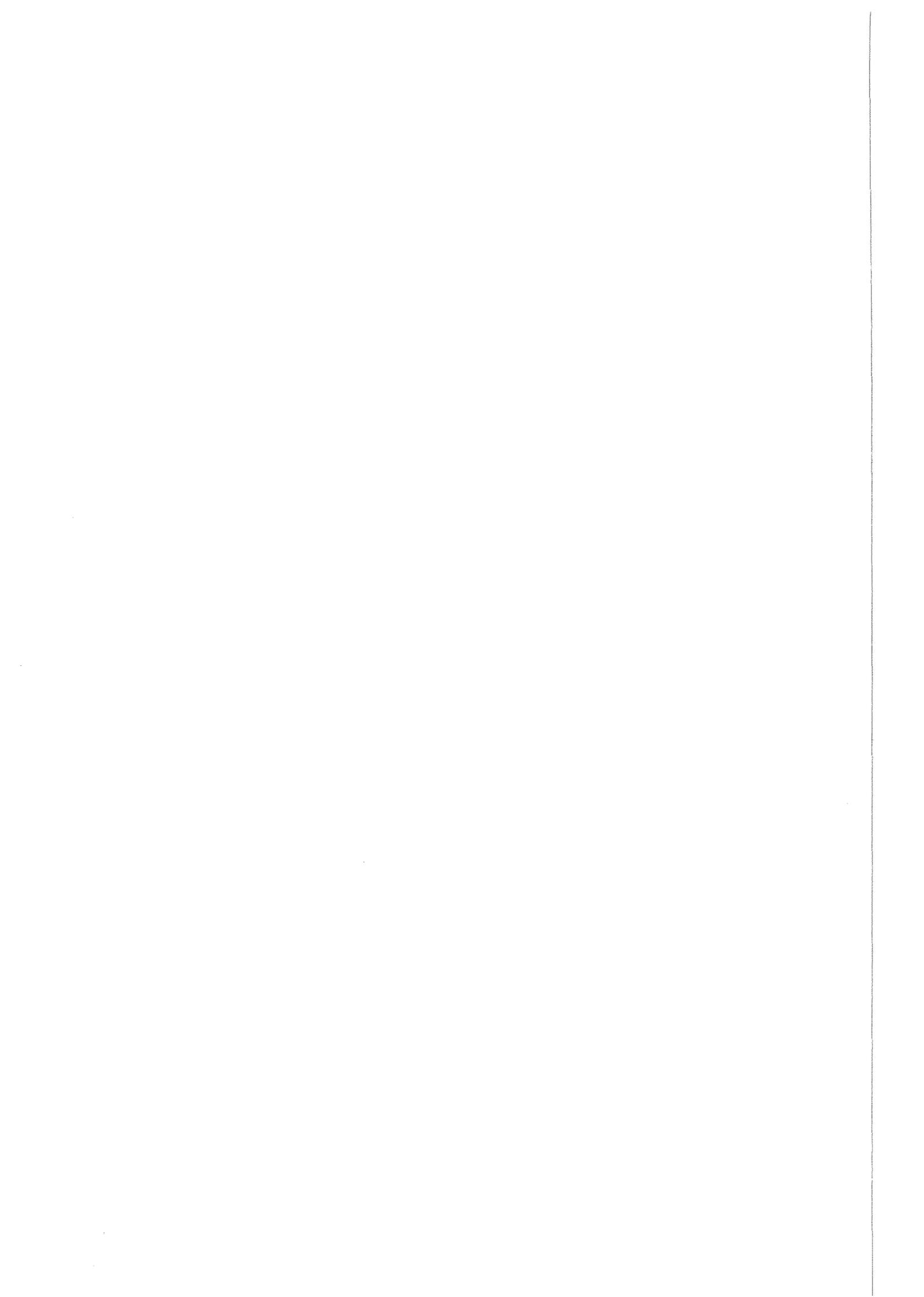
2. Aufgabenstellung

Das Ziel der Arbeit war die tiefenauflösende Analyse von Außenluftaerosolpartikeln mit Sekundärmassenspektrometrie, die neben der Elementanalyse auch das Verbindungsinventar der Partikel charakterisieren sollte. Hierzu war die Quantifizierung der Elementkonzentrationen und der Tiefe mit Sekundärneutralmassenspektrometrie aufbauend auf frühere Arbeiten [11, 12, 13] methodisch weiter zu entwickeln.

Für die Bestimmung der Konzentrationen aus atomaren Intensitäten sollten dementsprechend für Elemente aus umweltrelevanten Verbindungen Detektionsfaktoren ermittelt werden und dabei vor allem auf Schwermetallverbindungen eingegangen werden. Für die Beurteilung der Zuverlässigkeit war die Matrixabhängigkeit der Detektionsfaktoren zu analysieren.

Zur Quantifizierung der Tiefe sollten unterschiedliche Verfahren ausgebaut, erprobt und verglichen werden. Für die Beurteilung der Zuverlässigkeit der Tiefenbestimmung bei komplex aufgebauten Partikelproben war gleichfalls der Einfluß der Matrix zu untersuchen.

Die Charakterisierung des Verbindungsinventars mit Sekundärionenmassenspektrometrie sollte ebenfalls beispielhaft an Schwermetallverbindungen untersucht werden, um zu klären, welche Möglichkeiten bei substantiellem Materialabtrag für eine Analyse der Verbindungen auch im Innern des Feststoffs bestehen. Mittels lateral hochauflösender SIMS sollte zudem die chemische Klassifizierung von Einzelpartikeln aus Außenluftaerosol erprobt werden.



3. Eigenschaften von Aerosolen

Ein Aerosol ist das kolloide System aus Gas und darin verteilten festen und flüssigen Teilchen. Die festen Aerosolpartikel haben großen Einfluß auf das Klima und als Träger vieler verschiedener chemischer Substanzen auf einer großen reaktiven Oberfläche beeinflussen sie entscheidend die Atmosphärenchemie. Für die Beurteilung gesundheitlicher Risiken für den Menschen z.B. durch eingeatmete Stäube, ist vor allem deren Größenverteilung, chemische Zusammensetzung und Aufbau von Bedeutung. Die Größenverteilung bestimmt zum einen die Aufenthaltszeit und die Konzentration von Partikeln und der an sie gebundenen Schadstoffe in der Atmosphäre. Zum andern können in der Lunge nur Partikel mit Durchmessern $< 1 \mu\text{m}$ resorbiert werden, größere Partikel werden wieder hinaus transportiert [1, 17].

Die Korngrößen der festen atmosphärischen Aerosolpartikel liegen zwischen $0,01\text{-}100 \mu\text{m}$, und es können im wesentlichen folgende Quellen und Bildungsmechanismen unterschieden werden (Tab.1) :

- *Versprühen von Salzpartikeln aus platzenden Bläschen an der Wasseroberfläche der Weltmeere.* Über diesen Mechanismus gelangen jährlich einige 10^9 t NaCl in die Atmosphäre, womit NaCl-Partikel weltweit das Hauptaerosol bilden. Die Korngröße dieser Salzpartikel liegt zwischen $1\text{-}10 \mu\text{m}$ [1].
- *Mechanischer Abrieb.* Der mittlere Durchmesser von so entstandenen Partikeln ist immer $> 5 \mu\text{m}$. Natürliche Quellen von Partikeln mit diesem Bildungsmechanismus sind vor allem Bodenstäube. Die Luftbewegung transportiert Bodestaub, zerkleinert ihn durch Reibung und trägt die Partikel schließlich fort (ca $0,5 \cdot 10^9 \text{ t/a}$ [1]). Anthropogene Quellen sind z.B. Abrieb an Maschinenteilen und Autoreifen.
- *Gas-Partikel-Konversion.* Hierfür gibt es mehrere Mechanismen. Der einfachste Fall ist das Aufkondensieren von gasförmigen Substanzen auf vorhandenen Partikeln. Eine andere Möglichkeit ist die heterogene Reaktion einer gasförmigen Komponente mit einer Komponente der Partikeloberfläche. Ein Beispiel ist die Umwandlung von NaCl mit Stickoxiden oder CO_2 zu NaNO_3 bzw. Na_2CO_3 [2]. Die dritte Möglichkeit ist die Reaktion von Gasbestandteilen zu einer kondensierfähigen Verbindung und damit die Neubildung eines Partikels. Die bekannteste Reaktion ist die Bildung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus SO_2 , H_2O und NH_3 (ca.

natürliche Quellen	[10 ⁶ t/a]	anthropogene Quellen	[10 ⁶ t/a]
Seesalz	1000	Kraftfahrzeuge	2,2
Mineralien	500	stationäre Quellen	44
Vulkane	25	industrielle Prozesse	56
Waldbrände	35	Sonstiges	3
Sulfat	244	Sulfat	220
Nitrat	75	Nitrat	40
Kohlenwasserstoff	75	Kohlenwasserstoff	15
Summe	1965	Summe	410
Summe total		2375·10 ⁶ t/a	

Tab.1 : Art und Emissionsstärke von Quellen atmosphärischer Aerosolpartikel [1].
Werte beziehen sich auf weltweite Emission 1985.

0,6·10⁹ t/a, davon 50 % anthropogen [1]). Der Korndurchmesser derartiger Partikel ist in der Regel < 1 µm.

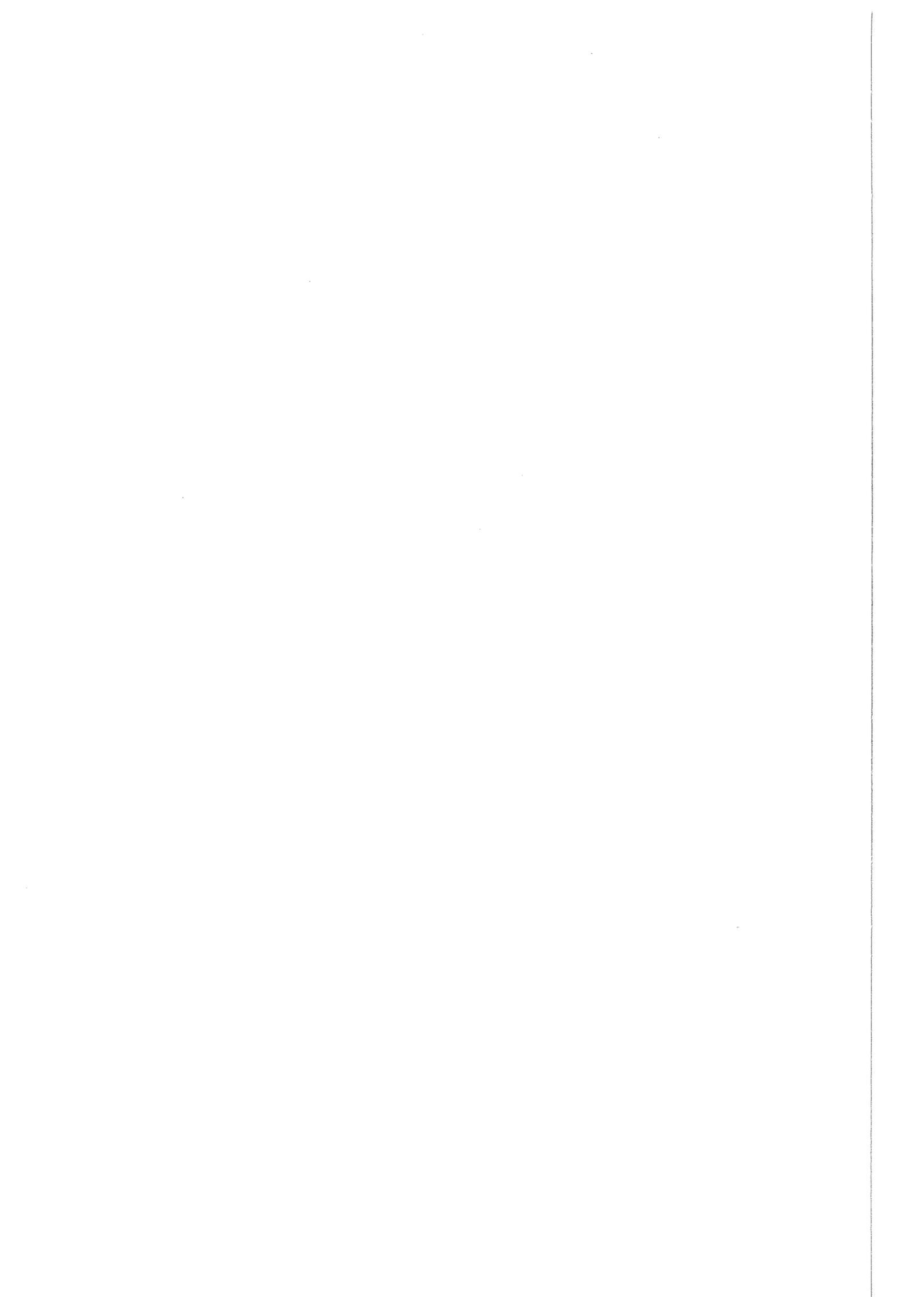
In der Summe ergibt sich für die Korngrößenverteilung meist eine bimodale Funktion. Eine Fraktion von Partikeln mit Durchmessern < 1 µm, die überwiegend aus Gas-Partikelkonversion hervorgegangen ist und eine Fraktion mit Durchmesser > 5 µm, die überwiegend durch mechanische Erosion entstanden ist. Die Korngrößen der Partikel bestimmt die Aufenthaltsdauer in der Atmosphäre. Partikel mit Durchmessern zwischen 0,1–10 µm werden vor allem durch Auswaschen aus der Atmosphäre entfernt und haben Verweilzeiten bis zu 10 Tagen. Für das Auswaschen ist die Kondensation von Wasser auf der Oberfläche der Partikel notwendig. Ein hoher Anteil an organischen Substanzen im Oberflächenbereich der Partikel machen diese hydrophob und verlangsamen den Auswaschprozess [14]. Sehr kleine Partikel (< 0,1 µm) bilden Konglomerate untereinander oder mit größeren Partikeln und haben als kleinste Partikel daher nur eine Verweildauer von einigen Stunden. Sehr große Partikel (> 10 µm) sedimentieren innerhalb weniger Stunden aus [1].

	Pb	Zn	Cu	Staub
MAK mg/m ³	0,1	5	1	6
MIK µg/m ³ 24 h	3	5	50	300

Tab.2 : Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) bzw. maximale Immissionskonzentration (MIK) von Pb, Zn, Cu und Gesamtstaub [18].

Die Massenkonzentration an Aerosolpartikeln in der Atmosphäre reicht von $< 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Reinluftgebieten bis zu $> 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Industriegebieten. Global gesehen sind ca. 25 % aller Partikel anthropogenen Ursprungs, wobei der Anteil an Partikeln mit Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ durch den anthropogenen Eintrag zunimmt [1].

Wegen ihrer Toxizität und ihrer katalytischen Wirkung kommt Schwermetallen in der Umwelt eine besondere Bedeutung zu. Akute Vergiftungen über eingeatmete schwermetallhaltige Partikel sind relativ selten. Dagegen wurden chronische Vergiftungen an exponierten Arbeitsplätzen oder in stark industrialisierten Regionen oft beschrieben [15]. Aerosolpartikel sind für die Verfrachtung von Schwermetallverbindungen von großer Bedeutung. Z.B wird der größte Anteil der Schwermetallbelastung der Weltmeere über Aerosolpartikel eingetragen und nicht über die Zuflüsse [3]. Hauptquellen für atmosphärische Schwermetallverbindungen sind Emissionen bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe, Emissionen von Industriebetrieben und des Kraftfahrzeugverkehrs [16]. Blei ist zusammen mit Zink und Kupfer das häufigste Schwermetall in der Atmosphäre und kann als Leitelement für anthropogenen Eintrag angesehen werden [3]. Wegen ihres hohen Gefährdungspotential sind für Schwermetalle gesetzliche Grenzwerte festgelegt. Tab.2 gibt die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) und die maximale Immissionskonzentration (MIK) für Pb, Zn, Cu und Staubpartikel an [18].



4. Grundlagen der Sekundärmassenspektrometrie

4.1. Prinzip

Für die ortsauflösende chemische Analyse der Bestandteile in Aerosolpartikeln wurde die Sekundärmassenspektrometrie eingesetzt. Die Proben werden mit Ionen beschossen, wobei Sekundärteilchen aus der Probenoberfläche herausgelöst werden. Dieser Prozess wird Zerstäubung oder Sputtern genannt. Das zerstäubte Material besteht aus neutralen Atomen, atomaren Ionen, sowie mehratomigen Neutralteilchen und Ionen, die alle zur Analyse herangezogen werden. Daneben verlassen auch Sekundärelektronen und Photonen die Probe. Wegen der geringen mittleren freien Weglänge von Atomen im Festkörper ist diese Methode sehr oberflächenempfindlich. Durch den ständigen Materialabtrag wird außerdem eine tiefenaufgelöste Analyse möglich. Um Streuverluste der Primär- bzw. Sekundärteilchen auf ihrem Weg von der Ionenquelle zur Probe und von dort zum Detektor zu vermeiden, wird im Vakuum gearbeitet.

Die Analyse der zerstäubten positiven bzw. negativen Sekundärionen wird als Sekundärionenmassenspektrometrie *pSIMS* bzw. *nSIMS* bezeichnet, die Analyse der Neutralteilchen Sekundärneutralmassenspektrometrie *SNMS*. Die Neutralteilchen müssen vor der massenspektrome-

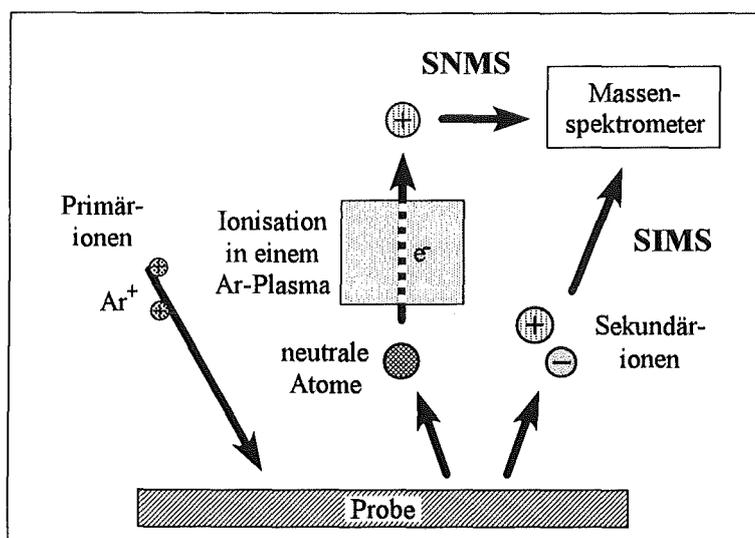


Abb.1 : Prinzip der Sekundärmassenspektrometrie

trischen Analyse ionisiert werden. Dies kann durch Photonen oder Elektronen erfolgen. In dieser Arbeit wird dazu ein Ar-Niederdruckplasma eingesetzt, das direkt vor der Probenoberfläche angeordnet ist (Abb.1). Die durch das Plasma fliegenden Neutralteilchen werden über Stöße mit den freien Elektronen des Plasmas ionisiert. Gleichzeitig dient das Plasma als Argonionenquelle. An die Probe wird ein negatives Potential angelegt, das die Ar-Ionen auf die Probenoberfläche beschleunigt und dort Material zerstäubt. Der besondere Vorteil dieser Anordnung liegt darin, daß die Probenoberfläche senkrechtem Beschuß ausgesetzt ist und das emittierte Material in der gleichen Richtung zum Massenspektrometer gebracht wird. Dadurch werden auch bei sehr rauen und zerklüfteten Probenoberflächen, wie z.B. Partikelproben, keine Probenteile abgeschattet.

4.2. Der Sputterprozess

4.2.1. Festkörper unter Ionenbeschuß

Der Beschuß eines Festkörpers mit Ionen bestimmter Energie führt sowohl zur Emission von Sekundärteilchen, als auch zu einer Umwandlung des Festkörpers in der Einflußzone des Ionenstrahls. Diese Veränderungen werden durch elastische und inelastische Stöße hervorgerufen, die beim Abbremsen des Primärions durch die Probenatome stattfinden. Übersteigt die vom Projektil an ein Probenatom übertragene Energie die Bindungsenergie im Gitter, so wird es aus seinem Gitterplatz herausgelöst und beginnt seinerseits durch Stöße seine Energie abzugeben, wodurch es zu ganzen Stoßkaskaden kommt. Wird durch eine Stoßkaskade an ein

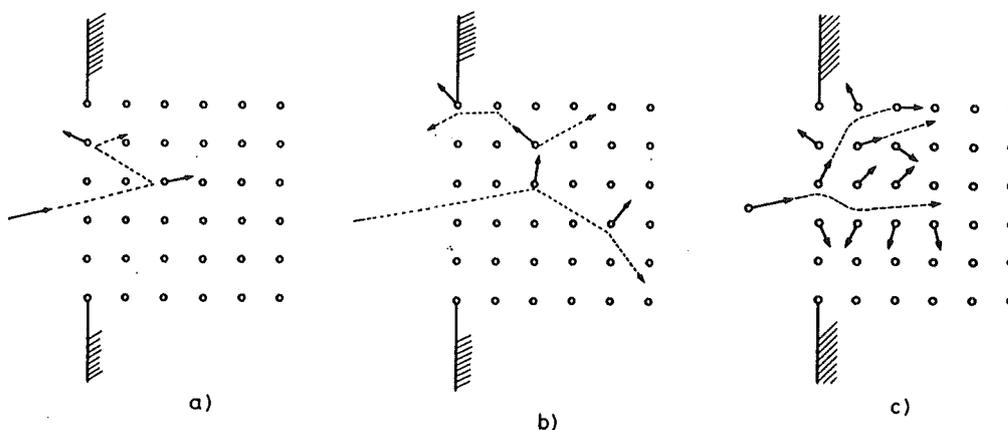


Abb.2 : Vereinfachte Darstellung der Stoßbereiche [20].
a) direkter Stoß, b) lineare Kaskade, c) Volumenankündigung.

Oberflächenatom mehr als seine Oberflächenbindungsenergie in Richtung der Oberflächennormalen übertragen, so kann es den Festkörper verlassen.

Je nach Energie und Masse der verwendeten Primärteilchen werden drei sogenannte Stoßbereiche unterschieden [20]:

- **Direkter Stoß** (*“single-knockon regime”*). Bei Primärenergien von etwa 0.1–1 keV und leichten Primärteilchen werden überwiegend von Projektilen direkt gestoßene Probenatome aus der Oberfläche herausgelöst. Die Primärenergie reicht nicht zur Bildung von Stoßkaskaden aus. Die Probe wird nur über eine Tiefe von wenigen Atomlagen beeinflusst (Abb.2a).
- **Lineare Kaskade** (*“linear-cascade regime”*). Primärteilchen mit Energien von ca. 1–100 keV und mittleren Massen dringen tiefer in den Festkörper ein und verursachen eine Reihe von Stoßkaskaden. Oberflächenatome werden nicht direkt, sondern vorwiegend über Stoßkaskaden angeregt. Die Einflußzone hat eine Tiefe von einigen nm (Abb.2b).
- **Volumenanregung** (*“spike regime”*). Bei Primärenergien > 100 keV und großen Projektilmassen werden praktisch alle Atome im Einflußbereich des Ionenstrahls angeregt und verlassen ihren Gitterplatz. Es bildet sich ein lokales Plasma mit Temperaturen um 10^4 K aus, und Sekundärteilchen werden vorwiegend thermisch emittiert (Abb.2c).

In dieser Arbeit werden für die SNMS-Analyse Primärionen mit einer Energie von 400 eV eingesetzt, d.h. Sekundärteilchen werden vorwiegend durch direkten Stoß emittiert. Bei der SIMS-Analyse in dieser Arbeit mit 5 keV Ar-Beschuß werden Sekundärteilchen durch lineare Stoßkaskaden und Volumenanregung emittiert.

Durch den Ionenbeschuß werden im oberflächennahen Bereich mehrkomponentiger Systeme sowohl die Morphologie als auch die Zusammensetzung beeinflusst. Leichtere Komponenten verlassen häufig bevorzugt die Probenoberfläche. Dadurch verarmt diese Zone schnell an dieser Komponente, und nach einer kurzen Anfangsphase stellt sich ein stationäres Gleichgewicht ein. Dieses Zerstäubungs- oder Sputtergleichgewicht ist in etwa erreicht, wenn die doppelte Eindringtiefe der Primärionen abgetragen wurde. Im Sputtergleichgewicht ist der Fluß an Atomen aus dem Innern an die Oberfläche gleich dem Fluß der die Probe verlassenden Atomen, d.h. die Zusammensetzung des Sekundärteilchenstroms ist identisch mit der Zusammensetzung des Festkörpers dicht unter der Einflußzone des Ionenbeschusses.

4.2.2. Sputterausbeute

Die Gesamtsputterausbeute Y_{tot} einer Probe ist die Anzahl aller die Probe verlassenden Atome pro Primärteilchen, egal ob sie molekular oder atomar emittiert werden und welche Ladung sie dabei haben :

$$Y_{\text{tot}} = \frac{\dot{N}_{\text{Sek}}}{\dot{N}_0} \quad (1)$$

\dot{N}_0 : Primärteilchenstrom [Atome/s]; \dot{N}_{Sek} : Sekundärteilchenstrom [Atome/s]

Die partielle Sputterausbeute $Y(X)$ bezeichnet bei einer mehrkomponentigen Probe die Anzahl an Atomen eines Elements X, die pro Primärteilchen die Probe verläßt. Die Gesamtsputterausbeute ergibt sich aus der Summe aller partiellen Sputterausbeuten.

Im Sputtergleichgewicht ist die partielle Sputterausbeute von Komponente X zudem proportional seiner Atomkonzentration x_X :

$$Y(X) = x_X \cdot Y_{\text{tot}} \quad \text{mit} \quad \sum_X x_X = 1 \quad (2)$$

Für Projektilenergien unter 1 keV haben SIGMUND und andere [21, 20] einen Zusammenhang zwischen der Sputterausbeute und makroskopischen Größen hergeleitet :

$$Y \sim \gamma \cdot a \cdot E_0 \cdot \frac{1}{U_B} \cdot f(\Theta) \quad (3)$$

$$\text{mit} \quad \gamma = \frac{4 \cdot M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (4)$$

- γ : Energieübertragungsfaktor eines elastischen Stoßes
- M_1, M_2 : Masse des Primärteilchens bzw. der Probenatome
- a : Korrekturfaktor für Rückstreuprozesse (Abb.4)
- E_0 : Primärenergie des Projektils
- U_B : Oberflächenbindungsenergie der Probenatome
- $f(\Theta)$: Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute

Der Korrekturfaktor a ist in Abb.4 dargestellt. Rückstreuprozesse haben erst dann einen Einfluß auf die Sputterausbeute, wenn die Probenatome sehr viel schwerer sind als die Primärteilchen ($M_2 \gg M_1$).

Die Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute ist in Abb.3a dargestellt. Bei schrägem Beschuß ist die Eindringtiefe der Projektile in den Festkörper geringer als bei senkrechtem Beschuß, und

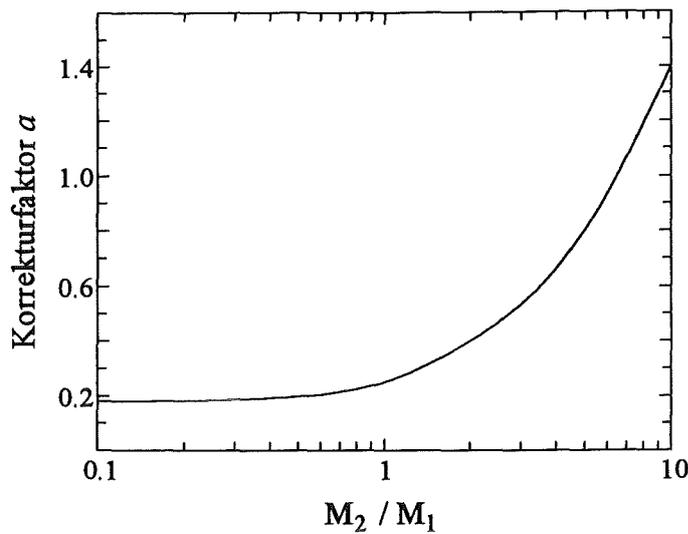


Abb.4 : Korrekturfaktor für Rückstreuprozesse [20].

es wird mehr Energie in oberflächennahen Bereichen deponiert, weshalb mit steigendem Beschußwinkel die Sputterausbeute zunimmt. Der Anstieg der Sputterausbeute folgt in der Regel einer cos-Funktion :

$$f(\Theta) = \cos^x(\Theta) \quad \text{mit } x = -1,7 \text{ bis } \Theta < 70^\circ \text{ [22]} \quad (5)$$

Bei größeren Einfallswinkeln als ca. 70° werden die Primärionen gestreut, und die Sputterausbeute sinkt schnell ab.

Die Abhängigkeit der Sputterausbeute von der Projektilenergie zeigt Abb.3b. Mit steigender Projektillmasse und -energie steigt auch die Sputterausbeute, da mehr Energie im Oberflächenbereich deponiert wird. Bei sehr hohen Primärenergien dringen die Primärteilchen so tief in den Festkörper ein, daß die ausgelösten Stoßkaskaden nicht mehr die Oberfläche erreichen, weshalb die Sputterausbeute wieder sinkt.

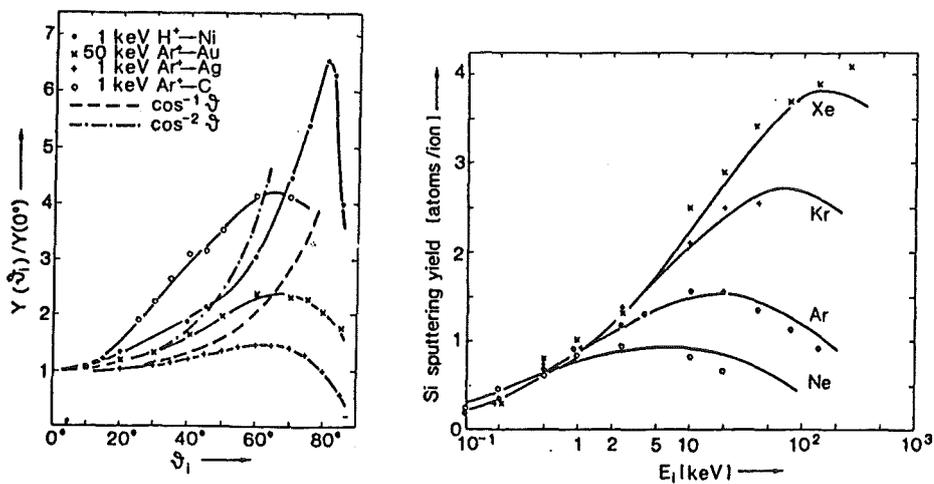


Abb.3 : a) Winkel- und b) Energieabhängigkeit der Sputterausbeute [22].

4.2.3. Eigenschaften der Sekundärteilchen

Der Erosionsfluß besteht zum größten Teil aus neutralen Atomen. Bei Metallen wurde ein Neutralanteil $> 95\%$ gefunden [24]. Damit gibt die Zusammensetzung der atomaren Erosionsfraktion die Gesamtzusammensetzung wieder und ein Nachweis der Atome sollte matrixunabhängige Elementbestimmung ermöglichen. Die ebenfalls im Erosionsfluß enthaltenen Sekundärionen werden als Ionen direkt im Oberflächenbereich der Probe erzeugt und können deshalb Matrixeffekte bis zu einigen Dekaden zeigen [31], was eine quantitative Auswertung der Sekundärionen nur in Ausnahmefällen ermöglicht. Neben atomaren Ionen existiert im Erosionsfluß eine große Anzahl mehratomiger Ionen (Clusterionen), die einen Rückschluß auf Verbindungen der ursprünglichen Probe ermöglichen.

Sekundärteilchen verlassen die Probe mit unterschiedlichen Energie- und Winkelverteilungen. In Abb.5a sind schematisch die Energieverteilungen der verschiedenen Sekundärteilchen dargestellt. Die Verteilungen der neutralen Atome und Sekundärionen besitzen ihr Maximum bei 2–10 eV. Zur Trennung der einzelnen Fraktionen des Erosionsflusses wird ein Energiefilter eingesetzt.

Die Winkelverteilung der austretenden Sekundärteilchen gleicht einer \cos -Verteilung (Abb.5b). Bei sehr hohen Primärenergien zeigt das Maximum in Richtung der Oberflächennormalen der Probe. Je kleiner die Primärenergie ist, desto mehr verlassen die Sekundärteilchen die Probe in Reflexionsrichtung des Einfallswinkels.

4.2.4. Bildung mehratomiger Sekundärionen

Für die Bildung mehratomiger Sekundärionen (Clusterionen) werden im wesentlichen zwei Mechanismen diskutiert [27] :

- **Direkte Emission.** Im Feststoff benachbarte Atome werden direkt als Cluster emittiert. Bei der direkten Emission muß zur Überwindung der Oberflächenbindungsenergie eine relativ hohe kinetische Energie auf die Atome des Cluster übertragen werden, ohne die Bindung zwischen ihnen zu brechen. Mit diesem Mechanismus wird die Emission von Clustern mit Atomen hoher Massendifferenz und großen Bindungsenergien erklärt, wie z.B. Metalloxiden [28]. Die Zusammensetzung direkt emittierter Cluster gibt unmittelbar die atomare Konstellation der ursprünglichen Probe wieder.

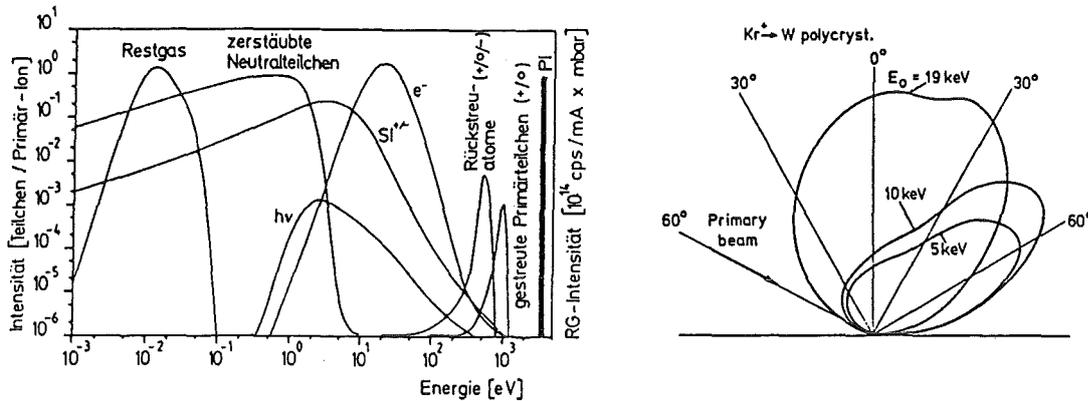


Abb.5 : a) Energie- und b) Winkelverteilung der austretenden Sekundärteilchen [25, 26]

- Atomkombination.** Wenn im Gitter nahe beieinander liegende, aber nicht unmittelbar benachbarte Atome gleichzeitig in dieselbe Richtung emittiert werden, dann können sie direkt auf oder dicht über der Oberfläche zu Clusterionen kombinieren. So wird die Bildung schwach gebundener Clusterionen mit ähnlichen Massen erklärt. Eine Atomkombination kann nur stattfinden, wenn durch eine Stoßkaskade mehrere Atome gleichzeitig die Oberfläche verlassen. Da der Einfluß einer Stoßkaskade nur wenige Atomlagen reicht (ca. 10 Atome bei Beschuß mit Ar^+ , 1keV [29, 30]), entspricht der Aufbau diese Cluster ebenfalls den chemischen Verbindungen der Probe. Wegen der Durchmischung im Einflußbereich der Stoßkaskade geben diese Cluster in der Regel nicht die unmittelbare Gitternachbarschaft wieder, sondern die stöchiometrischen Verhältnisse in diesem Bereich. Im Sputtergleichgewicht gilt daher für ein Cluster AB, zusammen mit Gl.2 [27] :

$$Y_{AB} \sim Y_A \cdot Y_B \sim x_A \cdot x_B \cdot Y_{tot}^2 \tag{6}$$

4.2.5. Tiefenauflösung

Die Tiefenauflösung einer Analysenmethode ist das Vermögen einen absoluten Konzentrationswechsel möglichst scharf wiederzugeben. Zum einen durch inhomogene Beschußdichte und zum andern durch die veränderte Schicht im Einflußbereich des Ionenbeschusses, kommt es bei einer geschichteten Probe mit ursprünglich scharfen Übergängen an den Grenzflächen zu einer Materialdurchmischung. Dadurch gleicht das entsprechende Tiefenprofil nicht einem idealen Kastenprofil, sondern einer Funktion ähnlich der integrierten Gauss'schen Fehlerfunktion [23]. In Abb.6 ist ein solcher Übergang dargestellt. Die Tiefenauflösung wird in der Regel definiert als die Differenz der Tiefenwerte Δz innerhalb der doppelten Standardabweichung des Intensitätsverlaufs, also bei 16 % und 84 % des Intensitätsübergangs [23]. Voraussetzung für eine

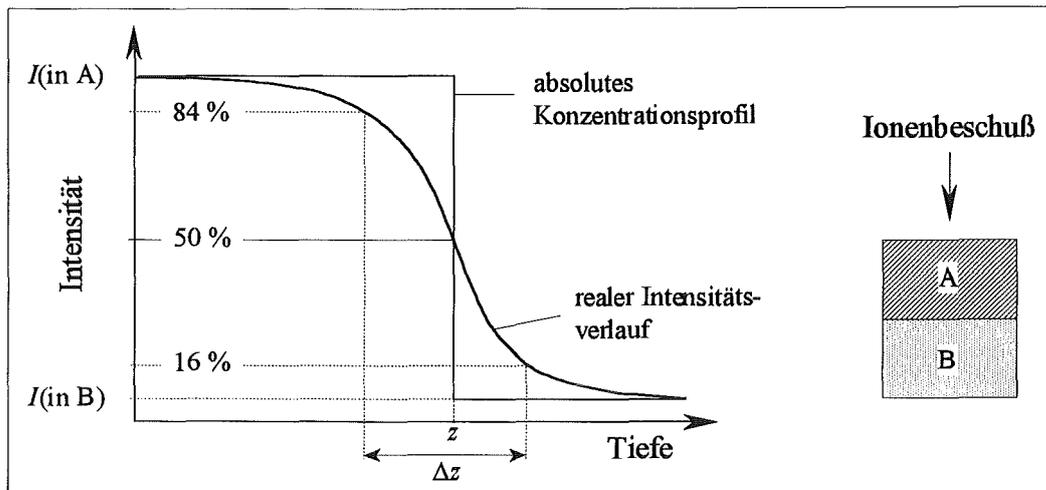


Abb.6 : Definition der Tiefenauflösung.

hohe Tiefenauflösung sind homogene Beschußstromdichten über die gesamte Probe und geringe Primärionenenergien, damit die atomare Durchmischung möglichst gering ausfällt. Beide Voraussetzungen werden von Plasma-SNMS sehr gut erfüllt.

4.2.6. Zerstäubung von Feststoffen mit nicht ebenen Oberflächen

Bei den zu untersuchenden Partikelproben wird von einer statistischen Verteilung aller Flächenorientierungen ausgegangen. Dann entspricht die Häufigkeitsverteilung aller Beschußwinkel gegenüber der Flächennormalen denen einer Halbkugel [11].

Die Primärionendichte sinkt mit zunehmendem Winkel gegenüber der Einschußrichtung mit $\cos(\Theta)$. Dagegen steigt die Sputterausbeute gemäß Gl.5 mit zunehmendem Winkel mit ca. $\cos^{-1.7}(\Theta)$. Es bleibt nur eine schwache Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute von ca. $\cos^{-0.7}(\Theta)$, weshalb die Partikel annähernd oberflächenparallel, d.h. konzentrisch, abgetragen werden sollten. Somit wird auch beim Zerstäuben von Partikelproben eine hohe Tiefenauflösung zu erreichen sein.

4.3. Quantitative Elementbestimmung mit SNMS

4.3.1. Konzentrationsbestimmung

Wie oben beschrieben eignet sich SNMS für die quantitative Elementbestimmung und zur Messung von Tiefenverteilungen der Elemente. Dafür muß die gemessene Intensität eines Elements mit der Konzentration im Festkörper in Beziehung gebracht werden. Für die Intensität $I(X_i)$ eines Isotops X_i von Element X mit der Atomkonzentration x_X gilt im Sputtergleichgewicht [24, 32, 33]:

$$I(X_i) = \dot{N}_o \cdot x_X \cdot k_i(X) \cdot Y_{\text{tot}} \cdot D^\circ(X) \quad (7)$$

$$\text{mit } D^\circ(X) = \alpha(X) \cdot \beta(X) \cdot g(X) \cdot T(X) = \alpha(X) \cdot G(X) \quad (8)$$

- \dot{N}_o : Primärteilchenstrom [Atome/s]
- $k_i(X)$: Isotopenanteil des gemessenen Isotops X_i am Element X
- Y_{tot} : Gesamtsputterausbeute der Probe [Atome/Projekti]
- $D^\circ(X)$: absoluter Elementdetektionsfaktor
- $\alpha(X)$: effektive, atomare Ionisierungswahrscheinlichkeit neutral emittierter Atome
- $\beta(X)$: Neutralteilchenanteil am gesamten Erosionsstrom
- $g(X)$: Geometriefaktor
- $T(X)$: Transmissionsfunktion des Spektrometers
- $G(X)$: ionisationsunabhängiger Empfindlichkeitsanteil

Der Geometriefaktor entspricht dem Anteil emittierter Atome, der auf Grund seiner Winkelverteilung in den Akzeptanzbereich des Spektrometers fällt.

In dieser Arbeit wurden die Neutralteilchen in einem Ar-Niederdruckplasma nachionisiert (Kap.4.2.). Die effektiven atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeiten $\alpha(X)$ für aller Elemente wurden für diese Anordnung von WUCHER [35] berechnet. Diese Werte berücksichtigen Streuverluste beim Durchgang der Atome durch das Plasmagas.

Die exakten Werte von $\beta(X)$, $g(X)$ und $T(X)$ sind in der Regel nicht bekannt und darüberhinaus stark von einer Vielzahl von Meßparametern abhängig, die nur schwer reproduzierbar sind. Deshalb sind relative Elementdetektionsfaktoren praktikabler, um relative Konzentrationen zu berechnen :

$$\frac{I(X)}{I(R)} = \frac{x_X \cdot D^{\circ}(X)}{x_R \cdot D^{\circ}(R)} = \frac{x_X}{x_R} \cdot D_R(X) \quad (9)$$

mit $I(X) = I(X_i)/k_i(X_i)$

- $I(X)$: isotopenkorrigierte Elementintensität von Komponente X
 $I(R)$: Elementintensität von Referenzelement R
 x_X, x_R : Atomkonzentrationen von X bzw. R
 $D^{\circ}(X), D^{\circ}(R)$: absolute Elementdetektionsfaktoren von A bzw. R
 $D_R(X)$: relativer Elementdetektionsfaktor des Elements X bezüglich des Referenzelements R

Mit Hilfe von Gl.9 lassen sich mit Standardsubstanzen bekannter Zusammensetzung relative Detektionsfaktoren bestimmen. Entsprechend können mit bekannten relativen Detektionsfaktoren über Gl.9 die Konzentrationen von unbekanntem Proben bestimmt werden.

Würde das Partikelmaterial vollständig in Form neutraler Atome gleicher Winkel- und Energieverteilung emittiert werden, wären die Elementdetektionsfaktoren nur von der atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeit im Plasma abhängig, nicht aber von der chemischen Matrix. Es war u.a. Gegenstand dieser Arbeit zu untersuchen, inwieweit dies für Verbindungen zutrifft, die für Umweltproben relevant sind.

4.3.2. Tiefenskalierung

Die zeitliche Verfolgung von SNMS-Signalen erlaubt durch den stetigen Materialabtrag eine tiefenaufgelöste Analyse. Zur Umrechnung der Sputterzeit in eine Tiefe sind prinzipiell zwei Möglichkeiten gegeben [11]. Zum einen können mit Standardsubstanzen und einer Wägemethode Erosionsraten bestimmt werden. Mit diesen extern bestimmten Erosionsraten kann die Sputterzeit von unbekanntem Proben ähnlicher Zusammensetzung in entsprechende Tiefenangaben umgerechnet werden (externe Tiefenskalierung). Zum andern kann mit Kenntnis der tatsächlichen Anzahl an zerstäubten Atomen und deren Atomvolumen auf das zerstäubte Probenvolumen geschlossen werden (interne Tiefenskalierung). Die Anzahl der emittierten Atome wird dabei direkt aus den SNMS-Intensitäten berechnet.

Für irreguläre Oberflächen, wie sie Mikropartikel aufweisen, sind nahezu keine Sputterausbeuten und Erosionsraten bekannt. Daher wurden Pulver gemessen, um der realen Analysensituation gerecht zu werden. Umweltproben enthalten größtenteils Salze und Oxide, d.h. elektrisch isolierende Substanzen. Unter Ionenbeschuss laden sich kompakte Proben dieser Substanzen so stark auf, daß die Messung gestört wird. Die Pulver dieser Verbindungen wurden daher in Metallfolie eingepreßt, sodaß auftretende Ladung von den Pulverkörnern auf die sie umgebende

Metallfolie abfließen kann und zusätzlich emittierte Sekundärelektronen die Aufladung der Pulverkörner kompensieren.

4.3.2.1. Gravimetrische Bestimmung der Erosionsraten von Pulverproben

In Abb.7 ist schematisch der Ausschnitt einer Pulverprobe dargestellt. Der Primärstrom \dot{N}_o trifft zum Teil auf Partikelmaterial \dot{N}_p und zum anderen Teil auf unbedeckte Trägerfolie \dot{N}_T (Abb.7) :

$$\dot{N}_o = \dot{N}_p + \dot{N}_T \quad (10)$$

Damit läßt sich der auf die Pulverpartikel treffende Stromanteil Θ_p definieren :

$$\Theta_p = \frac{\dot{N}_p}{\dot{N}_p + \dot{N}_T} = \frac{\dot{N}_p}{\dot{N}_o} \quad (11)$$

Der Stromanteil auf die unbedeckte Trägerfolie ($1-\Theta_p$) ist nach Gl.7 der Intensität des Trägerfolienmaterials I_T proportional :

$$\Theta_T = 1 - \Theta_p = \frac{I_T}{I_T^o}, \quad (12)$$

wobei I_T^o der Intensität einer leeren Trägerfolie entspricht. Wenn keine Aufladung der Partikel vorliegt, dann entspricht der Stromanteil Θ_T dem tatsächlichen Bedeckungsgrad der Trägerfolie.

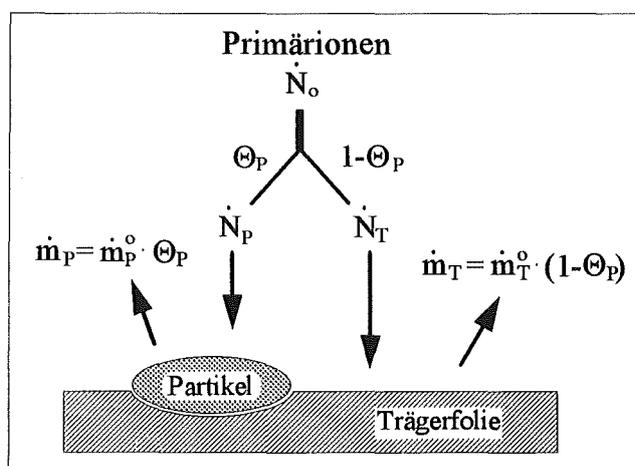


Abb.7 : Schematische Darstellung der Aufteilung des Primärionenstroms und des Massenstroms auf Partikelmaterial und Trägerfolie.

Analog dem Primärstrom setzt sich der durch Wägung bestimmbare Gesamtmassenverluststrom \dot{m} der Probe aus dem Massenverluststrom \dot{m}_p der Partikel und der unbedeckten Trägerfolie \dot{m}_T zusammen :

$$\dot{m} = \dot{m}_p + \dot{m}_T = \dot{m}_p^0 \cdot \Theta_p + \dot{m}_T^0 \cdot (1 - \Theta_p) \quad (13)$$

Dabei bezeichnen \dot{m}_p^0 den Massenverluststrom des Pulvermaterials und \dot{m}_T^0 einer unbedeckten Trägerfolie. Durch Kombination von Gl.12 und Gl.13 ergibt sich daraus :

$$\dot{m} = \dot{m}_p^0 + (\dot{m}_T^0 - \dot{m}_p^0) \cdot \frac{I_T}{I_T^0} \quad (14)$$

Dies ist eine lineare Beziehung zwischen den meßbaren Größen Gesamtmassenverluststrom \dot{m} und Intensität der Trägerfolie I_T . Diese Formel gilt auch bei leichter Aufladung der Pulverpartikel, solange der Gesamtstrom konstant bleibt, d.h. keine Projektile von der Probe (Partikel und Träger) gänzlich abgelenkt werden. Messungen einer Reihe von Proben mit unterschiedlicher Pulverbedeckung, und damit unterschiedlichem Θ_p , ergeben den gesuchten Wert \dot{m}_p^0 als Ordinatenabschnitt aus einer linearen Extrapolation der gemessenen Gesamtmassenverlustströme \dot{m} als Funktion der Trägerintensitäten I_T .

Benutzt man reine Verbindungen in Pulverform, so ergibt sich aus dem so bestimmten Massenverluststrom \dot{m}_p^0 , der Molmasse M_p der Verbindung, der Avogadrokonstanten N_A und der Anzahl an Atomen pro stöchiometrischer Einheit ν_p , die Sputterausbeute der Verbindung Y_p :

$$Y_p = \frac{\dot{m}_p^0 \cdot N_A \cdot \nu_p}{M_p \cdot \dot{N}_0} \quad (15)$$

Die Sputterausbeute gilt für Beschußbedingungen von Partikelproben, d.h. für das Mittel der Flächenorientierungen der Partikeloberfläche unter denen der Beschuß stattfindet. Die Sputterausbeute von Partikelproben sollte etwas höher sein als von entsprechenden glatten Proben, da durch die Verteilung der Flächenorientierungen der mittlere Einfallswinkel höher liegt. Dem wirkt entgegen, daß ein größerer Anteil an Material auf gegenüberliegenden Probenflächen redeponiert wird, so daß in der Summe glatte und rauhe Oberflächen vergleichbare Sputterausbeuten zeigen sollten.

Aus der Sputterausbeute Y_p , der Probengrundfläche A und der Dichte ρ läßt sich die Erosionsrate berechnen :

$$\dot{z} = \frac{\dot{m}_p^0}{\rho \cdot A \cdot f_A} \quad (16)$$

Der Flächenfaktor f_A berücksichtigt, daß Partikelproben eine größere Oberfläche aufweisen als ebene Proben der gleichen Grundfläche. Unter Annahme einer statistischen Verteilung aller

Flächenorientierungen kann die Oberfläche der Partikel durch eine Halbkugel beschrieben werden. Dadurch ergibt sich eine doppelt so große Oberfläche wie die entsprechende Grundfläche, d.h. $f_A = 2$. Dabei wird vereinfachend davon ausgegangen, daß die Partikel oberflächenparallel abgetragen werden (vgl. Kap.3.2.6).

4.3.2.2. Interne Tiefenskalierung

Aus der tatsächlichen Anzahl an zerstäubten Atomen und deren Atomvolumen kann auf das zerstäubte Probevolumen und damit auf die Erosionsrate geschlossen werden. Absolute Detektionsfaktoren sind Proportionalitätsfaktoren, mit denen direkt aus den atomaren SNMS-Intensitäten auf die Zahl der pro Zeiteinheit emittierten Atome geschlossen werden kann. Nach Gl.7 und Gl.8 gilt für das Element X einer Pulverprobe mit Bedeckung Θ_T :

$$D^\circ(\text{X}) = \frac{I(\text{X}_i)/k_i(\text{X})}{\dot{N}_o \cdot Y_{\text{tot}} \cdot x_X} = G(\text{X}) \cdot \alpha(\text{X}) \quad (17)$$

Der ionisationsunabhängige Anteil des Detektionsfaktors $G(\text{X})$ beschreibt den Anteil am Gesamterosionsstrom, der durch die Geometrie von Probe und Analysator dem Nachweis verloren geht, sowie Verluste durch die begrenzte Transmission des Massenspektrometers. Ist dieser Anteil nur geringfügig element- bzw. matrixunabhängig, so kann das Verhältnis

$$G = \frac{D^\circ(\text{X})}{\alpha(\text{X})} \quad (18)$$

als Gerätekonstante angesehen werden. Mit Hilfe dieser G -Konstante kann aus der Intensität von Element X die tatsächliche Anzahl $\dot{N}(\text{X})$ der von der Probenoberfläche zerstäubten Atome berechnet werden :

$$\dot{N}(\text{X}) = \frac{I(\text{X}_i)/k_i(\text{X})}{G \cdot \alpha(\text{X})} \quad (19)$$

Der gesamte Volumenverluststrom der Probe \dot{V} ergibt sich aus dem Teilchenstrom $\dot{N}(\text{X})$ von der Probenoberfläche und den Volumina $V(\text{X})$, die die zerstäubten Atome in der Probe eingenommen haben :

$$\dot{V} = \sum_X \dot{N}(\text{X}) \cdot V(\text{X}) \quad (20)$$

Daraus ergibt sich die Erosionsrate \dot{z}_V einer Pulverprobe mit Bedeckung Θ_T und Partikelfläche $A \cdot f_A$ (vergl. Gl.16) :

$$\dot{z}_V = \frac{\dot{V}}{f_A \cdot A \cdot \Theta_T} = \frac{1}{f_A \cdot A \cdot \Theta_T \cdot G} \cdot \sum_X \frac{I(X_i)/k_i(X)}{\alpha(X)} \cdot V(X) \quad (21)$$

Allerdings wurde vereinfachend davon ausgegangen, daß G eine Gerätekonstante ist, und daß die benutzten Teilchenvolumen der Elemente von deren chemischer Umgebung unabhängig sind. Inwieweit das die Anwendbarkeit dieser neuen Methode auf Umweltproben einschränkt, ist u. a. Gegenstand dieser Arbeit.

5. Experimentelles

5.1. Art und Präparation der Proben

5.1.1. Salz- und Oxid-Pulver

Wegen der morphologischen Ähnlichkeit zu Aerosolproben wurden alle Reinsubstanzen in Pulverform gemessen. Soweit die Proben nicht schon als feines Pulver vorlagen (Korndurchmesser $< 100 \mu\text{m}$), wurden sie mit einem Mörser pulverisiert. Darüberhinaus wurden ebene Metallfolien untersucht, für die entsprechende Literaturdaten zur Verfügung standen.

Die in Tab.3 aufgelisteten Substanzen wurden ausgewählt, um ein möglichst breites Spektrum der in Außenluftaerosolpartikeln vorkommenden Hauptbestandteile und Schwermetalle abzudecken.

5.1.2. Modellsubstanzen

Schichtpigmente

Als Modelle für schichtartig aufgebaute Aerosolpartikel wurden industriell gefertigte Pigmentpartikel mit einem Kern aus Glimmer eingesetzt, die bei einer Größe von wenigen $10 \mu\text{m}$ definierte Schichten zwischen 60 und 250 nm aufwiesen (Tab.4).

Umweltstandardproben

Als realitätsnahe Testproben wurden die in Tab. 5 angegebenen zertifizierten Standardproben gewählt. Die genauen Zusammensetzungen werden bei ihrer Behandlung im Text (Kap. 5.1.2.2.) aufgeführt. Die Proben enthalten 20–35 quantifizierte Elemente in sehr unterschiedlichen Matrices.

Substanz	Reinheit	Hersteller
<i>Molekülverbindungen, Salze und Oxide</i>		
(NH ₄) ₂ SO ₄ , TiO ₂ , NaCl, Na ₂ SO ₄ , ZnO, K ₂ CrO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , Fe ₂ O ₃ , PbO, PbO ₂ , PbCrO ₄ , PbCO ₃ , Pb(NO ₃) ₂ , PbCl ₂ , PbBr ₂ , PbS	z.A.	MERCK
NiO	> 99 %	MERCK
SiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , CuO,	z.A.	FLUKA
PbSO ₄ , PbJ ₂ ,	> 99 %	FLUKA
Cr ₄ (SO ₄) ₅ basisch, Cr(NO ₃) · 9 H ₂ O,	z.A.	RIEDEL-DE HAËN
Al ₂ O ₃ , Cr(CH ₃ COO) ₃ wasserfrei,	> 99 %	RIEDEL-DE HAËN
Ni ₂ CrO ₄	> 99 %	JOHNSON MATTHEY
<i>Metallpulver und -folien</i>		
Al-Pulver, Cu-Pulver (Ø < 50 µm)	99,5 %	GOODFELLOW
Zn-Pulver (325 mesh)	95,5 %	CEVAC
Mo-Pulver (325 mesh)	99,95 %	CEVAC
Cr-Pulver (200 mesh)	95,5 %	CEVAC
Cu-Folie, Pb-Folie (1,0 mm)	99,99%	GOODFELLOW
Mo-Folie (0,05 mm)	99,95 %	GOODFELLOW
Sn-Folie (0,25 mm)	99,99 %	GOODFELLOW
In-Folie (0,2 mm)	99,999 %	GOODFELLOW

Tab.3 : Verwendete Reinsubstanzen

Pigment	Beschichtung	Schichtdicke ¹⁾	Partikeldurchmesser
Iriodin [®] 524 Seidenrot	Fe ₂ O ₃	60 nm	5–25 µm
Iriodin [®] 221 Feinblau	TiO ₂	120 nm	5–25 µm
Iriodin [®] 9444 Moosgrün	Cr ₂ O ₃ / TiO ₂	250 nm	10–40 µm
Iriobronze [®] 4843 Rotbraun ²⁾	Fe ₂ O ₃	90 nm	10–60 µm

Tab. 4 : Pigmente aus beschichteten Glimmerpartikeln.(Fa. MERCK, Darmstadt)

¹⁾ nach Herstellerangaben. ²⁾ nachbehandelt mit Myristinsäure

Herkunft	Bezeichnung	Hauptbestandteile
NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY NIST 1648	Urban Particulate Matter	S, N, K, Si, Al
NATIONAL BUREAU OF STANDARDS NBS 1633a	Coal Fly Ash	Si, Al, K, Ca, Fe
COMMUNITY BUREAU OF REFERENCE BCR 176	City Waste Incineration Ash	Si, Al, Na, Ti

Tab. 5 : Umweltstandardproben

5.1.3. Probenpräparation

Die Probenpulver wurden für die Messung auf Indiumfolie präpariert und diese auf einem Probenträger mit Tantal- oder Niobmaske fixiert. Die kreisrunde Maskenöffnung gestattet die Analyse einer Fläche von 0,38 cm² (Abb.9). Indiumfolie hat für diese Art der Präparation folgende Vorteile :

- Die Folie ist sehr weich, so daß die Pulverkörner leicht eingepreßt und damit fixiert werden können. Auch die empfindlichen Schichtpigmente werden dabei nicht zerstört.
- Indium ist ein elektrischer Leiter, d.h. Aufladung der Probe durch den Ionenbeschuß wird minimiert.
- Indium besitzt nur zwei Isotope bei relativ hohen Massen (113 bzw. 115 D), somit treten kaum Überlagerungen mit Probensignalen auf.

5.1.4. Außenluftaerosole

5.1.4.1. Probenahme

Die Aerosolpartikel wurden mit einem BERNER-Kaskaden-Impaktor [19] gesammelt (Abb.8). Die Probenluft wird mit den darin enthaltenen Aerosolpartikeln durch die fünf Trennstufen des Impaktors gesaugt (0,15 m³/min). In jeder Trennstufe wird durch eine Anzahl Düsen die Luft

beschleunigt und strömt auf eine Prallfläche (Indiumfolie), wobei Partikel oberhalb eines bestimmten kritischen Trägheitsparameters ϕ_k auf der Prallfläche haften bleiben :

$$\phi_k \sim D_P^2 \cdot \rho_P \cdot U_g \quad (22)$$

D_P : aerodynamischer Partikeldurchmesser; ρ_P : Partikeldichte;

U_g : Geschwindigkeit des Gasstroms

Von Stufe zu Stufe verringert sich der Düsendurchmesser, wodurch sich die Geschwindigkeit des Gasstroms erhöht. In der Stufe mit den feinsten Düsen werden die Partikel bis auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt. Die Aufprallenergie ist hier so groß, daß morphologische Veränderungen der Partikel nicht ausgeschlossen werden können. Da der Trägheitsparameter proportional zur Massendichte des abgeschiedenen Materials ist, werden nur Partikeln mit gleicher Dichte in scharfe Fraktionen getrennt. Laut Hersteller ergeben sich folgende Trennradien (bestimmt mit Latexkugeln) :

Stufe I	Stufe II	Stufe III	Stufe VI	Stufe V
0,15 – 0,35 μm	0,35 – 0,81 μm	0,81 – 1,8 μm	1,8 – 4,3 μm	4,3 – 10 μm

Die Düsen sind in einer Spirale angeordnet und die Prallfläche rotiert mit 3 upm, sodaß die Partikel einen Kreisring von 80 mm Außendurchmesser und 7 mm Breite homogen bedecken. Die Sammelzeit wurde so gesteuert, daß der Kreisring auf der Indiumfolie mindestens 20 %

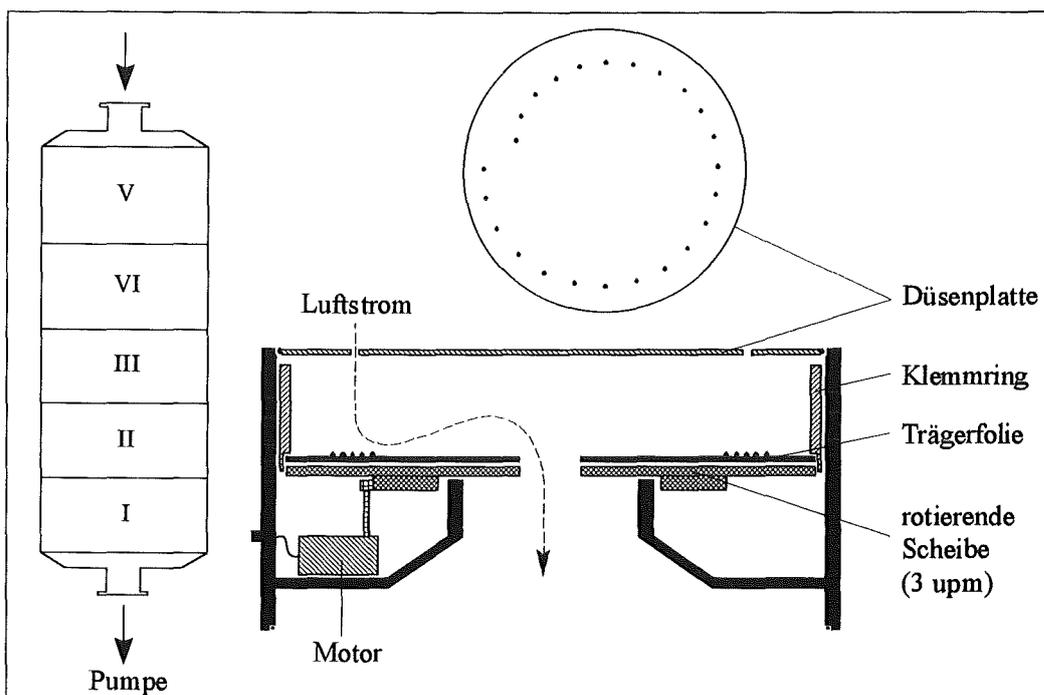


Abb.8 : 5-stufiger Kaskaden-Impaktor nach BERNER [19].

und maximal 50 % belegt war, um bei der nachfolgenden Analyse einerseits genügend Intensität zu erhalten und andererseits Aufladung durch das elektrisch isolierende Partikelmaterial während des Ionenbeschusses zu vermeiden.

5.1.4.2. Korngrößenanalyse

Die auf Indiumfolie deponierten Partikel wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (JSM-850, Fa. JOEL) abgebildet und die Aufnahmen in einen Computer eingelesen. Mit Hilfe einer Bildverarbeitungssoftware (VIDAS, Fa. CONTRON) wurde die Verteilung der mittleren Durchmesser der Aerosolpartikel und die Flächenbedeckung der Trägerfolie bestimmt. Der mittlere Durchmesser eines Partikels wurde als Mittelwert aus größtem und kleinstem Durchmesser berechnet.

5.2. Die Analysenapparatur INA-3 und die Meßbedingungen

5.2.1. Allgemeiner Aufbau

Als Analysenapparatur wurde ein Ionen-Neutralteilchen-Analysator (INA-3) der Fa. LEYBOLD, Köln verwendet. Mit diesem Gerät kann sowohl Plasma-Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) als auch Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) betrieben werden. Eine detaillierte Beschreibung des Systems ist in der Literatur zu finden [24]. Prinzipiell ist die Anlage aus drei Komponenten aufgebaut (Abb.9), und zwar Probentransfersystem, Plasmakammer und Analysenkammer.

5.2.1.1. Schleusenkammer und Probentransfersystem

Durch die separate Schleusenkammer kann eine Kassette mit bis zu fünf Probenhaltern gewechselt werden, ohne andere Teile der Anlage belüften zu müssen. Die Kammer wird separat gepumpt und erreicht einen Druck von $< 1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Ein Transferstab bringt jeweils einen Probenhalter rechnergesteuert durch die Torschleuse an die Analysenposition in der Plasmakammer. Der Probenhalter in Analysenposition wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, sodaß die Proben während der SNMS-Analyse eine Temperatur von $+10^{\circ}\text{C}$ nicht überschreiten.

5.2.1.2. Plasmakammer

Während des SNMS-Betriebs wird in diesem Teil der Anlage ein elektrodenloses Plasma erzeugt. Da die Argonionen des Plasmas Material von den Kammerwänden zerstäuben, sind die Innenwände der Plasmakammer mit einem Glaszylinder bzw. mit Tantal-Blech geschützt. Der Glaszylinder ist auswechselbar, um das vom Plasma deponierte, elektrisch leitende Material turnusmäßig entfernen zu können. Damit wird verhindert, daß eine elektrisch leitende Schicht die induktive Einkopplung der Hochfrequenz beeinträchtigt. In SNMS-Spektren sind daher immer Ta und die Komponenten des Glaszylinders (Si, O, Spuren Na, Al, Cl) als Untergrundsignale zu berücksichtigen.

5.2.1.3. Nachweissystem

Durch eine Blendenöffnung (Durchmesser 3 mm) in der Plasmakammerwand gelangen die Sekundärteilchen in das Nachweissystem der Analysenkammer. Die Kammer wird separat gepumpt und erreicht einen Enddruck von $< 1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Das Nachweissystem besteht im einzelnen aus Ionenoptik, Massenanalysator und Detektor (Abb. 9).

Ionenoptik

Das ionenoptische System soll folgende Funktionen erfüllen :

- Entfernung ungeladener Teilchen
- Energieselektion, d.h. Zurückhalten von gestreuten Primärionen, hochenergetischen Sekundärionen und thermischen Teilchen.
- Abbildung der selektierten Sekundärionen in das Massenfilter und Energieanpassung.

Kernbestandteil der Ionenoptik ist ein simuliertes 90° Segment eines Kugelkondensators. Ein vorangestelltes Bremsfeld wirkt als zusätzliche Barriere für Teilchen niedriger Energie, vor allem Argonionen des Plasmas.

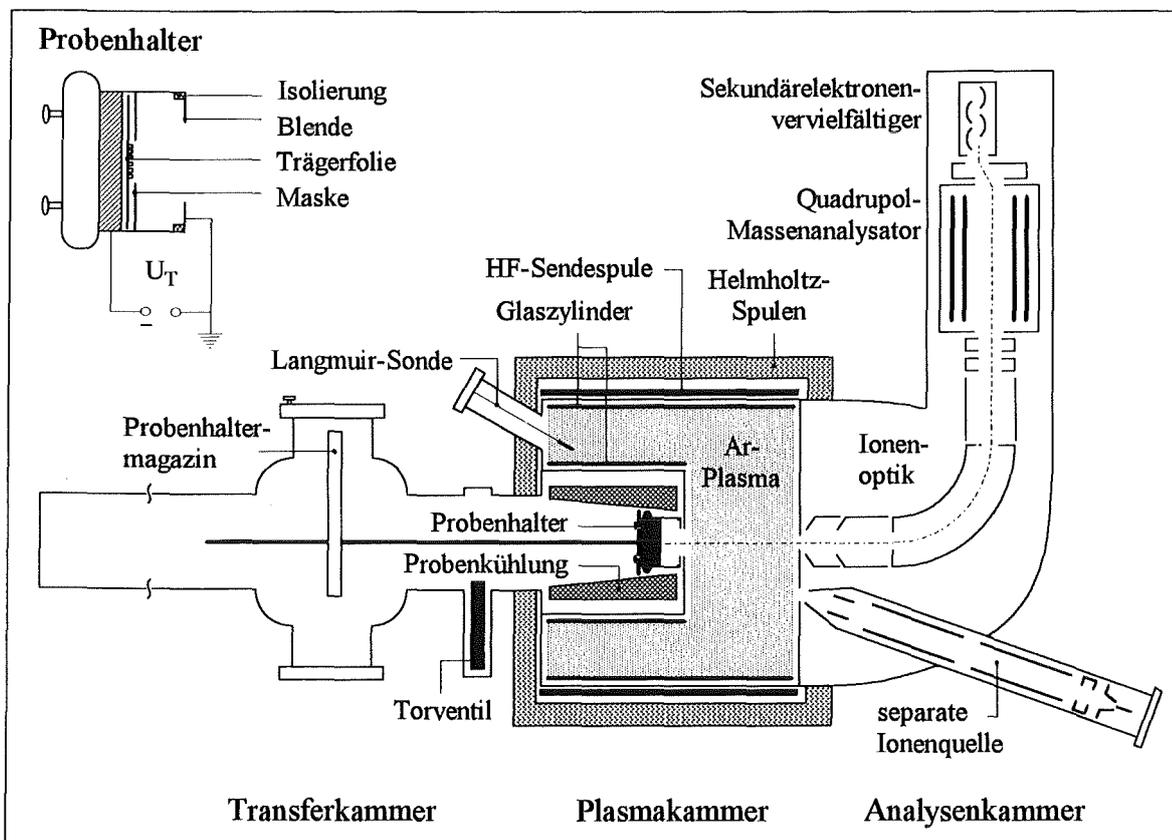


Abb.9 : Aufbau der INA-3 Apparatur für SNMS und SIMS.

Zu Beginn jeder Meßreihe wird das ionenoptische System mit Hilfe einer Standardprobe (Indiumfolie) so eingestellt, daß die Zählrate des Untergrundsignals ≤ 10 cps beträgt. Gleichzeitig wird das Probensignal auf maximale Zählraten eingestellt ($I_n > 1 \cdot 10^6$ cps) und der Anteil an thermischen Teilchen aus dem Plasma minimiert ($I_{\text{Argon}} < 1 \cdot 10^5$ cps).

Massenanalysator und Detektor

Zur Massentrennung der Ionen wird ein Quadrupolmassenfilter benutzt [31]. Er trennt Massen zwischen 1 D und 512 D mit einer Auflösung von 1.

Die das Massenfilter verlassenden Ionen werden zu einem Sekundärelektronenvervielfältiger gelenkt. Der SEV arbeitet im Zählbetrieb mit einer maximalen Zählrate von ca. $5 \cdot 10^7$ cps und erzeugt ein Grundrauschen von maximal 2 cps.

5.2.2. Plasma-SNMS

5.2.2.1. Plasmaparameter

Zur Versorgung des Plasmas wird Argon-Gas (Reinheit $> 99,999$ %, MESSNER-GRIESHEIM) in die Plasmakammer eingelassen, so daß sich ein Gasdruck von $1-3 \cdot 10^{-3}$ mbar einstellt. Über die Spule eines Schwingkreises wird ein Hochfrequenz-Feld (27 MHz, 170–220 W) eingekoppelt, und mit einer Helmholtzspule wird zusätzlich ein Magnetfeld (20–50 G) überlagert. Mit diesen Feldern wird elektrodenlos durch Elektron-Cyclotron-Wellen-Resonanz ein Plasma aufrechterhalten. Die mittlere Energie der Plasma-Elektronen beträgt eindimensional 4 eV (10^4 K) und ihre Dichte $2-6 \cdot 10^{10}$ cm⁻³ [34].

Das Argon-Plasma dient neben der Ionisation zerstäubter Neutralteilchen auch als Argonionen-Quelle für den Zerstäubungsprozess selbst. An die Probe wird ein negatives Potential (100–2000 V) angelegt, was die Argonionen auf die Probe beschleunigt und Material aus der Oberfläche zerstäubt. Die Primärenergie der Argonionen ergibt sich aus der Summe von Plasmapotential (ca. 40 V, [34]) und Beschleunigungsspannung.

Der Zustand des Plasmas wird vollständig mit der Elektronendichte n_e und der Elektronentemperatur T_e charakterisiert. Beide Größen werden mit einer Langmuirsonde bestimmt. Diese liefert zum einen das negative Langmuirpotential U_L , bedingt durch elektronenstoßinduzierte Aufladung. Zum andern wird beim Anlegen eines Potential von - 80 V an die Sonde der Langmuirstrom I_L gemessen, der durch auftreffende Argonionen verursacht wird. Es gelten folgende Proportionalitäten [40]:

$$I_L \sim n_e \cdot \sqrt{T_e} \quad \text{und} \quad U_L \sim T_e \quad [23]$$

HF-Leistung	P_{HF}	180–220 W
Argondruck in der Plasmakammer	p_{Pl}	$3\text{--}9 \cdot 10^{-3}$ mbar
Helmholtz-Spulenstrom	I_{H}	5,5–5,7 A
Langmuirpotential	U_{L}	8,4–9,5 V
Langmuirstrom	I_{L}	0,18–0,21 mA
Elektronentemperatur	T_{e}	ca. $1 \cdot 10^4$ K
Elektronendichte	n_{e}	ca. $2 \cdot 10^{10}$ cm ⁻³

Tab. 6 : In dieser Arbeit benutzte Einstellungen und Plasmaparameter für Plasma-SNMS mit der INA-3-Anlage.

Über die HF-Sendeleistung, den Argon-Gasdruck im Plasma und den Spulenstrom der Helmholtzspule können T_{e} und n_{e} variiert werden [36].

Die effektive Ionisierungswahrscheinlichkeit α der Sekundärneutralteilchen im Plasma steigt mit der Elektronentemperatur T_{e} und der Elektronendichte n_{e} im Plasma [35]. T_{e} läßt sich durch Erniedrigung des Plasmadrucks, d.h. Verringerung des Argongasdrucks in der Plasmakammer p_{Pl} , erhöhen, während eine Steigerung von n_{e} durch Verringerung der eingestrahlten Leistung P_{HF} zu erreichen ist. Eine beliebige Erniedrigung beider Parameter wird begrenzt durch die sinkende Stabilität des Plasmas, die durch Variation des Helmholtzspulenstroms in schmalen Grenzen nachgestellt werden kann. In Tab. 6 sind die Einstellungen und entsprechenden Plasmaparameter aufgeführt, bei denen die Empfindlichkeit am größten ist, das Plasma aber noch stabil brennt.

5.2.2.2. Planspannung und Tiefenauflösung

Ein oberflächenparalleler Abtrag und optimale Tiefenauflösung ist vor allem eine Funktion des Abstands zwischen Probenoberfläche zur Plasmagrenze und des Probenpotentials [34]. Der in dieser Arbeit benutzte Abstand von Probenoberfläche zu Plasma betrug 3,6 mm. Um die entsprechende Probenspannung für oberflächenparallelen Abtrag und die dann erreichbare Tiefenauflösung zu bestimmen, wurden Proben eines SiO₂/ Si-Wafers mit einer 107 nm SiO₂-Schicht mit verschiedenen Probenspannungen zerstäubt und die Tiefenprofile aufgenommen (Kap.3.2.5.). Aus der Breite des Anstiegs (16 %–84 %) der Si-Intensität am Übergang von SiO₂ zu Si ergibt sich die Tiefenauflösung (Abb.10 b). Die Probenspannung von $U_{\text{T}} = 360$ V für bestmöglichen planaren Abtrag ergibt sich aus der Messung mit der besten Tiefenauflösung von $\Delta z = 11$ nm (Abb.10 a). Die Primärenergie der Argonionen ergibt sich aus der Summe von Plasmapotential (ca. 40 V, [34]) und der Probenspannung zu $E_{\text{p}} = 400$ eV.

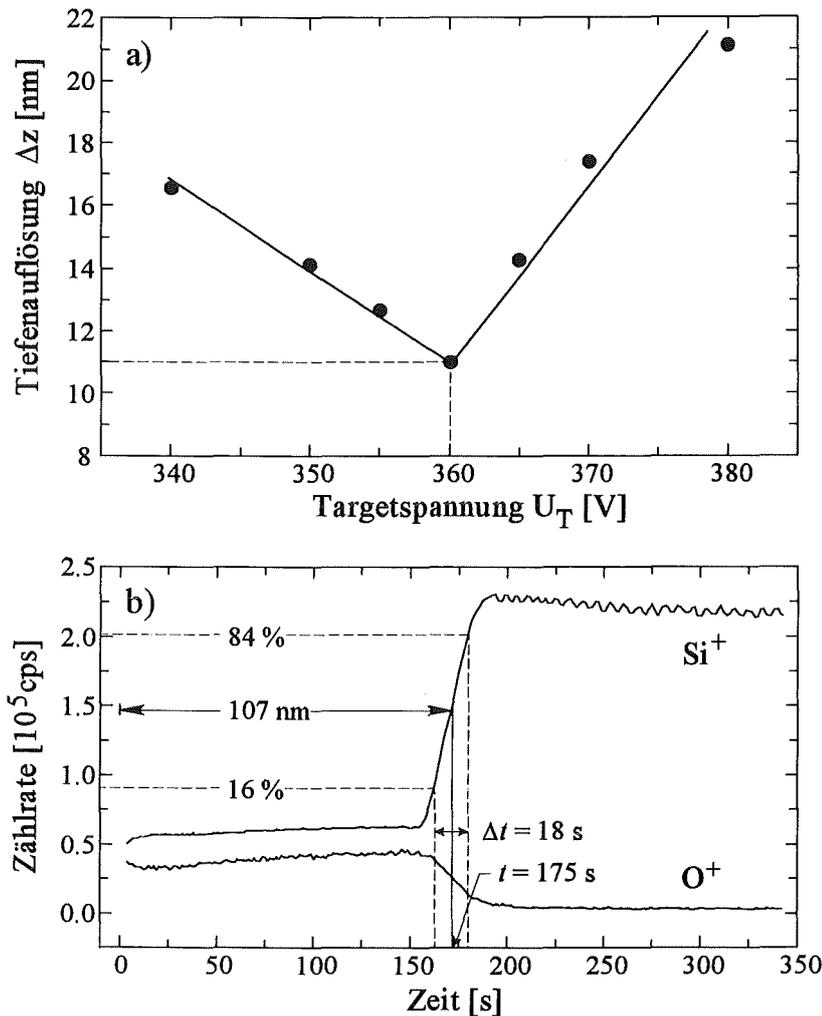


Abb.10 : Tiefenauflösung und Planspannung für Plasma-SNMS mit der INA-3-Anlage.
 a) Bestimmung der Planspannung für einen Abstand der Probe zur Blende (Abb.9) von 3,6 mm
 b) Optimales Tiefenprofil einer 107 nm dicken SiO_2 -Schicht auf einer Si-Scheibe.

5.2.2.3. Primärstromdichte

Für die Bestimmung der Anzahl auf die Probenoberfläche pro Zeit- und Flächeneinheit treffender Primärionen wurde vor jeder Meßreihe eine Kupferfolie gesputtert. Nur mit dieser Methode konnte sichergestellt werden, daß die Probengeometrie, die Potentialverhältnisse und die Plasmamparameter bei der Primärstrombestimmung und der eigentlichen Messung identisch sind. Aus dem Massenverlust, der Zerstäubungszeit (ca. 1 h) und der bekannten Sputterausbeute ($Y(\text{Cu}) = 1,8 \pm 40 \%$; [38]) konnte die Primärstromdichte i_p bestimmt werden :

$$i_p = \frac{m \cdot F}{t \cdot M} \quad (24)$$

m : Massenverlust, t : Zerstäubungszeit, M : Molmasse, F : Faraday-Konstante.

Sie betrug für alle Messungen $i_p = 0,9-1,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (ca. $7\cdot 10^{14} \text{ Ionen}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) mit einer Reproduzierbarkeit besser 10 %. Da zwischen Intensität und Primärstrom ein linearer Zusammenhang besteht (Gl.7), wurden alle Ergebnisse auf $i_p = 1,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ korrigiert. Einmalig wurden neben Cu auch Mo, Al, Nb und Pb als massive Proben gemessen und nach Gl. 24 die entsprechenden Primärströme bestimmt. Die Sputterausbeuten sind in Tab. 10, S.55 aufgeführt [38]. Für den Primärstrom ergab sich bei allen Messungen innerhalb $\pm 18 \%$ der oben angegebene Wert, womit eine gute Reproduzierbarkeit der Primärstrombestimmung für unterschiedliche Materialien gezeigt werden konnte, trotz der 40 % Unsicherheit des Literaturwertes der Sputterausbeuten [38].

5.2.3. SIMS mit der INA-3 Anlage

5.2.3.1. Beschußbedingungen

Bei der Durchführung von SIMS mit der INA-3 ist das Plasma ausgeschaltet und die Zerstäubung erfolgt mit Argonionen, die in einer separaten Ionenquelle erzeugt werden. Die Quelle arbeitet nach dem Extraktor-Prinzip [31] und liefert Ionen mit einer Primärenergie bis 5 keV. Um einen homogenen Beschuß zu erreichen, wurde der Ionenstrahl über eine Fläche von $2 \times 2 \text{ mm}$ gerastert. Darüberhinaus wurden die Sekundärionen aus der Randzone des Sputterbereichs elektronisch ausgeblendet, so daß nur 50 % des Beschußfeldes zum Signal beitragen. Der Winkel zwischen Quelle und Analysatorsystem beträgt 30° , wobei das Analysatorsystem in Richtung der Probennormalen gerichtet ist. Diese Symmetrie kann nicht verändert werden (Abb. 9).

5.2.3.2. Primärstromdichte

Der Primärstrom wurde mit einem Faraday-Becher gemessen [9]. Die Fokussierung des Ionenstrahls wurde so eingestellt, daß ein maximaler Primärstrom resultierte. Die Strahlbreite betrug dann ca. $500 \mu\text{m}$ und die Primärstromdichte $0,1 \text{ mA}/\text{cm}^{-1} \pm 10 \%$ (ca. $7\cdot 10^{13} \text{ Ionen}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$).

5.2.3.3. Tiefenauflösung

Die Tiefenauflösung bei der SIMS-Analyse ist geringer als bei Plasma-SNMS, da zum einen die Beschußdichte inhomogener ist, und zum andern mit einem Winkel von 30° zur Oberflä-

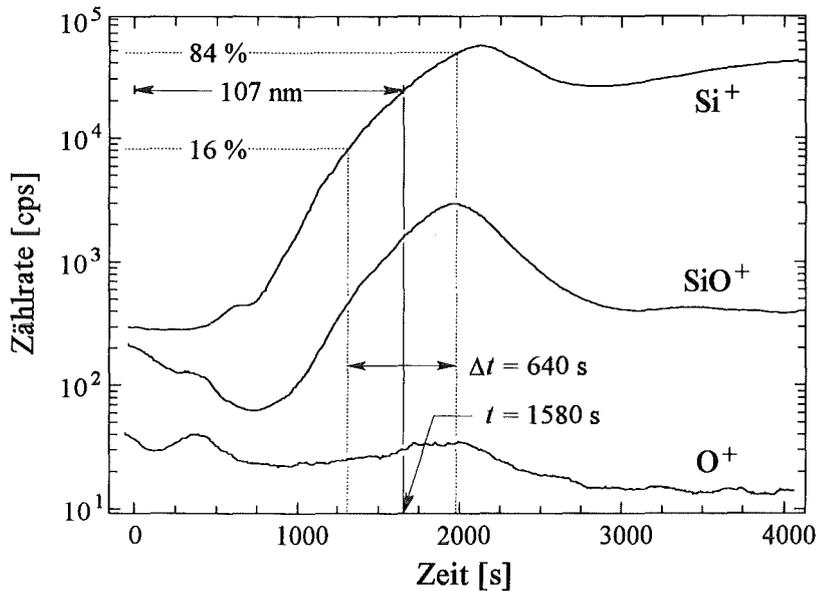


Abb.11 : pSIMS-Tiefenprofil einer 107 nm SiO_2 -Schicht auf Si (Beschluß Ar^+ 5 keV, $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 30°).

chennormalen der Probe beschossen wurde, wodurch Probenunebenheiten abgeschattet werden können. Die Tiefenauflösung ist deshalb abhängig von der Art der Probe. Zur Abschätzung der Tiefenauflösung wurde vergleichbar zu Kap.4.2.2.2. eine Si-Probe mit einer glatten 107 nm SiO_2 -Schicht gesputtert. Aus der Breite des Anstiegs (16 %–84 %) der Si-Intensität am Übergang von SiO_2 zu Si ergab sich die Tiefenauflösung für eine ebene Probe zu ca. 45 nm (Abb.11).

5.2.4. Steuerung und Datenbehandlung

Alle Komponenten der Analysenapparatur sind über eine *IEEE-488* Schnittstelle mit einem Computer (*HP1000*, HEWLETT-PACKARD) verbunden. Die Messungen und die Auswertung der Daten erfolgten mit Hilfe eines Softwarepakets (*DS100*, Fa. LEYBOLD-HERAEUS), das auch das Exportieren der Daten auf einen PC ermöglicht. Das Programm gestattet entweder die Aufnahme von Massenspektren oder von Zeitprofilen, d.h. die Aufzeichnung der Intensitäten von bis zu 16 Signalen als Funktion der Zeit.

Auswertung von Massenspektren

Die Signalintensität in Massenspektren wird bestimmt aus dem Maximum eines Polynoms, das an die Meßpunkte (20 Meßpunkte pro Masseneinheit) des Signals angepaßt wird. Die Gesamtintensität eines Element- bzw. Clustersignals, d.h. die Summe der Zählraten aller entsprechen-

den Isotope, werden durch Anpassen der natürlichen Isotopenmuster ermittelt. Um auch Überlagerungen von Isotopenmustern korrekt zu berechnen, können mit Hilfe der Auswertesoftware bis zu 64 Elemente oder Cluster simultan den gemessenen Isotopenmustern eingepaßt werden, so daß die Gesamtsumme der berechneten Intensitäten maximal, aber nie größer als die gemessenen Intensitäten werden. Die so bestimmten Intensitäten können mit Hilfe relativer Detektionsfaktoren in Atomprozent umgerechnet werden.

Zeitprofile

Die Intensitäten der aufgenommenen Massen werden wie oben beschrieben ermittelt und die Gesamtintensität des Elements isopenkorrigiert. Die Profile wurden geglättet und ein konstanter Untergrund subtrahiert. Mit relativen Detektionsfaktoren werden Intensitäten in relative Konzentrationen umgerechnet und anschließend normiert. Die Zerstäubungszeit wird z.B. mit Hilfe von Erosionraten in Tiefenangaben konvertiert.

5.3. Lateral hochauflösendes SIMS

5.3.1. Beschreibung der Apparatur

Die Messungen wurden im Physikalischen Institut der Universität Münster durchgeführt. Eine genaue Beschreibung ist [10] zu entnehmen. Die Anlage besteht prinzipiell aus drei Komponenten (Abb.12), der Flüssigmetallionenquelle (Liquid Metal Ion Source, LMIS), einem Flugzeit-Massenspektrometer (Time-Of-Flight, TOF) und der Datenverarbeitung.

Flüssigmetallionenquelle

Die Flüssigmetallionenquelle erzeugt Pulse aus Galliumionen mit Pulsbreiten von 5–50 ns und 100–500 Primärionen/Puls. Jeder Puls markiert den Startpunkt der Flugzeitmessung, wobei die Totzeit des Detektorsystems die Pulsfrequenz auf 20 kHz begrenzt. Die Primärionen werden auf 30 keV beschleunigt und können im Pulsbetrieb auf einen Fleck von ca. 300 nm fokussiert werden. Für die Aufnahme von Bildern wird der Primärionenstrahl über einen rechteckigen Bereich gerastert, wobei jedes Pixel im Bild einem Analysenpunkt auf der Probe entspricht.

Massenanalysator und Detektorsystem

Es handelt sich um ein Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer [41] mit einer Transmission von 20–50 % bei hoher Auflösung. Mit dem Reflektron werden Energieunterschiede der Sekundärteilchen kompensiert. Die Winkelakzeptanz des Spektrometers beträgt 70 mrad, die Energieakzeptanz bis 15 eV. Die Sekundärionen werden auf 10 keV nachbeschleunigt und mit einer Kanalplatten-Szintillator-Photomultiplier Kombination detektiert. Bei Betrieb mit hoher Massenauflösung beträgt diese z.B. für Silizium max. 3200, d.h. es können Massenunterschiede von 0,0085 D detektiert werden.

Datenverarbeitung

Die Flugzeiten werden mit einem Zeit-Digital-Wandler registriert und von einem PC-Computer weiterverarbeitet. Das digitale Raster des gepulsten Primärionenstrahls beträgt typischerweise 128×128, 256×256 bzw. 512×512 Pixel. Für jedes Pixel wird ein Spektrum gespeichert und daraus für jede Masse ein Bild konstruiert. Mit einer speziellen Software [42] lassen sich Pixel zusammenfassen, deren Spektren summiert werden. Das ist für die Aerosolpartikelbilder sinnvoll, da das Abbild eines Aerosolpartikels aus mehreren Pixeln besteht. Welche Pixel jeweils

ein Partikel darstellen, läßt sich aus dem Bild eines Elements erkennen, bei dem die Umrise aller Partikel zu sehen sind. Z.B. das Bild des Trägerfolienmaterials (In^+ bzw. InO^-) oder das der Primärionen (Ga^+ bzw. GaO^-). Die so aus einem Bereich summierten Spektren einzelner Pixel entsprechen den Spektren einzelner Aerosolpartikel und werden für die Weiterverarbeitung in Textdateien ausgegeben.

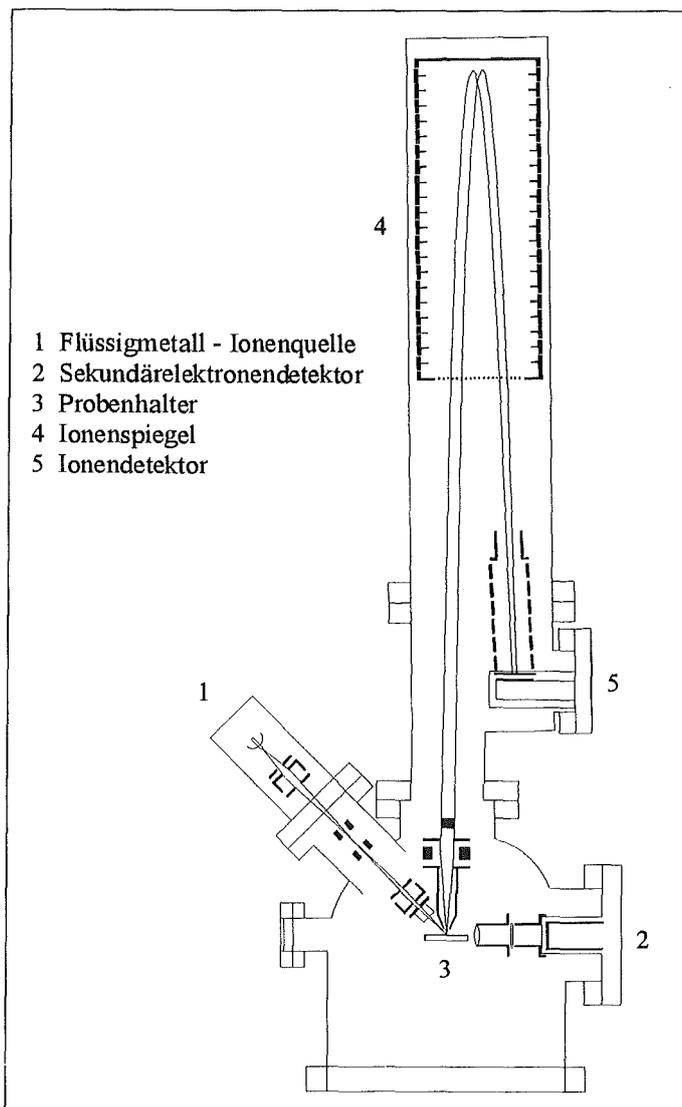
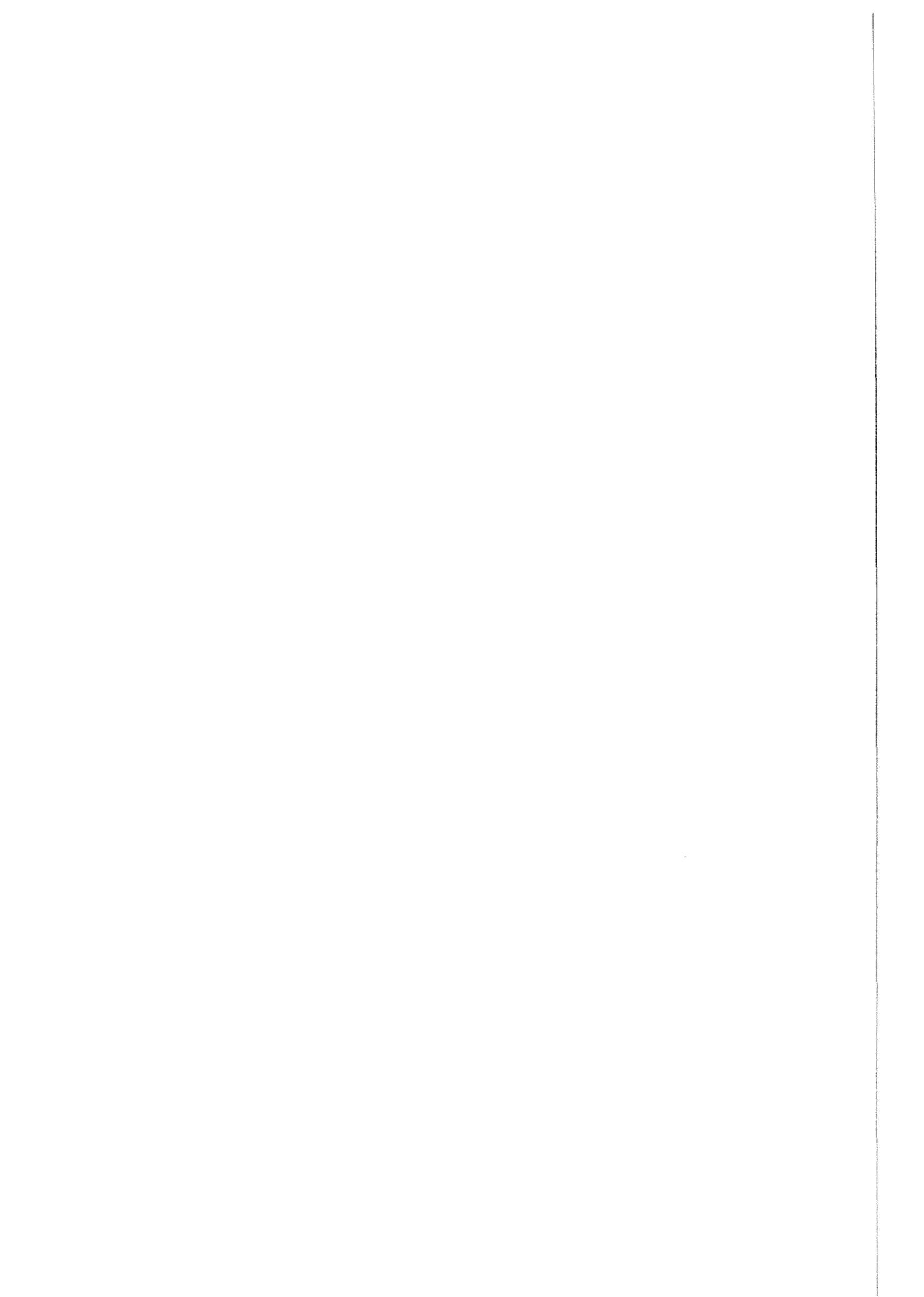


Abb.12 : Aufbau der TOF-SIMS-Anlage
 (aus [10])



6. Vorbereitende Untersuchungen

6.1. Plasma-SNMS

6.1.1. Allgemeines

Massenspektren der Sekundärneutralteilchen eignen sich in besonderer Weise zu einer empfindlichen Elementanalyse in komplexen Proben. SNMS-Spektren sind linienarm und daher selbst bei Anwesenheit vieler Elemente leicht zu interpretieren. Neben atomaren, einfach geladenen Signalen besteht nur ein geringer Anteil der Gesamtintensität aus anderen Signalen (z.B. K_2CrO_4 , Abb.13). Dies können mehrfach geladene atomare Ionen (z.B. Cr^{2+}) oder biatomare Cluster (z.B. Cr_2^+ , CrO^+) sein. Daneben erscheinen noch probenfremde Signale von der Trägerfolie (In^+ , In^{2+} , InO^+), den Primärionen (Ar^+ , Ar^{2+}), von Blende bzw. Maske (Ta^+ bzw. Nb^+) und von den das Plasma einschließenden Wänden der Plasmakammer (Si^+ , Al^+ , Fe^+ , O^+ , C^+). Diese Anteile wurden bei der Quantifizierung der entsprechenden Elemente berücksichtigt. Die Umrechnung von SNMS-Intensitäten in Elementkonzentrationen benötigt die entsprechenden Empfindlichkeiten, hier relative Detektionsfaktoren genannt. Für Elemente als Bestandteile von

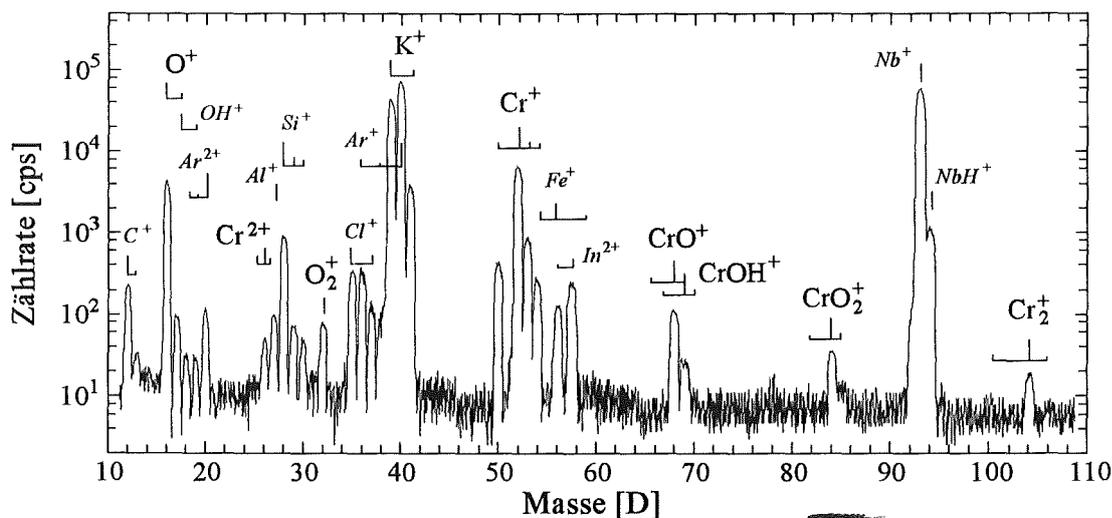


Abb.13 : SNMS-Spektrum von K_2CrO_4 (Beschluß Ar^+ 400 eV, 1 mA/cm²).
Kursiv dargestellt sind Signale, die nicht von der Probe stammen (siehe Text).

Salzen, oxidischen und molekularen Verbindungen, wie sie in Außenluftaerosolen zu erwarten sind [44], lagen zu Beginn dieser Arbeit erst wenige Detektionsfaktoren vor. Deshalb wurden weitere Detektionsfaktoren bestimmt. Daneben wurde Genauigkeit und Empfindlichkeit der Methode geprüft.

6.1.2. Bestimmung von Elementkonzentrationen

6.1.2.1. Relative Detektionsfaktoren

Zur Bestimmung von Detektionsfaktoren für die Elementquantifizierung wurden Reinsubstanzen gemessen. Der relative Detektionsfaktor eines Elements berechnet sich aus dem Verhältnis der Intensität des Elements und eines Referenzelements korrigiert mit dem stöchiometrischen Verhältnis (Gl.9, S.18). Bestimmt wurden Detektionsfaktoren von Si, K, Al, Ti, N und S als Hauptbestandteile von Außenluftaerosolpartikeln sowie die Detektionsfaktoren der Schwermetalle Pb, Cr, Ni, Zn und Cu. Die Detektionsfaktoren wurden soweit möglich relativ zu Sauerstoff berechnet. Wenn O als Komponente in der Verbindung nicht vorhanden ist, wurde zunächst als Referenz das entsprechende Anion verwendet. Damit die Detektionsfaktoren miteinander verglichen werden können, müssen sie so umgerechnet werden, daß sie sich auf die gleiche Referenz beziehen. Um die gemessenen Detektionsfaktoren gleichzeitig mit vorhandenen Literaturwerten in Beziehung bringen zu können, wurden sie in D_{AM} (AM = Average Metal) umgerechnet [13], die sich lediglich um einen konstanten Faktor von den durch Gl.9, S.18 berechneten Detektionsfaktoren unterscheiden :

$$D_{AM}(X) = D_R(X) \cdot D_{AM}(R) \quad (25)$$

$D_{AM}(X)$: rel. Detektionsfaktor von X bezogen auf AM

$D_R(X)$: rel. Detektionsfaktor von X bezogen auf Referenzelement R

$D_{AM}(R)$: rel. Detektionsfaktor des Referenzelements R bezogen auf AM

Für die Umrechnung wurden folgende Werte von $D_{AM}(R)$ verwendet [13] :

$$D_{AM}(O) = 0,049 ; D_{AM}(S) = 0,39 ; D_{AM}(Cl) = 0,35 ; D_{AM}(Br) = 0,17 ; D_{AM}(J) = 0,38.$$

Tab. 7 a–d geben die einzelnen aus allen gemessenen Verbindungen bestimmten Detektionsfaktoren für den Beschuß mit 400 eV Primärenergie und 1,0 mA/cm² Primärstromdichte wieder. Jede Substanz wurde mindestens 5 mal gemessen, wobei sich eine Reproduzierbarkeit der Detektionsfaktoren für alle Verbindungen besser als 8 % ergab. Es wurden nur stationäre Signale ausgewertet, die sich in der Regel nach 10–30 s einstellten (z.B. K₂CrO₄, Abb. 20, S. 52).

Als Voraussetzung für die Konzentrationsbestimmung von Proben unbekannter Zusammensetzung, sollten die D_{AM} für ein Element unabhängig von der chemischen Umgebung, d.h. vom Bindungspartner sein. Dies wurde an Hand von jeweils 8 Cr- und Pb-Verbindungen überprüft (Tab. 7 c, d), für die jeweils der D_{AM} bestimmt wurde. Für jedes Element ist daraus das arithmetische Mittel \bar{D}_{AM} aus den 8 Detektionsfaktoren berechnet worden. Es ergab sich für die Detektionsfaktoren beider Metalle eine Standardabweichung von ca. 35 %, wobei der kleinste und größte Wert für jedes Metall um ca. einen Faktor 2 verschieden sind.

Die Detektionsfaktoren anderer Elemente wurden aus der Literatur entnommen [13], [45], [12], [51], [11]. Sie wurden mit der gleichen Apparatur und unter vergleichbaren Analysenbedingungen gemessen wie in dieser Arbeit. Für einige Elemente gab es mehrere Detektionsfak-

Verbindung	D_O	D_{AM}
$(NH_4)_2SO_4$	0,41	0,02
$Cr(NO_3)_3$	0,47	0,023
$(NH_4)_2SO_4$	7,14	0,35
$Cr_4(SO_4)_5(OH)_2$	6,53	0,32
SiO_2	17,55	0,86
Li_4SiO_4	21,22	1,04
K_2CrO_4	27,55	1,35
$K_2Cr_2O_7$	19,39	0,95

Tab. 7 a : Rel. Detektionsfaktoren von N, S, Si und K.

Verbindung	D_O	D_{AM}
Li_4SiO_4	9,18	0,45
TiO_2	16,12	0,79
Al_2O_3	38,98	1,91
Fe_2O_3	5,51	0,27
$NiCr_2O_4$	11,84	0,58
NiO	5,10	0,25
CuO	6,12	0,30
ZnO	3,06	0,15

b : Rel. Detektionsfaktoren von Li, Ti, Al, Fe, Ni, Cu, Zn.

Verbindung	D_O	D_{AM}
K_2CrO_4	9,79	0,48
Cr_2O_3	8,57	0,42
$NiCr_2O_4$	8,47	0,8
$K_2Cr_2O_7$	7,55	0,37
$Cr(NO_3)_3$	16,12	0,79
$Cr_4(SO_4)_5(OH)_2$	8,16	0,40
$Cr(CH_3COO)_3$	15,92	0,78
$PbCrO_4$	14,29	0,70
$\bar{D}_{AM}(Cr) = 0,59 \pm 32 \%$		

Tab. 7 c : Rel. Detektionsfaktoren von Cr in verschiedenen Verbindungen

Verbindung	D_X	X	D_{AM}
$PbCl_2$	1,43	Cl	0,50
$PbBr_2$	2,18	Br	0,37
PbJ_2	2,0	J	0,76
PbS	0,95	S	0,36
PbO_2	13,88	O	0,68
$PbSO_4$	11,43	O	0,56
$PbCO_3$	17,55	O	0,86
$PbCrO_4$	6,73	O	0,33
$\bar{D}_{AM}(Pb) = 0,55 \pm 36 \%$			

d : Rel. Detektionsfaktoren von Pb in verschiedenen Verbindungen

Die Detektionsfaktoren beziehen sich immer auf das hervorgehobene Element einer Verbindung

toren, eigene und aus der Literatur, die aus jeweils unterschiedlichen Verbindungen bestimmt wurden. Für diese Elemente wurde analog zu den Pb- bzw. Cr-Verbindungen der mittlere Detektionsfaktor \bar{D}_{AM} als arithmetisches Mittel aller zur Verfügung stehenden D_{AM} angegeben. Tab.17, Anhang A gibt eine Aufstellung aller verwendeten, relativen Detektionsfaktoren \bar{D}_{AM} und die entsprechenden effektiven Ionisierungswahrscheinlichkeiten [35] wieder.

6.1.2.2. Überprüfung der Detektionsfaktoren mit Standardproben und Ermittlung von Bestimmungsgrenzen

An Hand dreier zertifizierter Standardproben wurde die Zuverlässigkeit der relativen Detektionsfaktoren mit Umweltproben geprüft und Bestimmungsgrenzen ermittelt. Als Proben wurden die Flugasche einer Stadtmüllverbrennungsanlage (BCR 176), die Flugasche eines Kohlekraftwerks (NBS 1633a) und Aerosolpartikel aus einer amerikanischen Großstadt (NIST 1648) gewählt. Die Spektren wurden nach einem Vorsputtern von 100 s gemessen. Das Sputtergleichgewicht ist schon nach ca. 30 s erreicht (Abb.14). Abb. 15 zeigt für die Standards den Vergleich aus zertifizierten Konzentrationen und der mit Hilfe von \bar{D}_{AM} (Tab.17, Anhang A) aus den Intensitäten von SNMS-Spektren bestimmten Konzentrationen. Die Berechnung von Massenkonzentrationen wird durch das Einbeziehen aller im SNMS-Spektrum einer Standardproben gefundenen Elemente möglich :

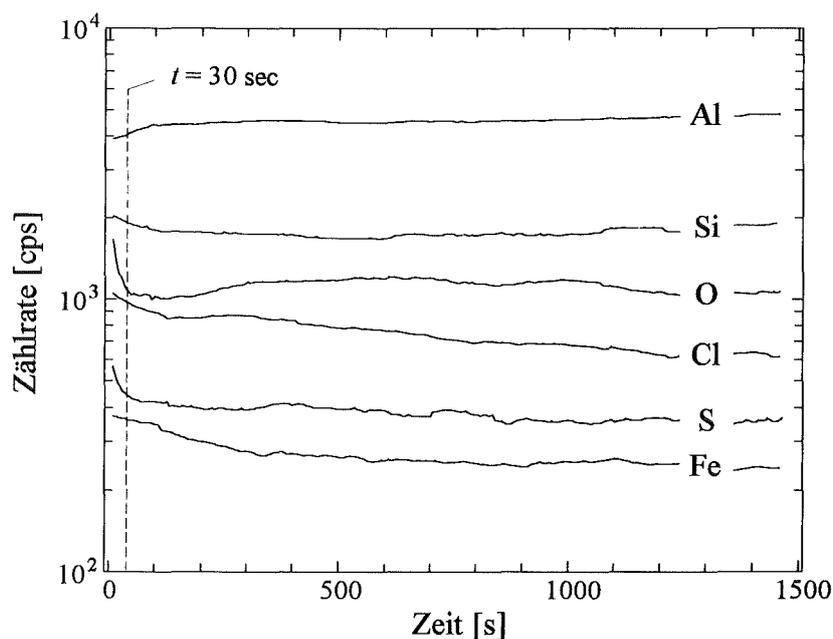


Abb. 14 : SNMS-Zeitprofil des Umweltstandards Müllverbrennungsflugasche (BCR 176). Eingezeichnet ist die Einstellzeit des Sputtergleichgewichts. (Beschuss Ar^+ 400 eV, 1 mA/cm²)

$$x(X_j) = \frac{I(X_j)/\bar{D}_{AM}(X_j) \cdot M(X_j)}{\sum_j [I(X_j)/\bar{D}_{AM}(X_j) \cdot M(X_j)]} \quad (26)$$

- $c(X_j)$: Massenkonzentration von Element X_j ,
 $I(X_j)$: isopenkorrigierte Intensität von Element X_j ,
 $M(X_j)$: Molmasse von Element X_j ,
 $\bar{D}_{AM}(X_j)$: mittl. rel. Detektionsfaktor von Element X_j .

Jede Messung wurde 5 mal durchgeführt und die Standardabweichung als Fehlerbalken eingezeichnet. Die mittlere Abweichung der gefundenen Konzentrationen von den zertifizierten Konzentrationen betrug ca. 35 %.

Aus den bekannten Konzentrationen der fünf Umweltstandardproben ließen sich außerdem mittlere Bestimmungsgrenzen c_{BG} für die zertifizierten Elemente in SNMS-Spektren ermitteln. Die Konzentration eines Elements kann noch berechnet werden, wenn die Intensität seines größten Isotops größer ist als die Untergrundintensität + 3 · Streuung des Untergrunds [46], hier also 15 cps (Kap.4.2.1.3.). Die Werte sind für eine voll bedeckte Trägerfolie berechnet worden :

$$x_{BG}(X) = x_{Zert.}(X) \cdot \frac{I_{BG}}{\hat{I}(X)} \cdot \frac{1}{\Theta_T} \quad (27)$$

- $x_{BG}(X)$: Bestimmungsgrenze für Element X in Atomkonzentration [ppm],
 $x_{Zert.}(X)$: Atomkonzentration von Element X,
 $\hat{I}(X)$: Intensität des häufigsten Isotops von Element X,
 I_{BG} : Untergrundintensität + 3 · Streuung des Untergrunds = 15 cps.
 Θ_T : Bedeckungsgrad der Trägerfolie (Gl. 12)

In Tab.8 sind die Mittelwerte der Bestimmungsgrenzen aus den Messungen der drei Umweltstandards von Abb.15 aufgelistet. Die Bestimmungsgrenzen für ein Element variieren zwischen den drei Standardproben im Mittel um 40 %.

Durch Steigerung des Erosionsflusses und damit des Signal-Rausch-Verhältnisses, können die Bestimmungsgrenzen stark verbessert werden. Das kann in einfacher Weise mit einer höheren Probenspannung erreicht werden, wodurch sowohl Sputterausbeuten als auch Primärstrom steigen, wenn die Probenposition beibehalten wird [31]. Mit Erhöhung der Probenspannung unter Beibehaltung des Abstandes von Probenoberfläche und Plasma wird allerdings der abtragende Primärionenstrahl fokussiert und die Probe wird nicht mehr planar abgetragen, wodurch die Tiefenauflösung stark sinkt. Außerdem wird durch die Fokussierung des Primärionenstrahls

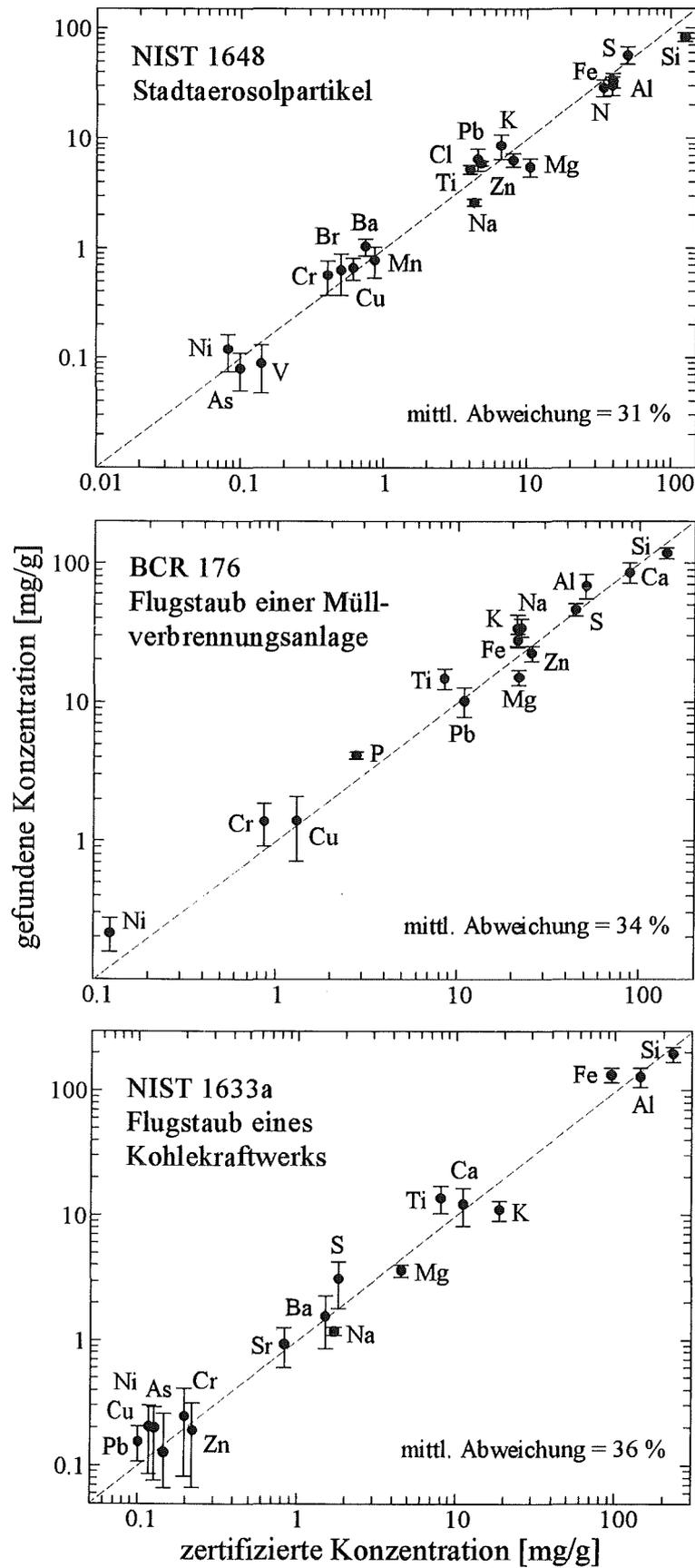


Abb. 15 : Überprüfung der an Reinsubstanzen gemessenen rel. Detektionsfaktoren mit Umweltstandardproben. Angegeben ist die mittlere Abweichung der gefundenen von den zertifizierten Konzentrationen. Die Gerade markiert Übereinstimmung. (Beschuss Ar^+ 400 eV, 1 mA/cm²)

Element	c_{BG} [ppm]		Element [ppm]	c_{BG} [ppm]	
	360 V	1300 V		360 V	1300 V
Al	35	6	Mg	80	13
As	80	13	N	4150	700
Ba	40	7	Na	50	8
C	520	85	Ni	180	30
Ca	50	8	O	1450	240
Cl	340	60	P	105	17
Cr	85	15	Pb	80	13
Cu	100	15	S	120	20
Fe	230	38	Si	130	22
K	50	8	Zn	320	50

Tab. 8 : Bestimmungsgrenze c_{BG} (Atomkonzentration) bestimmt aus drei Umweltstandardproben. für 360 V bzw. 1300 V Probenspannung. (Beschluß siehe Text).

die zerstäubte Oberfläche kleiner, weshalb bei sehr hohen Probenspannungen die Intensität wieder sinkt. Bei einer Probenspannung von ca. 1300 V, d.h. einer Primärenergie von 1340 eV, zeigen die Intensitäten deshalb ein Maximum ($I_0 = 3,3 \text{ mA/cm}^2$).

Mit dieser Probenspannung, aber sonst gleichbleibenden Meßbedingungen, wurde die Probe Stadtaerosolpartikel (NIST 1648) dreimal gemessen (Abb.16). Die Bestimmungsgrenzen

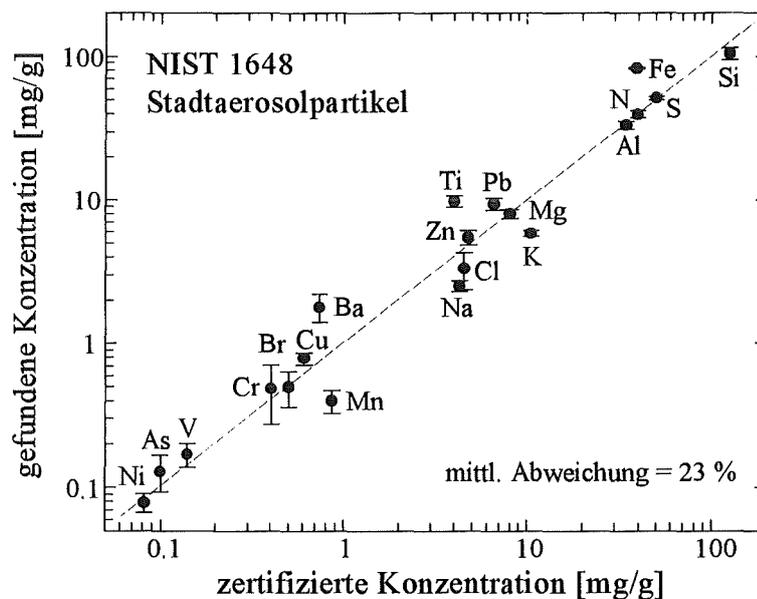


Abb. 16 : Überprüfung der an Reinsubstanzen gemessenen rel. Detektionsfaktoren mit dem Umweltstandard Stadtaerosolpartikel (NIST 1648) und 1300 V Probenspannung. Angegeben sind die mittleren Abweichung der gefundenen von den zertifizierten Konzentrationen. Die Gerade markiert Übereinstimmung. (Beschluß siehe Text).

wurden wieder mit Gl.26 und Gl.27 aus den Intensitäten bestimmt. Es ergab sich eine Verbesserung der Bestimmungsgrenzen aller untersuchten Elemente um einen Faktor $6 \pm 15 \%$ (Tab.8) und eine mittlere Abweichung der gefundenen Konzentrationen von den zertifizierten Konzentrationen von ca. 23 %.

6.1.3. Diskussion

6.1.3.1. Matrixeffekt der Konzentrationsbestimmung

Eine Voraussetzung für die Quantifizierung der Elementsignale mit SNMS ist die überwiegende Emission von Atomen aus der Probenoberfläche, unabhängig von der chemischen Umgebung der Elemente. Die Empfindlichkeit eines Elements sollte dann vor allem von seiner atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeit im Plasma abhängen. Ist dies nicht der Fall, ist Matrixabhängigkeit zu erwarten, da ein nichtatomarer Anteil im Erosionsstrom von der Art der Verbindung beeinflusst wird. Die atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeiten sind, unter Berücksichtigung von Streuprozessen im Plasma, als effektive Ionisierungswahrscheinlichkeiten α für die verwendete Analysenapparatur und Plasmaparameter von WUCHER [35] berechnet worden (Genauigkeit $\pm 40 \%$). Nach Gl. 9 bzw. 8 sollte, unter Annahme einer konstanten Transmission und einem Neutralanteil $\beta \approx 1$, für alle Elemente eine lineare Beziehung zwischen D_{AM} und α gegeben sein. Dieser Zusammenhang wurde tatsächlich grob gefunden [13], wobei allerdings deutliche Abweichungen zu bemerken sind.

Zum Teil ergibt sich diese Abweichung aus der Annahme einer konstanten Transmission für alle Elemente. Wird der Quotient aller mittleren \bar{D}_{AM} (Tab. 17, Anhang A) und α [35] gegen die Molmasse aufgetragen, so zeigt sich folgender Zusammenhang (Abb. 17 a) :

$$\frac{\alpha}{\bar{D}_{AM}} \sim M^X ; \text{ mit } X = -0,5 \pm 23 \% \quad (28)$$

Diese Abhängigkeit der Detektion von der Wurzel der Masse kann mit der Transmissionsfunktion des Massenanalysatorsystems erklärt werden. Die direkte Messung der Transmission ist nicht möglich, aber nach [31] ist die Transmission T eines Quadrupols bei den gegebenen Betriebsbedingungen annähernd umgekehrt proportional zur Auflösung :

$$T \sim \left(\frac{m}{\Delta m} \right)^{-1} \quad (29)$$

wobei m die Masse und Δm die Signalbreite bei 50 % der maximalen Signalhöhe ist.

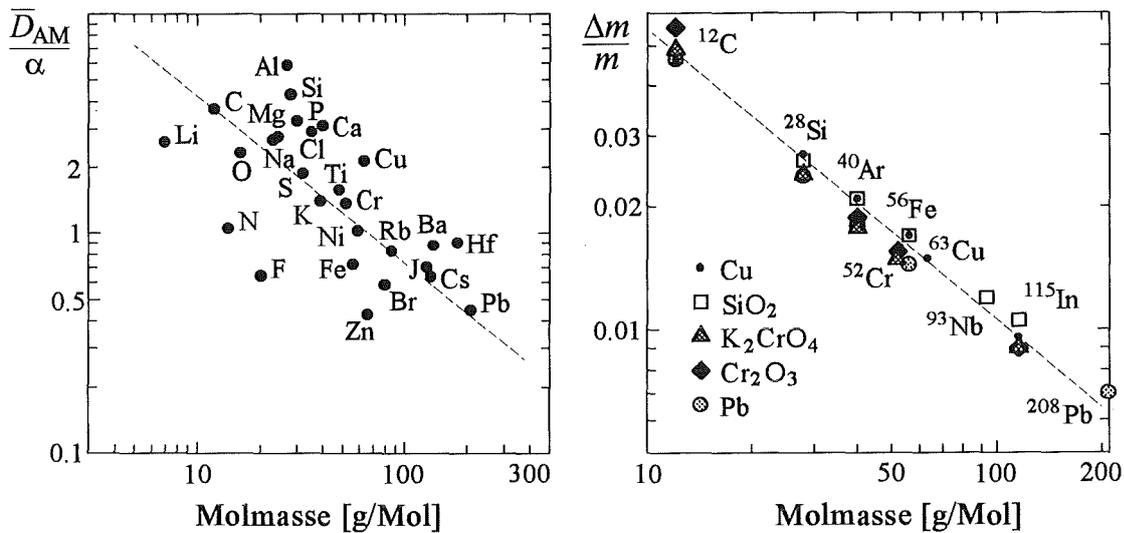


Abb. 17 a : Abhängigkeit der Detektionsfaktoren von der Molmasse. Steigung der Regressionsgeraden $-0,5 \pm 23 \%$ (Beschuß Ar^+ 400 eV, 1 mA/cm²)

b : Abhängigkeit der reziproken Massenauflösung von der Molmasse. Steigung der Regressionsgeraden $-0,6 \pm 11 \%$

In Abb. 17 b sind beispielhaft $\Delta m/m$ einiger Signale aus Spektren von Pulverproben (einschließlich Signale von Ar, Träger und Maske) aufgetragen. Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt $-0,6 \pm 11 \%$, d.h. die Transmission des Massenfilters ist in etwa umgekehrt proportional zur Wurzel der Masse. Diese Abhängigkeit wird bei den weiteren Betrachtungen berücksichtigt. In Abb. 18 sind die transmissionskorrigierten Detektionsfaktoren

$$D_{AM,korr.} = \bar{D}_{AM} \cdot \sqrt{M} \tag{30}$$

gegen die entsprechenden α aufgetragen. Die Steigung der in logarithmischer Skala berechneten Regressionsgeraden beträgt $1,04 \pm 8 \%$. D.h. zwischen $D_{AM,korr}$ und α besteht sehr gute Proportionalität. Dennoch verbleibt eine Abweichung der $D_{AM,korr}$ vom idealen linearen Zusammenhang im Mittel $\pm 56 \%$ und maximal um einen Faktor 2,8, beide Werte linear berechnet. Unter Berücksichtigung einer Unsicherheit von 40 % bei der Berechnung von α [35] verbleibt eine signifikante elementspezifische Abweichung. Dies bedeutet nicht, daß dieser Fehler für die Elementquantifizierung auftritt, weil durch Matrixabhängigkeit der Detektionsfaktor in diesem Maße variiert. Vielmehr bedeutet dies für Elemente, die von der mittleren Geraden abweichen, daß entweder der Nachweis etwas anders abläuft als bei den anderen Elementen, oder daß der Fehler von $\pm 40 \%$ der Ionisierungswahrscheinlichkeit α zum tragen kommt.

Eine Ursache könnte sein, daß bei den hier gemessenen Salzen, Oxiden und Molekülverbindungen der Neutralanteil β im Erosionsfluß deutlich kleiner als 1 ist, d.h. unter dem Wert von Metallen liegt, wo $\beta > 0,9$ bestimmt wurde [7, 52]. Dann sollte β erheblich von den chemischen Eigenschaften des entsprechenden Elements abhängig sein.

Wenn statt Atomen Ionen die Probe verlassen würden ($\beta \ll 1$), so wäre deren Ladung und Menge von der Elektronegativität des entsprechenden Elements abhängig. Da sowohl elektropositive wie elektronegative Elemente auf der Geraden in Abb. 18 liegen, d.h. proportional der Ionisierungswahrscheinlichkeit im Plasma sind, muß der Anteil von Ionen an allen zerstäubten Teilchen sehr gering sein, d.h. β nahe 1 sein.

Eine verbindungsabhängige Emission von Clusterionen könnte ebenfalls den atomaren Neutralanteil vermindern. In den Spektren aller gemessenen Verbindungen sind aber ausschließlich Intensitäten binärer Clusterionen von höchstens 2 % der Elementsignale zu finden (Bsp. O_2^+ , CrO^+ , Cr_2^+ bei K_2CrO_4 , Abb.13). Clusterionen haben im Vergleich zu den entsprechenden Elementen in der Regel größere Ionisationsquerschnitte [49]. Die Dissoziationsraten von Clusterteilchen im Plasma, gemessen an Kupfer, wird in der Literatur mit maximal 25 % angegeben [48]. Somit wird der Anteil der Clusterteilchen am Erosionsfluß nicht über 2 % liegen und deshalb keinen Einfluß auf die Detektionsfaktoren haben.

Eine weitere Ursache könnte die Winkelverteilung der emittierten Teilchen sein (Kap.3.2.3.). Pulverproben bestehen aus einer großen Anzahl von kleinen Flächen, für deren Orientierungen eine statistische Verteilung angenommen werden kann. Dadurch sollten auch alle Raumwinkel der Winkelverteilung der emittierten Teilchen in Richtung der optischen Achse des Nachweis-

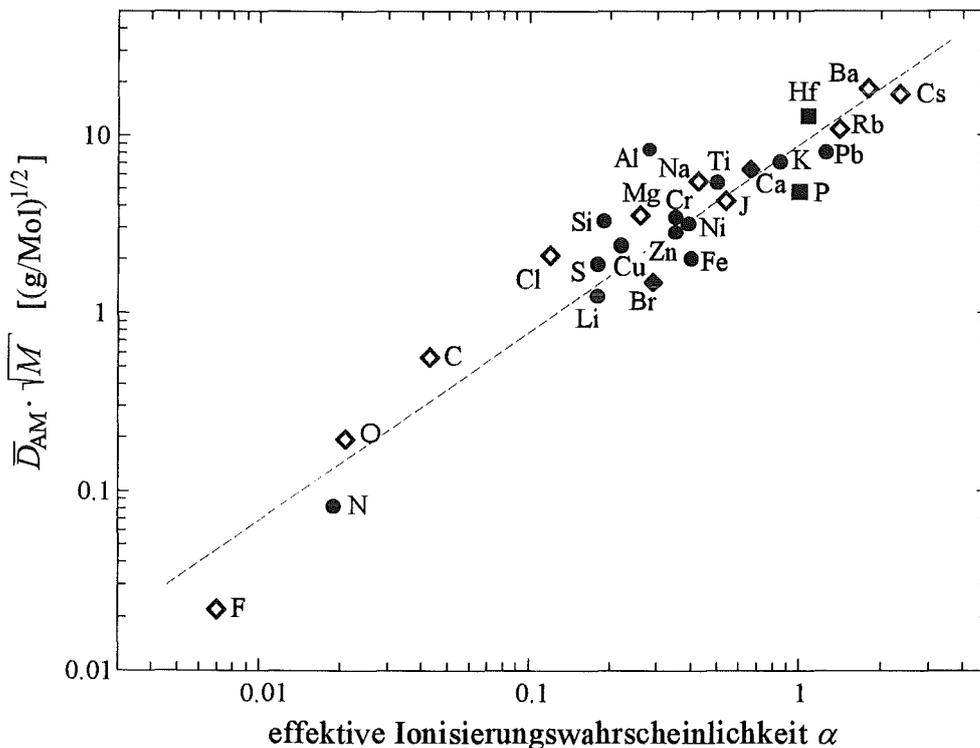


Abb. 18 : Vergleich von effektiven Ionisierungswahrscheinlichkeiten und transmissions-korrigierten relativen Detektionsfaktoren. Steigung der Regressionsgeraden $1,04 \pm 8\%$.
 ● eigene Werte; ◇ aus [13]; ■ aus [45]. (Beschluß Ar^+ , 400 eV, 1,0 mA/cm²)

systems gleichberechtigt vorhanden sein. Eine von der Matrix abhängige unterschiedliche Winkelverteilung der Probenkomponenten sollte bei Pulverproben daher keinen Einfluß auf die Empfindlichkeit haben.

Einen weiteren Einfluß auf die Empfindlichkeit hat die Energieverteilung der emittierten Teilchen. Neutralteilchen verlassen die Probe nicht mit einer scharfen Energie, sondern haben eine Energieverteilung (Kap.3.2.3, Abb.5, S.15), deren Form und Lage auch von der chemischen Matrix abhängig ist [47]. Dies hat zwei Auswirkungen. Zum einen beeinflusst die Energie eines Teilchens seine Flugzeit durch das Plasma und damit auch seine Ionisierungswahrscheinlichkeit. Zum anderen ist die untere Schwelle des Energiefilters so eingestellt, daß thermische Teilchen nicht in das Spektrometer gelangen ($< 0,5$ eV, Kap.4.2.2), u.a. um die Ar^+ -Ionen aus dem Plasma zu unterdrücken. Besitzt die untersuchte Spezies einen von der Matrix abhängigen Anteil an thermischen Teilchen, so gehen je nach Verbindung unterschiedliche Anteile für die Detektion verloren, und es stellt sich ein Matrixeffekt ein.

Die Schwankungsbreite von β in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung eines zerstäubten Elements läßt sich über die Matrixabhängigkeit der Detektionsfaktoren abschätzen. Exemplarisch an Pb- und Cr-Verbindungen wurde die Matrixabhängigkeit gemessen (Tab.7c, d). Es ergab sich eine Standardabweichung der D_{AM} von ca. 35 % für jeweils 8 verschiedene Verbindungen. Die Messungen von drei Umweltstandardproben (Abb.15) ergaben eine mittlere Abweichung der gefundenen Konzentrationen und der zertifizierten Konzentrationen ebenfalls von max. 35 %. Bei Vernachlässigung sonstiger Fehlermöglichkeiten kann diese Abweichung als Matrixeffekt der \bar{D}_{AM} für komplexe Umweltproben angesehen werden. Dieser Wert gibt damit eine obere Grenze für die mittlere Variationsbreite des Neutralanteils β an, wenn davon ausgegangen wird, daß ausschließlich eine Variation von β für den Matrixeffekt verantwortlich ist.

Mit einem konstant eingestellten Energiefilter, wie in dieser Arbeit angewandt, lassen sich daher Intensitäten aus SNMS-Spektren und Tiefenprofilen über mittlere Detektionsfaktoren \bar{D}_{AM} mit einer Ungenauigkeit von 35 % in Konzentrationen umrechnen.

Die Messung mit einer Primärenergie von 1340 V einer Umweltstandardprobe mit 20 Elementen zeigte ebenfalls eine gute Übereinstimmung der zertifizierten Konzentrationen mit den über \bar{D}_{AM} bestimmten Konzentrationen (Abb.16, mittl. Abweichung 23 %). Folglich gelten die für eine Primärenergie von 400 eV ermittelten Detektionsfaktoren (Tab.17, Anhang A) auch bei einer vielfach höheren Primärenergie.

6.1.3.2. Bestimmungsgrenzen und Genauigkeit

Die Messungen der Umweltstandardproben erlaubte die Abschätzung von Bestimmungsgrenzen für Elemente (Tab.8, S.45). In der Literatur werden als Bestimmungsgrenzen für Metalle mit Plasma-SNMS generell 30–100 ppm Atomkonzentration bei hoher Tiefenauflösung angegeben [7]. Diese Werte wurden mit Proben bestimmt, die eine glatte Oberfläche besitzen und elektrisch leitend sind, wie Stahlstandards und Halbleiterproben. Die Messungen von Umweltstandards demonstrieren, daß auch an komplexen Pulverproben bei hoher Tiefenauflösung ähnlich gute Bestimmungsgrenzen erreichbar sind. Elemente, die extrem kleine Detektionsfaktoren aufweisen, wie z.B. N und O, sind nur in Atomkonzentrationen über 1 ‰ zu quantifizieren. In Umweltproben sind N und O in der Regel Hauptbestandteile und ihre Konzentrationen daher größer 1 %. Die Bestimmungsgrenzen der Alkali- und Erdalkalielemente liegen unter 50 ppm und die der Schwermetalle zwischen 80–300 ppm. Diese Grenzen gelten für die jeweils aktuelle Oberfläche der Probe. Ist ein Element schichtartig in einer Probe angereichert, so ist die Volumenkonzentration dieses Elements entsprechend geringer.

Durch eine Erhöhung der Probenspannung läßt sich das Signal-Rausch-Verhältnis steigern und damit die Bestimmungsgrenzen erniedrigen, allerdings unter Verlust der Möglichkeit tiefenaufgelöst messen zu können. Mit einer Probenspannung von 1300 V liegen, außer für N und O, die Bestimmungsgrenzen für alle untersuchten Elemente unter 100 ppm, für die Alkali- und Erdalkalielemente sogar unter 15 ppm (Tab.8, S.45). Die Bestimmungsgrenzen ließen sich damit im Mittel um das 6-fache gegenüber der Messung bei höchster Tiefenauflösung verbessern.

Durch die höheren absoluten Intensitäten der Messung mit hoher Probenspannung hat sich das Signal-Rausch-Verhältnis vergrößert, wodurch sich auch die Genauigkeit der Messung von ca. 35 % bei hoher Tiefenauflösung (360 V Probenspannung) auf ca. 23 % verbessern ließ.

6.1.4. Tiefenskalierung

6.1.4.1. Einführung

Werden atomare SNMS-Signale über der Beschußzeit aufgezeichnet, erhält man ein Abbild des Konzentrationsverlaufs von Elementen mit zunehmender Tiefe (Bsp. K_2CrO_4 , Abb. 20). Für die Umrechnung der Zeit in eine Zerstäubungstiefe werden zwei Möglichkeiten untersucht:

- *externe Skalierung.* Die Zeit wird mit separat bestimmten Erosionsraten \dot{z} [nm/s] umgerechnet. Die Erosionsraten müssen für alle untersuchten Substanzen bekannt sein und wurden mit der Pulvermethode bestimmt (Kap. 3.3.2.1.).
- *interne Skalierung.* Aus der Zählrate der Elemente wird auf die Anzahl der Atome geschlossen, die von der Probe zerstäubt werden. Mit dieser atomaren Erosionsrate und dem Volumen der emittierten Atome, das diese in der Probe einnahmen, kann auf das zerstäubte Gesamtvolumen pro Zeiteinheit und durch Integration auf die jeweilige Erosionstiefe geschlossen werden. Hierfür muß der absolute Empfindlichkeitsfaktor bekannt sein (Kap. 3.3.2.2.).

6.1.4.2. Pulvermethode für die Bestimmung von Erosionsraten

Mit Hilfe der Pulvermethode können auch für elektrisch isolierende Materialien Erosionsraten bestimmt werden (Kap.3.3.2.1.). Darüberhinaus entspricht die Morphologie von Pulverproben der von Partikelproben aus der Umwelt. Für die Bestimmung von Erosionsraten mit dieser Methode wurden von jeder Substanz mindestens 8 mit Pulver unterschiedlich bedeckte In-Folien präpariert und ein SNMS-Zeitprofil aufgezeichnet (Abb.20). Nach einer Beschußzeit von 10–30 s waren die Intensitäten konstant, d.h. das Sputtergleichgewicht eingestellt. Aus der Sputterzeit ($t = 3000\text{--}4000$ s) und dem Massenverlust ($\Delta m = 1\text{--}4$ mg) wurde der Gesamtmasseverluststrom \dot{m} berechnet und gegen die jeweiligen In-Intensitäten aufgetragen (Beispiel K_2CrO_4 -Pulver auf In, Abb. 21). Nach Gl.14, S.20 ist der Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden $\dot{m} = f(I(\text{In}))$ gleich dem Massenverluststrom für das reine Pulver \dot{m}_p^0 . Mit Gl.15 und Gl.16, S.20 wurden daraus die Erosionsraten und die Sputterausbeuten der Verbindungen berechnet.

Eine rauhe Probe weist etwa doppelt soviel Oberfläche auf wie eine glatte Probe gleicher Grundfläche. Der Flächenfaktor wurde daher $f_A = 2$ gesetzt (Kap.3.2.6. [11]).

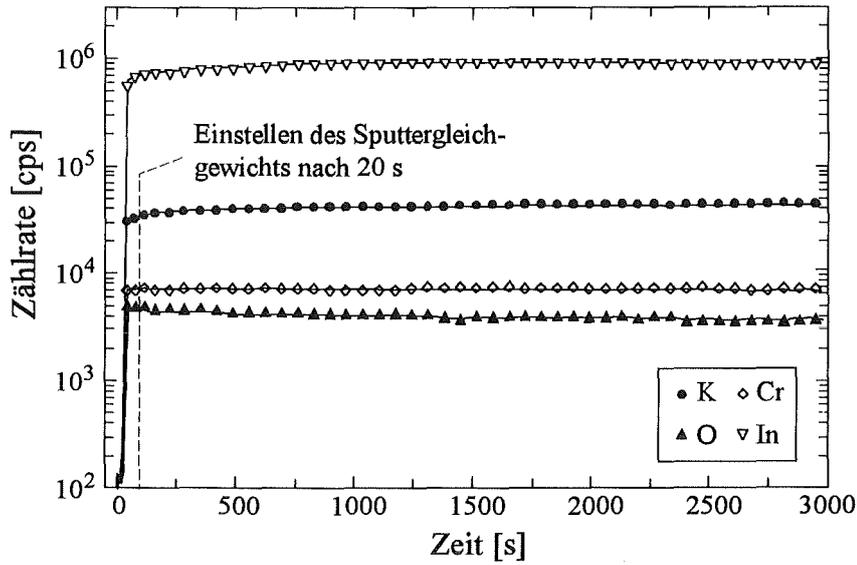


Abb. 20 : SNMS-Tiefenprofil von K_2CrO_4 -Pulver auf In (Beschuß Ar^+ , 400 eV, 1 mA/cm²). Die Zeit $t = 0$ markiert den Beginn des Ionenbeschusses.

Die untersuchten Oxide und Salze sind meistens elektrisch isolierend, sodaß bei Ionenbeschuß die Gefahr der Aufladung besteht. Dadurch werden die Primärionen vermehrt auf die Trägerfolie geleitet und die Partikel werden weniger zerstäubt, d.h. der Stromanteil Θ_T auf die Trägerfolie wird erhöht, während der Stromanteil auf die Pulverpartikel Θ_P abnimmt. Mit der Pulvermethode wird Aufladung berücksichtigt, solange die Summe von Θ_T und Θ_P während der Messung konstant bleibt, d.h. keine Primärionen von der Gesamtprobe abgelenkt werden. Der Stromanteil Θ_T auf die Trägerfolie (hier In) wird mit Hilfe des Signals der Trägerfolie selbst (Gl.12, S.19) ermittelt. Es wurde geprüft, bis zu welcher Bedeckung der Stromanteil auf die Trägerfolie Θ_T und die tatsächliche Bedeckung gleich sind und somit keine Aufladung auftritt.

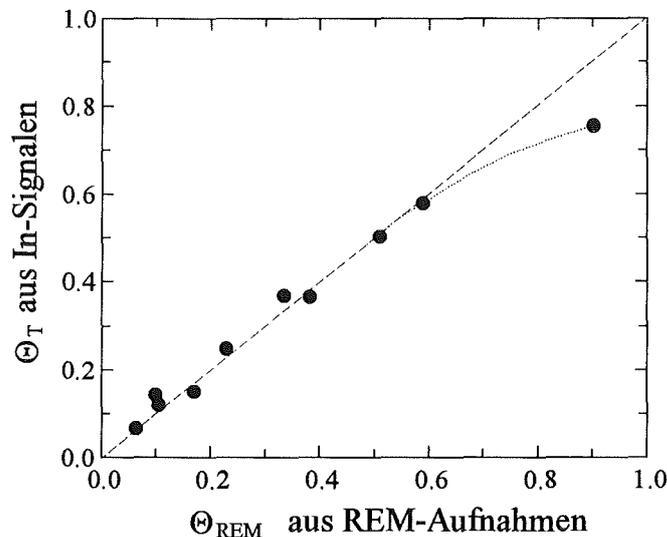


Abb.19 : Vergleich unterschiedlicher Bestimmungsmethoden für den Bedeckungsgrad.

Dazu wurden von 10 mit K_2CrO_4 verschieden bedeckten In-Folien die In-Intensität gemessen und daraus der Stromanteil Θ_T berechnet. Mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen derselben Proben wurde der tatsächliche Bedeckungsgrad Θ_{REM} ermittelt und mit Θ_T verglichen. Abb.19 zeigt, daß Θ_T und Θ_{REM} bis zu einer Bedeckung von ca. 50 % identisch sind. Bei höherer Bedeckung wird der Ionenstrahl, wegen einer Aufladung der Salzpartikel, vermehrt auf die Trägerfolie gelenkt und der Stromanteil wird kleiner als der Bedeckungsgrad. Für alle weiteren Versuche wurde deshalb eine Bedeckung $\leq 50\%$ eingehalten, um sicherzustellen, daß elektrische Aufladung die Messung nicht stört.

Eine Bestätigung, daß die nach Gl.14 ermittelte Massenabtragsrate \dot{m}_p^o tatsächlich die Massenabtragsrate des Pulvers darstellt, ist die Unabhängigkeit dieses Wertes vom Trägerfolienmaterial. Nur dann ist \dot{m}_p^o ausschließlich eine Funktion der Sputterausbeute des Pulvermaterials und unabhängig vom Verhalten der Trägerfolie bei Ionenbeschuß. Um dies zu zeigen, wurde beispielhaft die Massenabtragsrate von K_2CrO_4 , jeweils mit In und Sn als Trägermaterial, bestimmt. Abb. 21 zeigt, daß beide Trägermaterialien zu einem Massenverlust von $6,7 \cdot 10^{-5} \text{ mg/s} \pm 12\%$ führen. Die größere Steigung der Regressionsgeraden mit Sn-Folie erklärt sich aus der größeren Sputterausbeute und der größeren Masse von Sn ($Y(\text{In}) = 1,3$; $Y(\text{Sn}) = 1,5$ [38]).

6.1.4.3. Erosionsraten und Sputterausbeuten

Mit Gl.15 und Gl.16, S.20 wurden aus den Massenverlustströmen \dot{m}_p^o die Erosionsraten \dot{z} für eine externe Skalierung sowie Sputterausbeuten Y berechnet und in Tab. 9 aufgeführt. Der Gesamtfehler der Werte beträgt ca. 45 % und ist vorwiegend auf die Ungenauigkeit des Primär-

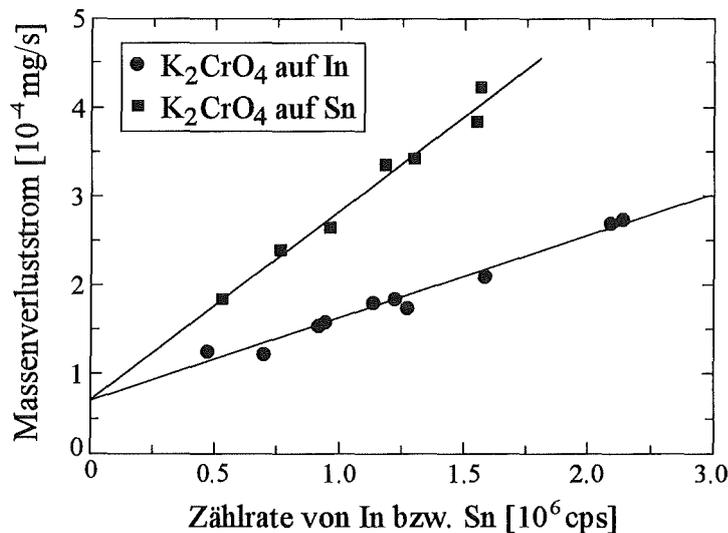


Abb. 21 : Bestimmung der Massenabtragsrate von K_2CrO_4 auf verschiedenen Trägerfolien. Die Geraden sind das Ergebnis linearer Regressionen.

stroms (40 %, Kap.4.2.2.3.) zurückzuführen. Aussagekräftiger für den Vergleich der Messungen untereinander ist die Standardabweichung der durch Regression bestimmten Massenverlustströme, weshalb dieser Fehler in Tab. 9 aufgeführt ist.

Auffallend ist das nahe Beieinanderliegen der Erosionsraten. Mit einer Standardabweichung von 45 % kann für alle gemessenen Substanzen eine mittlere Erosionsrate von $\dot{z}_m = 0,4 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ angegeben werden. Somit kann für eine unbekannte Probe die Zerstäubungszeit mit \dot{z}_m in eine Tiefe umgerechnet werden, wobei die Unsicherheit nur 45 % beträgt.

Auch die Sputterausbeuten, mit Ausnahme von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, unterscheiden sich nur geringfügig. Ohne Berücksichtigung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ergibt sich eine mittlere Sputterausbeute von $Y_m = 1,1$ mit einer Standardabweichung von 34 %.

Neben Substanzen, die für die Analyse von Umweltproben relevant sind, wurden mit der Pulvermethode einige Metallpulver gemessen, für deren Sputterausbeuten entsprechende Literaturdaten vorlagen. Desweiteren wurden zum Vergleich die Sputterausbeuten von massiven Metallproben bestimmt. Dies waren entweder zu massiven Proben gepreßte Pulver oder Folien. Die Sputterausbeuten und Erosionsraten der massiven Metallproben wurden nach Gl.15 bzw. Gl.16, S.20 mit den durch Wägung bestimmten Massenverlustströmen berechnet. Tab.10 gibt \dot{z} , Y und die entsprechenden Literaturwerte für Y der gemessenen Metalle wieder. Innerhalb 30 % stimmen die Y von glatten Proben mit den Werten der Pulvermessung und denen aus der Literatur überein.

Substanz	Massenabtragsrate [10^{-8} g/s]	Sputterausbeute Y [Atome/Projektil]	Erosionsrate \dot{z} [nm/s]	rel. Fehler [%]
Al_2O_3	4,2	0,6	0,15	25
SiO_2	9,5	1,3	0,5	19
TiO_2	9,5	1,9	0,6	23
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	12	3,8	0,9	21
ZnO	13	0,9	0,35	22
PbO_2	33	1,0	0,45	29
K_2CrO_4	6,7	0,7	0,35	11
Cr_2O_3	11	1,0	0,3	12
Fe_2O_3	12	1,0	0,3	6
CuO	26	1,4	0,5	16
NiCr_2O_3	17	1,3	0,4	10

Tab. 9 : Gemessene Massenabtragsraten, Erosionsraten und Sputterausbeuten von Reinsubstanzen. Der angegebene Fehler bezieht sich auf die lineare Regression. (Beschuß Ar^+ 400 eV, 1 mA/cm²).

Metall	Bestimmungsmethode	Sputterausbeute Y [Atome/Projektile]			Erosionsrate \dot{z} [nm/s]
		experim.	rel. Fehler [%]	Lit. [38]	
Zn	MP	0,61	46	-	0,3
Zn	PP	0,93	5	-	0,4
W	MP	0,36	42	0,4	0,2
Mo	MP	0,50	41	0,6	0,35
Mo	MF	0,64	5	0,6	0,5
Cr	MP	0,81	42	1,2	0,3
Al	PP	0,86	5	0,80	1,0
Nb	PP	0,42	5	0,55	0,5
Cu	PP	1,63	5	1,8	1,3
Pb	MF	2,4	5	2,0	2,1

Tab. 10 : Vergleich der Sputterausbeuten von Metallen. (MP-Metallpulver gemessen mit der Pulvermethode; PP-Pulverpressling; MF-Metallfolie). Der angegebene Fehler bezieht sich auf die experimentelle Bestimmung. (Beschuss Ar^+ 400 eV, 1 mA/cm²).

6.1.4.4. Absolute Detektionsfaktoren und G-Faktoren

Wenn von der Zählrate eines SNMS-Zeitprofils auf die tatsächliche Anzahl zerstäubter Atome geschlossen wird, so ist es möglich mit dieser Anzahl und dem Volumen der zerstäubten Atome direkt aus den Intensitäten die Erosionsrate einer Probe zu berechnen. Für diese interne Tiefenskalierung wurden zunächst absolute Detektionsfaktoren ermittelt, die für die jeweilige Substanz die Anteile der zerstäubten Atomen angeben, die vom Detektor tatsächlich gezählt wurden. Nach Abzug der elementspezifischen Anteile, wie Ionisationswahrscheinlichkeit α im Plasma und Transmission T des Massenspektrometers, sollte ein für alle Elemente identischer Faktor übrigbleiben, der im wesentlichen durch die Geometrie der Anlage bestimmt wird. Mit dieser elementunabhängigen Konstanten und den für alle Elemente tabellierten α , der in Kap. 5.1.3.1 ermittelten Transmissionsfunktion des Massenspektrometers und den Atomvolumina kann aus den Intensitäten eines SNMS-Tiefenprofils eine Erosionsrate berechnet werden.

Nach Gl.17, S.21 wurden aus Sputterausbeute, Primärstrom und Signalintensität die absoluten Detektionsfaktoren D^0 für jede Komponente der Oxid- und Salzpulver berechnet (Tab.11). Dafür wurden die Intensitäten der reinen Pulverkomponenten analog der Bestimmung des

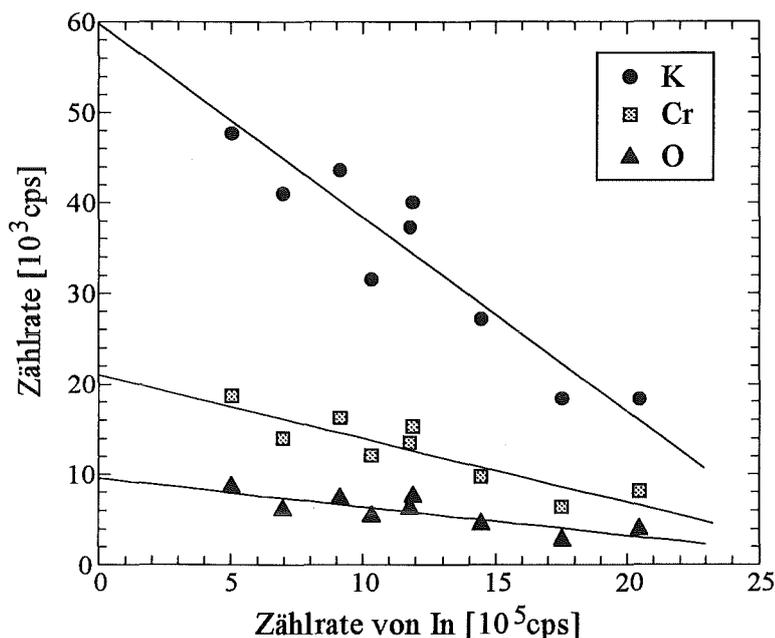


Abb. 22 : Bestimmung der Intensitäten von K, Cr und O für eine mit K_2CrO_4 vollständig bedeckten Oberfläche.

Massenverluststroms des reinen Pulvermaterials aus verschieden bedeckten In-Folien ermittelt. Mit Gl.12, S.19 gilt :

$$I_P = I_P^o - I_T \cdot \frac{I_P^o}{I_T^o} \quad (31)$$

I_P, I_T : gemessene Intensitäten von Träger bzw. Pulverpartikeln
 I_T^o, I_P^o : Intensitäten vom unbedeckten Träger bzw. einer vollständig mit Pulver bedeckten Oberfläche

Eine Extrapolation der für verschiedene Bedeckungen gemessenen Intensitäten von Trägerfolie und Pulverkomponenten auf $I_T = 0$ ergibt die gesuchten Intensitäten der reinen Pulverkomponenten (Bsp. K_2CrO_4 , Abb.22). Die Sputterausbeuten wurden aus Tab.9, S.54 übernommen. Die absoluten Detektionsfaktoren liegen zwischen $1 \cdot 10^{-12}$ und $1 \cdot 10^{-10}$, d.h. von 10^{12} Teilchen, die von einer Probenoberfläche zerstäubt werden, wird nur eins detektiert.

D^o beinhaltet elementabhängige Anteile wie den Neutralanteil β , die Ionisierung im Plasma α und die Transmission T . Daneben enthält D^o noch von der Geometrie der Anlage und der Probe abhängige Anteile, die im Geometriefaktor g zusammengefaßt werden (Gl.8, S.17). Unter Annahme ausschließlicher Emission neutraler Atome, d.h. $\beta \approx 1$, kann ein ionisations- und transmissionsunabhängiger G -Faktor berechnet werden. Unter Berücksichtigung der Massenabhängigkeit der Transmission (Gl. 29, S.46) geht aus Gl.8, S.17 hervor :

$$G_T = \frac{D^o}{\alpha} \cdot \sqrt{M} \quad (32)$$

Substanz	abs. Detektionsfaktor D° [10^{-10}]			G-Faktoren $G_{T,\text{kor}}$ [10^{-16} (g/Mol) $^{1/2}$ s]			Fehler ¹⁾ [%]
Al ₂ O ₃	<i>Al</i>	<i>O</i>		<i>Al</i>	<i>O</i>		27
	1,89	0,054		7,87	2,34		
SiO ₂	<i>Si</i>	<i>O</i>		<i>Si</i>	<i>O</i>		23
	0,75	0,057		5,16	2,72		
TiO ₂	<i>Ti</i>	<i>O</i>		<i>Ti</i>	<i>O</i>		25
	0,77	0,056		3,55	3,57		
CuO	<i>Cu</i>	<i>O</i>		<i>Cu</i>	<i>O</i>		22
	0,23	0,041		3,01	2,79		
Fe ₂ O ₃	<i>Fe</i>	<i>O</i>		<i>Fe</i>	<i>O</i>		15
	0,56	0,13		3,39	8,19		
PbO ₂	<i>Pb</i>	<i>O</i>		<i>Pb</i>	<i>O</i>		52
	1,82	0,074		6,83	4,55		
ZnO	<i>Zn</i>	<i>O</i>		<i>Zn</i>	<i>O</i>		30
	0,68	0,15		3,98	7,40		
Cr ₂ O ₃	<i>Cr</i>	<i>O</i>		<i>Cr</i>	<i>O</i>		22
	0,62	0,069		3,24	3,35		
(NH ₄) ₂ SO ₄	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	48
	0,0016	0,32	0,022	2,03	6,47	2,69	
K ₂ CrO ₄	<i>K</i>	<i>Cr</i>	<i>O</i>	<i>K</i>	<i>Cr</i>	<i>O</i>	16
	1,46	0,51	0,058	4,27	4,15	4,39	
NiCr ₂ O ₃	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>O</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>O</i>	32
	0,11	0,19	0,018	2,46	4,46	4,08	

Tab. 11 : Abs. Detektionsfaktoren und G-Faktoren von Reinsubstanzen.

Arithmetisches Mittel aller Elemente $\bar{G} = 4,17 \cdot 10^{-16}$ (g/Mol) $^{1/2}$ s \pm 46 %

¹⁾ Die angegebenen Fehler beinhalten nicht die 40 % Unsicherheit von α [35].

Schwankungen der Meßparameter beeinflussen vor allem die Höhe der Intensitäten durch unterschiedliche Einstellungen der Ionenoptik. Dagegen variierten die Beschußbedingungen bei allen Messungen weniger als 10 %, was sich an der guten Reproduzierbarkeit der Primärstromdichte zeigte (Kap. 4.2.3.2.). Bei jeder Substanz wurde deshalb zusätzlich eine reine In-Folie mitgemessen und der G_T -Faktor mit der entsprechenden In-Intensität I_{In}° korrigiert :

$$G_{T,\text{kor}}(X) = \frac{G_T(X)}{I_{\text{In}}^{\circ}} \quad (33)$$

In Tab. 22 sind D° und $G_{T,korr}$ der Elemente aller gemessenen Verbindungen tabelliert. Die Fehler ergaben sich aus den Fehlern der Bestimmung der Sputterausbeute, der Bestimmung der Intensitäten der Pulverkomponenten und der Ionisierungswahrscheinlichkeit α .

Das arithmetische Mittel der $G_{T,korr}$ -Faktoren von Sauerstoff ergab $\bar{G}_O = 4,19 \cdot 10^{-16} \text{ (g/Mol)}^{1/2}\text{s} \pm 46 \%$ und der $G_{T,korr}$ -Faktoren aller anderen Verbindungen $\bar{G}_{Me} = 4,16 \cdot 10^{-16} \text{ (g/Mol)}^{1/2}\text{s} \pm 39 \%$. Daraus wurde für alle Elemente der folgende Mittelwert berechnet :

$$\bar{G} = 4,17 \cdot 10^{-16} \text{ (g/Mol)}^{1/2}\text{s} \pm 46 \%$$

6.1.4.5. Interne Tiefenskalierung

Der Vorteil der internen Tiefenskalierung liegt darin, daß Änderungen der Zusammensetzung mit der Tiefe und eine damit verbundene Änderung der Erosionsrate auch bei komplexen Proben berücksichtigt wird, selbst wenn deren Zusammensetzung unbekannt ist. Eine aufwendige Messung von Erosionsraten für die externe Skalierung entfällt. Die Erosionsrate wird dabei direkt aus den gemessenen SNMS-Signalen, der Gerätekonstanten \bar{G} , den effektiven Ionisierungswahrscheinlichkeiten α und den Elementvolumina berechnet. Das Elementvolumen wurde als quadratische Zelle mit der Kantenlänge des Ionendurchmessers berechnet. Da das Ionenvolumen von der Ladung und der Koordinationszahl abhängig ist, wird für die Berechnung von \dot{z}_v ein mittleres Elementvolumen \bar{V} als arithmetisches Mittel aller möglichen Ionenvolumina benutzt, wie sie in [53] und [57] tabelliert sind. Ausnahmen hiervon sind C, N, P, Si und H, bei denen davon ausgegangen wird, daß sie in Umweltproben vorwiegend kovalent gebunden vorliegen, weshalb mit dem kovalenten Atomvolumen gerechnet wird. Bei O, S und Ti wurden sowohl über die kovalenten als auch die Ionenradien gemittelt. In Tab. 12 sind die in dieser Arbeit benutzten mittleren Elementradien aufgeführt.

Das Volumen der stöchiometrischen Einheit einer Verbindung \bar{V}_{vbdg} wird als Summe der mittleren Elementvolumina \bar{V} aller Komponenten berechnet. Um die Richtigkeit der Volumenberechnung zu prüfen, wurde in Abb. 23 das mittlere Verbindungsvolumen \bar{V}_{vbdg} einiger Substanzen gegen das tatsächliche Volumen V_ρ aufgetragen, das aus der Dichte ρ , der Molmasse M und der Avogadro-Konstanten N_A berechnet wurde :

$$V_\rho = \frac{M}{\rho \cdot N_A} \quad (34)$$

Abb. 23 zeigt sehr gute Übereinstimmung zwischen dem mittleren Verbindungsvolumen einiger Substanzen, berechnet aus mittleren Elementvolumina und ihrem tatsächlichen Volumen.

Element	\bar{r} [pm]	Element	\bar{r} [pm]	Element	\bar{r} [pm]
Al ¹⁾	60	Fe ¹⁾	72	O ³⁾	95
Br ¹⁾	87	H ²⁾	30	P ²⁾	110
C ²⁾	77	K ¹⁾	164	Pb ¹⁾	120
Ca ¹⁾	130	Mg ¹⁾	85	S ³⁾	137
Cl ¹⁾	65	N ²⁾	70	Si ²⁾	104
Cr ¹⁾	67	Na ¹⁾	128	Ti ³⁾	78
Cu ¹⁾	73	Ni ¹⁾	73	Zn ¹⁾	84

Tab. 12 : Mittlere Elementradien, ¹⁾ mittlere Ionenradien, ²⁾ kovalenter Radius, ³⁾ Mittelwert aus Ionenradien und kovalentem Radius [53], [57]. Die Mittelwerte haben eine mittl. Standardabweichung von 40 %

Damit ergibt sich aus Gl.21, S.22 unter Berücksichtigung der Massenabhängigkeit der Spektrometertransmission und der Normierung mit der Intensität einer leeren In-Folie für die Erosionsrate $\dot{z}_v(t)$ zu jeder Zeit t :

$$\dot{z}_v(t) = K \cdot \sum_i \frac{I(X,t) \cdot \bar{V}(X) \cdot \sqrt{M(X)}}{\alpha(X) \cdot \Theta_T(t)} \quad \text{mit} \quad K = \frac{1}{f_A \cdot A \cdot G \cdot I_{In}^0} \quad (35)$$

$I(X, t)$: isotopenkorrigierte Intensität von Element X nach der Beschußdauer t

$\bar{V}(X)$: mittleres Zerstäubungsvolumen von Element X mit $\bar{V} = (2 \cdot \bar{r})^3$

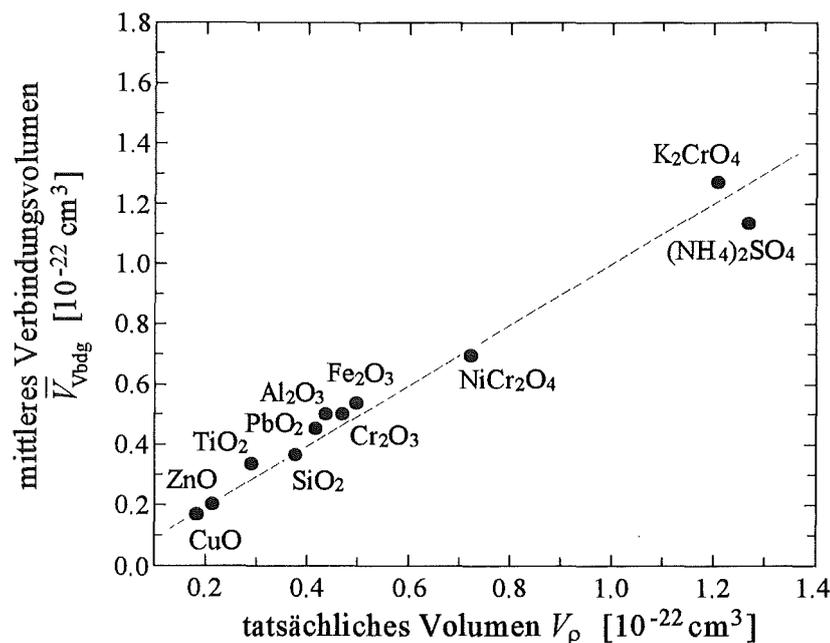


Abb. 23 : Vergleich des tatsächlichen mit dem mittl. Verbindungsvolumen verschiedener Reinsubstanzen. Die Gerade markiert Übereinstimmung.

- $M(X)$: Molmasse von Element X
 $\alpha(X)$: effektive Ionisierungswahrscheinlichkeit von Element X [35]
 f_A : Flächenfaktor $f_A = 2$ für Pulverproben
 A : Beschußfläche
 $\Theta_T(t)$: Stromanteil berechnet aus $I_{in}(t)$ mit Gl.12, S.19
 \bar{G} : mittlerer transmissionskorrigierter G-Faktor $\bar{G} = 4,17 \cdot 10^{-16} \text{ (g/Mol)}^{1/2} \text{ s}$
 I_{in}^o : In-Intensität einer leeren In-Folie, gemessen unter identischen Bedingungen

Der Gesamtfehler für die Berechnung einer Erosionsrate mit Gl.35 ergibt sich aus dem Fehler von \bar{G} (45 %) und \bar{V} (40 %) und beträgt ca. 60 %.

Zum Vergleich von Erosionsraten \dot{z} , die mit der Pulvermethode bestimmt wurden und Erosionsraten \dot{z}_v die aus \bar{G} und entsprechenden Intensitäten berechnet wurden, sind beide in Tab. 13 für einige Salz- und Oxidpulver aufgeführt. Die Erosionsraten \dot{z}_v wurden nach Gl.35 berechnet, wobei die Bedeckung als zeitlich konstant angenommen wurde. Mit Ausnahme von Fe_2O_3 stimmen die Erosionsraten innerhalb der Fehlergrenzen gut überein.

6.1.4.6. Überprüfung der Tiefenskalierung mit Mikropartikeln

Um die Tauglichkeit der Tiefenskalierung an Mikropartikeln zu demonstrieren, wurden als Modellsubstanzen vier unterschiedliche Pigmentpartikel der Fa. MERCK untersucht. Die Partikel haben einen Glimmerkern (Hauptbestandteile Si, Al, O) und eine farbgebende Beschichtung

Substanz	\dot{z} [$\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$]	\dot{z}_v [$\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$]	$\frac{\Delta\dot{z}}{\dot{z}}$ [%]
Al_2O_3	0,15	0,12	20
SiO_2	0,50	0,27	46
TiO_2	0,60	0,32	47
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,95	0,63	34
ZnO	0,35	0,50	43
PbO_2	0,45	0,63	40
K_2CrO_4	0,35	0,39	11
Cr_2O_3	0,30	0,25	17
Fe_2O_3	0,30	0,52	73
CuO	0,50	0,35	30
NiCr_2O_3	0,40	0,43	7

Tab. 13 : Vergleich der Erosionsraten aus externer und interner Tiefenskalierung
Die Unsicherheit beträgt für \dot{z} 45 % (Kap.5.1.5.1.), für \dot{z}_v 60 %.

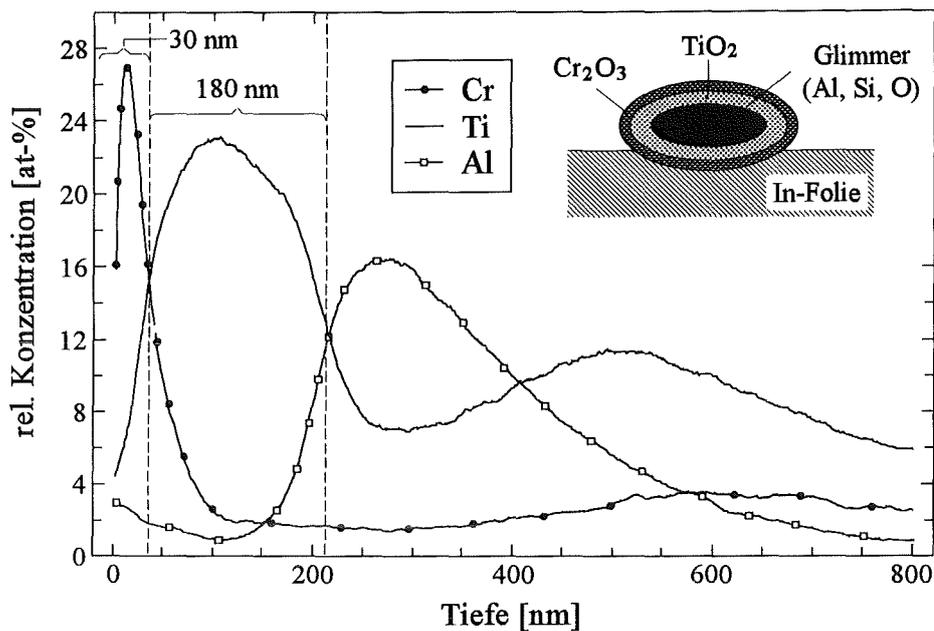


Abb. 24 : Tiefenprofil eines Pigmentpulvers mit der Schichtfolge Cr_2O_3 / TiO_2 / Glimmer.

Die Gesamtschichtdicke auf Glimmer ist nach Herstellerangaben 250 nm.

Die Zeitskala wurde mit dem mittl. Tiefenvorschub $\dot{z}_m = 0,4 \text{ nm/s}$ in eine Tiefenskala konvertiert.

aus Fe_2O_3 (rotbraun), Cr_2O_3 (grün) oder TiO_2 (blau), wobei neben der Eigenfarbe der Metalloxide besonders die Schichtdicke farbbestimmend ist. Abb. 24 zeigt als Beispiel das Tiefenprofil von IRIODIN[®] 9444 WR Moosgrün. Die grüne Farbe ergibt sich aus zwei unterschiedlichen Schichten auf dem Glimmerkern, einer Cr_2O_3 -Schicht über einer TiO_2 -Schicht mit einer Gesamtdicke laut Hersteller von $250 \text{ nm} \pm 20 \%$.

Zunächst wurde die Zeit mit der mittleren Erosionsrate $\dot{z}_m = 0,4 \text{ nm/s}$ in Tiefenwerte konvertiert. Es ergab sich so eine Gesamtdicke der beiden Schichten von 210 nm. Ursache für die etwas zu klein berechnete Schichtdicke ist die größere individuelle Erosionsrate für TiO_2 (0,6 nm/s, Tab. 10) als die verwendete mittlere Erosionsrate \dot{z}_m . Die Schichtdicke des TiO_2 wird dadurch zu klein bestimmt.

Genauer lassen sich SNMS-Tiefenprofile von Proben mit ausgeprägten Schichtsystemen und bekannter Zusammensetzung skalieren, wenn die individuellen Erosionsraten der jeweiligen Verbindung einer Schicht benutzt werden. Hat die Probe einen Schichtaufbau mit jeweils einer Hauptkomponente, so läßt sich aus Erosionsraten und relativen Konzentrationen der Hauptkomponenten zu jedem Zeitpunkt eine Erosionsrate $\dot{z}(t)$ berechnen :

$$\dot{z}_X(t) = \sum_i x_i(t) \cdot \dot{z}_i \quad (36)$$

- $\dot{z}_X(t)$: Gesamterosionsrate der Probe zur Zeit t
 \dot{z}_i : Erosionsrate der Komponente i
 $x_i(t)$: rel. Konzentration der Komponente i mit $\sum_i x_i(t) = 1$ zu jeder Zeit t .

Dabei wurden die relativen Konzentrationen eines Elements jeder Komponente mit relativen Detektionsfaktoren direkt aus den SNMS-Intensitäten berechnet :

$$x_i(t) = \frac{I_i(t)/D_{AM,i}}{\sum_i I_i(t)/D_{AM,i}} \quad X_i(t) = \frac{x_i(t)}{\nu_i} \quad (37)$$

- $x_i(t)$: rel. Konzentration eines Elementes der Komponente i
 $X_i(t)$: rel. Verbindungskonzentration der Komponente i
 ν_i : stöchiometrischer Faktor
 $I_i(t)$: isotopenkorrigierte Intensität der Komponente i
 $D_{AM,i}$: rel. Detektionsfaktor des Elements i (Tab. 7).

Hiermit werden auch Änderungen der Erosionsraten an Schichtgrenzen mit berücksichtigt. Für die Pigmentpartikel von Abb. 24 wurde die Gesamtdicke der Beschichtung mit Hilfe von $\dot{z}_X(t)$ zu 260 nm berechnet. Dies entspricht innerhalb der Fehlergrenzen den Herstellerangaben.

Für die Berechnung der Schichtdicken mit der internen Tiefenskalierung wurden zunächst nach Gl. 35 die Erosionsraten $\dot{z}_V(t)$ zu jeder Zeit berechnet. Die Tiefe $z(t)$ wird daraus durch Integration über die Zeit berechnet. Tiefenprofile sind in der Regel aus diskreten Meßpunkten mit einem zeitlichen Abstand Δt aufgezeichnet. Damit gilt für die Tiefe nach einer Erosionszeit :

$$z(t) = \sum_i \dot{z}_V(t) \cdot \Delta t \quad (38)$$

Diese Berechnung liefert für das Pigment in Abb.24 den Wert 220 nm, was innerhalb der Fehlergrenzen ebenfalls mit den Herstellerangaben übereinstimmt.

Pigment	Beschichtung	Herstellerangabe [nm] \pm 10 %	Methode [nm]		
			\dot{z}_m	\dot{z}_X	\dot{z}_V
Iriodin [®] 524	Fe ₂ O ₃	60	55	45	55
Iriobronze [®] 4843	Fe ₂ O ₃	90	80	65	70
Iriodin [®] 221	TiO ₂	120	120	150	130
Iriodin [®] 9444	Cr ₂ O ₃ / TiO ₂	250	210	260	220

Tab. 14 : Vergleich der durch verschiedener Tiefenskalierungen ermittelten Schichtdicke von Pigmentpartikeln (Fa. MERCK) mit SNMS. \dot{z}_m - mittl. Erosionsrate, \dot{z}_X - Linearkombination individueller Erosionsraten, \dot{z}_V - interne Skalierung.

In Tab. 14 sind für weitere Pigmentpartikel die aus SNMS-Zeitprofilen mit den verschiedenen Methoden bestimmten Schichtdicken den Herstellerangaben gegenübergestellt. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Tiefenskalierungen stimmen in allen Fällen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Herstellerangaben überein.

Aus den Anstiegen der Signale an den Schichtgrenzen kann die Tiefenauflösung Δz ermittelt werden (Kap.3.2.6.), wenn angenommen wird, daß die Schichtübergänge in den Partikeln atomar scharf ausgebildet sind. Sie beträgt bei allen gemessenen Partikeln maximal 20 nm am ersten Schichtübergang und ist damit nur etwa um einen Faktor 2 größer, als bei vergleichbaren ebenen Schichtsystemen (Abb.10, S.32). Durch Veränderung der Topographie der Partikel während des Sputterprozesses verschlechtert sich die Auflösung in größeren Tiefen. Nach Abb.24 beträgt die Tiefenauflösung am zweiten Schichtübergang in einer Erosionstiefe von ca. 200 nm noch ca. 40 nm. Nachdem der Kern zerstäubt wurde, ist trotz starker Veränderung ihrer Gestalt die Rückseite der Partikel zu erkennen, und die Signale von Ti bzw. Cr zeigen noch einmal ein Maximum.

6.1.5. Diskussion

6.1.5.1. Externe Tiefenskalierung mit Erosionsraten

Mit der Pulvermethode wurden Sputterausbeute und Erosionsraten von 11 Salzen und Oxiden bestimmt. Mit einer Standardabweichung von 45 % kann für alle gemessenen Substanzen eine mittlere Erosionsrate von $\dot{z}_m = 0,4 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ angegeben werden. Diese relativ geringe Variationsbreite erlaubt demnach bei den in Tiefenverteilung und Zusammensetzung komplexen Umweltproben eine ungefähre Berechnung der Tiefe mit diesem Mittelwert ohne Ungenauigkeiten > 45 %. Exakter kann die Tiefe bestimmt werden, wenn die Probe einen ausgeprägten Schichtaufbau aufweist, die Zusammensetzung bekannt ist, und die individuellen Erosionsraten der entsprechenden Verbindungen für die Umrechnung benutzt werden. Hierfür müssen aber die jeweiligen Erosionsraten vorher gemessen worden sein. Diese Methode eignet sich dann besonders für technische Proben, wie die vorgestellten Pigmentpartikel. Umweltproben haben in der Regel keine scharfen Schichtwechsel und sind zudem sehr viel komplexer aufgebaut, so daß es keine Hauptkomponenten gibt, die die Erosionsgeschwindigkeit bestimmen. In diesem Fall kann die Berechnung der Tiefe unter Berücksichtigung von Schichtwechseln geeigneter mit der internen Tiefenskalierung erfolgen.

Zum Vergleich der Sputterausbeuten von glatten und rauhen Oberflächen mit Literaturwerten wurden glatte Metallproben und Metallpulver mit der Pulvermethode gemessen. Die Sputter-

ausbeuten einer glatten Probe und der entsprechenden Pulverprobe stimmen innerhalb der Fehlergrenzen untereinander und mit dem Literaturwert überein. Rauhe Oberflächen besitzen gegenüber glatten Oberflächen im Mittel einen höheren Einschlußwinkel und sollten daher auch größere Sputterausbeuten besitzen (Kap.3.2.6.). Offenbar wird dieser Effekt durch vermehrte Redeposition von zerstäubtem Material auf Rauigkeiten der Partikeloberflächen oder nebeneinander liegenden Partikeln wieder kompensiert. Das ermöglicht die Übertragung von Sputterausbeuten, die an glatten Oberflächen bestimmt wurden, auch auf rauhe Systeme und umgekehrt. Daneben bestätigt die Übereinstimmung der Sputterausbeuten auch die Richtigkeit der Pulvermethode.

6.1.5.2. Absolute Detektionsfaktoren, G-Faktoren und interne Tiefenskalierung

Der Vorteil der internen Tiefenskalierung direkt aus den gemessenen SNMS-Intensitäten liegt zum einen darin, daß neben einer einmalig zu bestimmenden Gerätekonstanten \bar{G} , welche die Anzahl der zerstäubten Atome mit der Zählrate verbindet, nur noch für alle Elemente tabellierte Größen benötigt werden. Zum andern eignet sich die Methode besonders für Systeme, die innerhalb der Probe komplexe Schichtwechsel aufweisen, die mit einer großen Veränderung der Sputterausbeute gekoppelt sind, so daß bei der Tiefenkalibrierung mit einer mittleren Erosionsrate zu große Fehler gemacht würden.

Aus experimentell bestimmten Massenverlustaten von 11 Verbindungen und den entsprechenden Intensitäten wurden absolute Detektionsfaktoren berechnet. Sie geben den Anteil an zerstäubten Atomen wieder, der letztendlich detektiert wird. Der Anteil liegt zwischen $1 \cdot 10^{-12}$ – $1 \cdot 10^{-10}$. Aus diesen Werten wurden transmissionskorrigierte und auf die Intensität einer leeren Indiumfolie normierte $G_{T,korr}$ -Faktoren berechnet, die den ionisationsabhängigen Anteil des absoluten Detektionsfaktors nicht mehr enthalten. Die berechneten $G_{T,korr}$ -Faktoren aus Tab.11 wurden zur Verdeutlichung in Abb.25 graphisch dargestellt. Die Mittelwertbildung aller $G_{T,korr}$ -Faktoren ergab $\bar{G} = 4,17 \cdot 10^{-16} \text{ (g/Mol)}^{-1/2} \text{ s}$ mit einer Standardabweichung von 45 %. D.h. im Mittel sind die $G_{T,korr}$ -Faktoren innerhalb der Fehlergrenzen tatsächlich identisch. Allerdings gibt es einige Verbindungen, deren Komponenten bis zu einem Faktor 2 vom Mittelwert abweichen. Da bei den hier benutzten Pulverproben die geometrischen Bedingungen für alle Messungen nahezu gleich waren, sind die Variationen des $G_{T,korr}$ -Faktors entweder auf die in [35] berechnete Ionisierungswahrscheinlichkeit α oder auf unterschiedliche Neutralanteile β zurückzuführen.

Sauerstoff bei Fe_2O_3 bzw. ZnO , die Elemente Al und Pb in Al_2O_3 bzw. PbO_2 , sowie S aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ haben vergleichsweise hohe Werte des $G_{T,korr}$ -Faktors. Diese Abweichungen sind

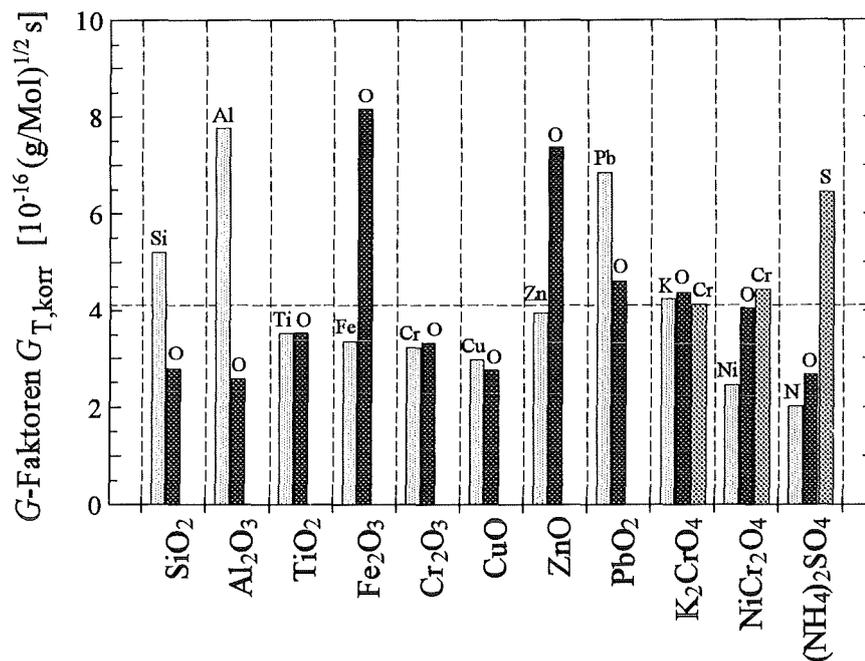


Abb. 25 : Darstellung der $G_{T,korr}$ -Faktoren aus Tab. 11. Eingezeichnet ist der Mittelwert $\bar{G} = 4,17 \cdot 10^{-16} (\text{g/Mol})^{-1/2} \text{s}$. (Beschluß Ar^+ 400 eV, 1 mA/cm²)

entweder auf einen relativ höheren Anteil neutraler Atome im Erosionsstrom zurückzuführen, oder die benutzte Ionisierungswahrscheinlichkeit ist in diesem Fall zu niedrig. Möglicherweise liegt ein großer Anteil der zerstäubten Atome aus diesen Verbindungen in einem angeregten Zustand vor, so daß sie leichter als erwartet im Plasma ionisiert werden. Sauerstoff aus Al_2O_3 , Ni aus NiCr_2O_4 sowie N und O aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ haben einen signifikant niedrigen $G_{T,korr}$ -Faktor. Diese Elemente emittieren aus den entsprechenden Verbindungen wahrscheinlich relativ weniger nachweisbare neutrale Atome. Entweder haben die emittierten neutralen Atome einen hohen Anteil an thermischen Teilchen, die von der Ionenoptik diskriminiert werden, oder es werden zusätzlich eine vermehrte Anzahl an Sekundärionen und Cluster als Molekül bzw. Ion emittiert. Diese müssen dann vorwiegend ebenfalls eine Energie < 1 eV aufweisen und werden somit vom Nachweissystem nicht erfaßt, denn in den entsprechenden SNMS-Spektren betrug bei allen Verbindungen die Zählrate aller nicht-atomaren Signale höchstens 2 % der atomaren Zählraten (Kap.4.2.1.3.). Um die tatsächliche Ursache für das Abweichen von $G_{T,korr}$ -Faktoren einiger Elemente aus einzelnen Verbindungen zu klären, müßten alle emittierten Teilchen und deren Energieverteilung registriert werden.

Der Vergleich der Erosionsraten von 11 Verbindungen, die zum einen mit der Pulvermethode und zum andern mit \bar{G} und den mittleren Elementvolumen bestimmt wurden, zeigt trotz der oben beschriebenen vereinzelt Abweichung der $G_{T,korr}$ -Faktoren eine gute Übereinstimmung (Tab.13, S.60). Ebenfalls eine gute Übereinstimmung zeigte der Vergleich der mit den verschiedenen Methoden ermittelten Schichtdicken von vier verschiedenen beschichteten Pigmen-

ten mit den Herstellerangaben (Tab.14, S.62). Damit bestätigte sich die Richtigkeit dieser Skalierungsmethode.

Die Unsicherheit der internen Tiefskalierung mit $\dot{z}_v(t)$ ergibt sich aus der mittleren Variation der $G_{T, \text{kor}}$ -Faktoren (45 %), einschließlich der Fehler von α (40 %), sowie der mittleren Variation der Zerstäubungsvolumina (40 %) und beträgt damit ca. 60 %.

6.1.5.3. Sputterausbeute und Oberflächenbindungsenergie

Die Bestimmung von Sputterausbeuten und Erosionsraten ist relativ aufwendig und in manchen Fällen experimentell kaum möglich, z.B. wenn hygroskopische Substanzen eine exakte Wägung nicht zulassen, oder sich die Stöchiometrie von Verbindungen im Vakuum durch Verlust von Kristallwasser verändert. Es wurde deshalb versucht ein Modell zur Systematisierung der Sputterausbeuten zu finden, das die Berechnung der Sputterausbeuten aus einfachen Substanzeigenschaften erlaubt.

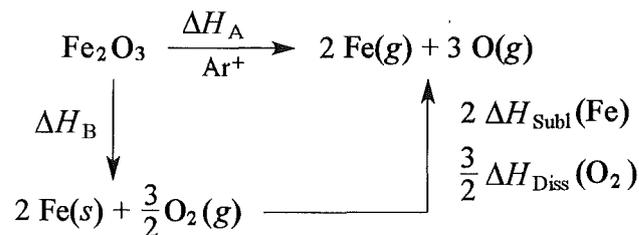
Die Sputtertheorie von SIGMUND [21] sagt für Ionenbeschuß mit Primärenergien < 1 keV eine umgekehrte Proportionalität zwischen der Sputterausbeute und der Oberflächenbindungsenergie voraus (Kap.3.2.2., Gl.3, S.12). Für die Oberflächenbindungsenergie der hier untersuchten Salze sind weder experimentelle Werte vorhanden, noch ist ihre exakte Berechnung möglich. Deshalb wird hier ein Näherungsvorschlag von KELLY benutzt, der die Oberflächenbindungsenergie von Metallen und Oxiden als mittlere Atomisierungsenergie ΔH_A pro Atom abschätzt [50]. Damit ergibt sich aus Gl. 3 :

$$Y \sim \gamma \cdot a \cdot \frac{1}{\Delta H_A} \quad (39)$$

γ : Energietransferfaktor (Gl.4, S.4)

a : Rückstreukorrekturfaktor (Abb.4, S.13)

Am Beispiel von Fe_2O_3 sei die Berechnung von ΔH_A aufgezeigt, der folgender Kreisprozess zugrunde gelegt wird :



$$U_{\text{OB}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) \sim \frac{1}{5} \cdot \Delta H_A = \frac{1}{5} \cdot (-\Delta H_B(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3/2 \cdot \Delta H_{\text{Diss}}(\text{O}_2) + 2 \cdot \Delta H_{\text{Subl}}(\text{Fe}))$$

ΔH_B : Bildungs-; ΔH_{Diss} : Dissoziations-; ΔH_{Subl} : Sublimationsenthalpie

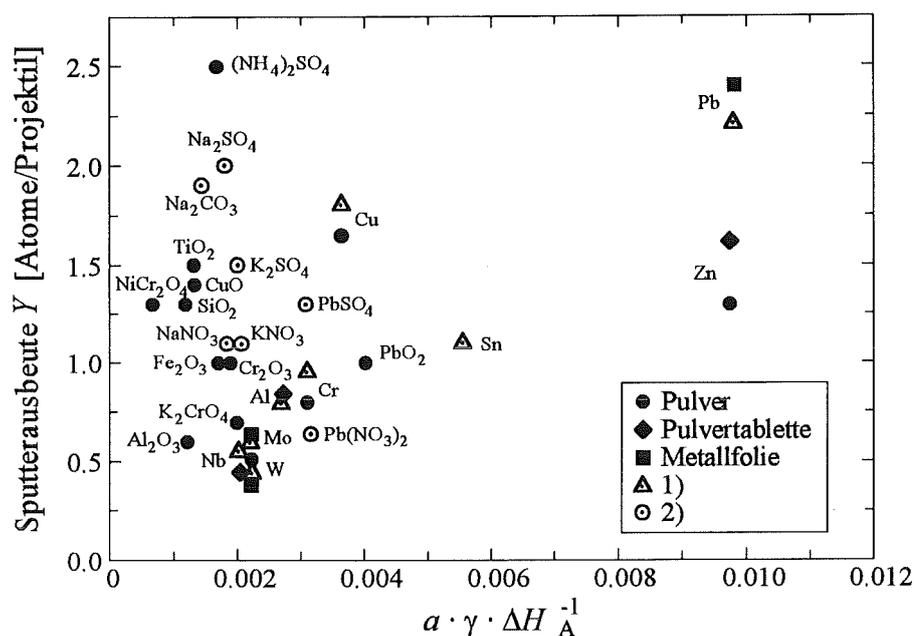


Abb. 26 : Vergleich von Sputterausbeute und mittlerer Atomisierungsenergie.
Näheres siehe Text. ¹⁾ [38], ²⁾ [11].

Nach Gl.4, S.4 wurde der Energietransferfaktor ermittelt, wobei die Masse M_2 als mittlere Masse der Verbindung berechnet wurde. Der Faktor a wurde Abb.4, S.13 [21] entnommen. In Abb. 26 sind gemäß Gl. 39 die Sputterausbeuten der Metalle (Tab. 10, S. 55),¹⁾ Salze und Oxide (Tab. 9, S. 54) gegen $\gamma \cdot a \cdot \Delta H_A^{-1}$ aufgetragen. Die eingesetzten Werte sind zudem in Tab.19 in Anhand C aufgelistet. Die thermodynamischen Daten entstammen alle [53] und gelten für den Standardzustand (298 K, 1 atm). Es wurden auch die Sputterausbeuten der Salze aus [11] in das Diagramm eingetragen. Für Metalle ist eine grobe lineare Korrelation entsprechend der Theorie festzustellen. Für Salze und Oxide ist die berechnete mittlere Atomisierungsenergie offenbar in der Regel zu groß, so daß der Term $\gamma \cdot a \cdot \Delta H_A^{-1}$ zu klein wird. Im Bereich der unmittelbaren Einflußzone des Ionenstrahls herrschen bei weitem keine dem Standardzustand entsprechenden Gleichgewichtsbedingungen. Vor allem ist die ursprüngliche Gitterstruktur stark gestört. Daher können sich in heteroatomaren Verbindungen während des Ionenbeschusses die Oberflächenatome in einem neuen Atomverband befinden und sind damit anderen Bindungskräften ausgesetzt, als angenommen [38]. Das alles führt zu einer Verringerung der Oberflächenbindung gegenüber einer unbeeinflussten Oberfläche, weshalb folglich die Sputterausbeuten mit diesem Modell in der Regel zu groß berechnet werden.

Ein anderes Maß für die Stabilität eines Festkörpers ist die Schmelztemperatur T_m . Weniger stabile Gitter sollten einen kleinen Schmelzpunkt und eine entsprechend hohe Sputterausbeute aufweisen. Abb. 27 zeigt, daß sich dieser Zusammenhang für Metalle und Verbindungen gleichermaßen bestätigt. Abweichungen ergeben sich bei Substanzen, die sich bei der angegebenen

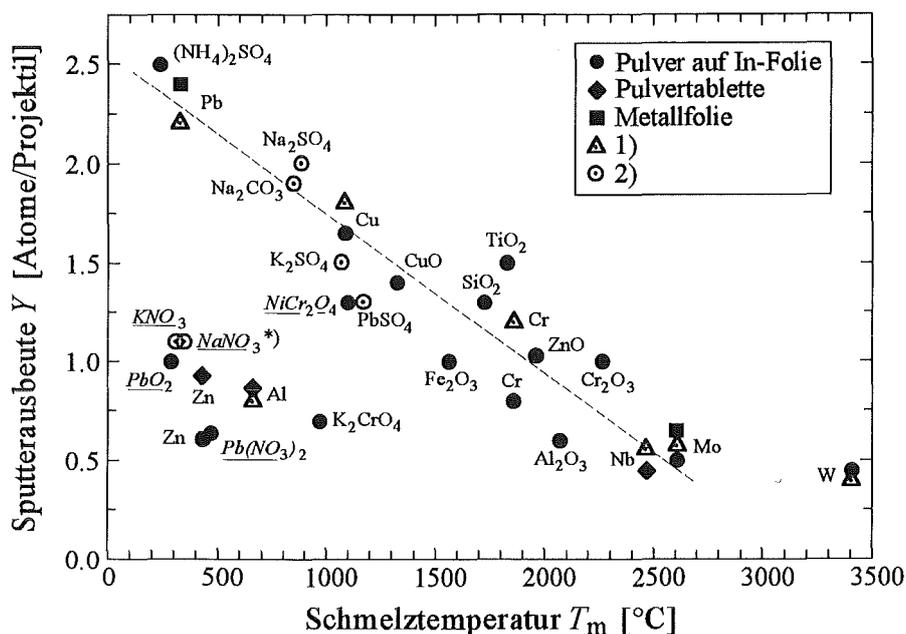


Abb. 27 : Zusammenhang zwischen Sputterausbeute und Schmelztemperatur. *Markiert* dargestellt sind Verbindungen, die sich zersetzen. Die eingezeichnete Gerade dient als Orientierung. Schmelztemperaturen aus [53]. *) Die Zersetzungstemperatur von NaNO_3 liegt nur 20°C über der Schmelztemperatur. ¹⁾ [38], ²⁾ [11].

Temperatur zersetzen, wie $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, PbO_2 , NaNO_3 und KNO_3 , sowie bei Al , Zn und K_2CrO_4 . D.h. für 19 von 22 untersuchten Verbindungen, die sich nicht zersetzen, ist die Korrelation zwischen Sputterausbeute und Schmelztemperatur gegeben. Dieser Zusammenhang ermöglicht die Abschätzung von Sputterausbeuten und Erosionsraten aus Kenntnis der gut zugänglichen Schmelztemperaturen.

6.1.5.4. Sputtergleichgewicht

Nach Gl. 2, S.12 kann die partielle Sputterausbeute $Y(X)$ jeder Komponente einer Probe mit der Konzentration dieser Komponente nur im Sputtergleichgewicht in Beziehung gebracht werden, denn nur dann können mit Gl.9, S.18 aus Elementintensitäten relative Detektionsfaktoren berechnet werden. Das Einstellen eines Sputtergleichgewichts zeigt sich im SNMS-Zeitprofil bei einer homogenen Probe durch Erreichen konstanter Intensitäten. Bei Reinsubstanzen war dies nach ca. 10–30 s der Fall (z.B. K_2CrO_4 , Abb.20, S.52). Unter Annahme einer mittleren Erosionsrate von $0,4 \text{ nm/s}$ ist also die Konzentrationsbestimmung mit relativen Detektionsfaktoren ab einer Erosionstiefe von 4–15 nm sinnvoll.

Komplex zusammengesetzte Umweltproben können zwar makroskopisch homogen aufgebaut sein, bestehen aber in der Regel mikroskopisch aus vielen Kristalliten mit jeweils unterschied-

licher Zusammensetzung. Durch das Zerstäuben der Oberfläche kann sich daher zu jeder Zeit die atomare Nachbarschaft verändern, was dazu führen könnte, daß sich nie ein Sputtergleichgewicht einstellt und damit die Konzentrationsbestimmung verfälscht wird. Dagegen sprechen zwei Ergebnisse. Abb. 14, S. 42 zeigt zum einen, daß auch bei einer komplex zusammengesetzten Umweltprobe (Flugstaub einer Müllverbrennungsanlage) die SNMS-Signale nach ca. 30 s konstante Werte erreicht haben, d.h. in einer Tiefe von ca. 12 nm. Zum andern hat die Messung von drei komplexen Umweltstandardproben gezeigt, daß die Konzentrationsbestimmung mit relativen Detektionsfaktoren D_{AM} , die mit Reinsubstanzen ermittelt wurden, korrekte Werte liefert. Die Abweichungen von gemessenen und zertifizierten Konzentrationen lagen im Mittel unter 35 %. Da die Elemente in diesen Standardproben in der Regel in verschiedene Verbindungen vorliegen, beinhalten die Abweichungen noch den Matrixeffekt der Konzentrationsbestimmung. Dieser wurde mit jeweil 9 Pb- und Cr-Verbindungen zu 34 % bestimmt. D.h. der Einfluß der Heterogenität einer Probe ist, wenn vorhanden, wesentlich kleiner als der Matrixeffekt der Konzentrationsbestimmung und kann daher vernachlässigt werden.

6.2. SIMS

6.2.1. Allgemeines

Die Wirkung von Elementen in Umweltproben werden durch die vorhandenen Verbindungen bestimmt, weshalb der Verbindungscharakterisierung in Außenluftaerosolpartikeln eine große Bedeutung zukommt. Die Analyse der Sekundärneutralteilchen mit SNMS eignet sich hierzu nicht, da neben den Elementsignalen kaum Clusterteilchen zu finden sind. Dagegen zeichnen sich die Massenspektren der negativen und positiven Ionen (*n*SIMS bzw. *p*SIMS) durch eine große Signalvielfalt aus, da eine große Zahl an Aggregaten verschiedener Atome und Molekülfragmente auftreten (z.B. $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$, Abb.28). Die Clusterionen können nur aus Teilchen entstehen, die wenige Atomlagen voneinander entfernt sind [31], vorausgesetzt Redeposition und andere Transportprozesse über makroskopische Distanzen sind vernachlässigbar. Dann repräsentieren die Cluster ihre unmittelbare chemische Umgebung im Festkörper und können zur Verbindungscharakterisierung herangezogen werden. Hierbei zeigten sich zwei Möglichkeiten:

- I. Zum einen können Verbindungen direkt anhand eines Fragments identifiziert werden, das die Zusammensetzung der jeweiligen Verbindung komplett wiedergibt. Diese Molekülclus-

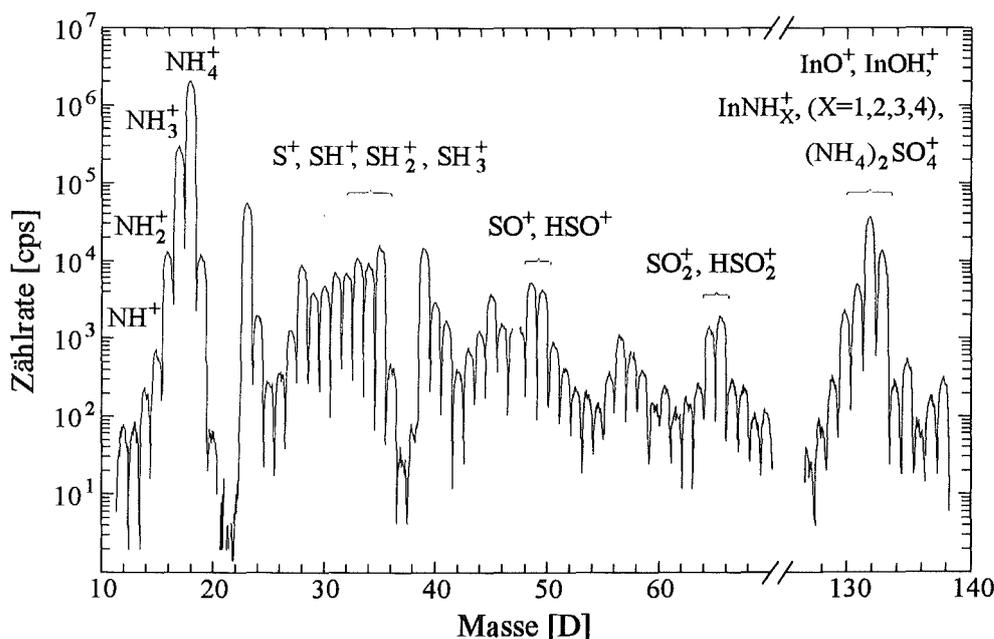


Abb. 28 : *p*SIMS-Spektrum von Ammoniumsulfat auf Indiumfolie.
(Beschuss Ar^+ , 5 keV, 0.1 mA/cm^2 , 30°)

ter treten bevorzugt bei Beschuß mit sehr kleinen Primärstromdichten auf ($< 10 \text{ nA/cm}^2$), da hierbei das Oberflächengefüge relativ wenig gestört wird [58]. Unter diesen Bedingungen findet allerdings kaum Materialabtrag statt, und eine Tiefenanalyse ist nicht möglich.

II. Zur Tiefenanalyse muß unter dynamischen Bedingungen gemessen werden, d.h. mit großen Primärionenstromdichten ($> 1 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$). Dann ist die Bildungswahrscheinlichkeit der großen Molekülcluster sehr viel geringer, und es werden vermehrt Clusterionen mit zwei oder drei Atomen gebildet. Wie in [8], [9] und [12] an einzelnen Beispielen gezeigt wurde, ist es auch unter diesen Bedingungen möglich, aus mehreren kleinen Clusterionen auf die ursprüngliche Verbindung zu schließen.

Am Beispiel von Reinsubstanzen, die häufig Hauptbestandteile in Außenluftaerosolpartikeln sind [44], sowie an verschiedenen Bleisalzen soll im einzelnen untersucht werden, welche Clusterionen in SIMS unter dynamischen Beschußbedingungen zu finden sind, und in wieweit mit ihnen die Verbindungen identifiziert werden können. Die Primärenergie der Ar^+ -Ionen betrug 5 keV und die Primärionenstromdichte 0.1 mA/cm^2 . Die Ionen trafen mit einem Winkel von 30° gegen die Oberflächennormale auf die Probe (Kap.4.2.3.).

Neben den Signalen der Probenkomponenten treten in SIMS-Spektren noch probenfremde Signale von der Trägerfolie (In^+ , InO^+ , In_2^+ , bzw. InO^- , InO_2^-), von Maske und Blende (Ta^+ , TaO^+ , Nb^+ , NbO^+ , bzw. TaO_2^- , NbO_2^-) und von allgemeinen Verunreinigungen (Na^+ , K^+ , O^+ , C^+ , bzw. O^- , O_2^- , C_2^- , F^-) auf. Bei Anwesenheit von wasserstoffhaltigen Substanzen (z.B. Kristallwasser) sind auch einfach protonierte Signale zu finden (z.B. OH^+ , InOH^+). Sie wurden bei der Auswertung berücksichtigt.

6.2.2. Verbindungsanalyse

Als Substanzen, die Hauptbestandteile in Außenluftaerosolen sein können, wurden die SIMS-Spektren von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 , NaCl und SiO_2 aufgenommen. Da Blei ein häufiges und toxikologisch wichtiges Schwermetall in der Umwelt ist [3], wurden als Beispiel für die Charakterisierung von Schwermetallverbindungen zusätzlich die SIMS-Spektren von 10 Pb-Salzen verglichen.

In Abb.29 sind die Probensignale der positiven bzw. negativen Ionen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl , Na_2SO_4 und SiO_2 aufgeführt. Sie sind relativ zur Intensität des intensivsten Probensignals wiedergegeben ($2-3 \cdot 10^6 \text{ cps}$), welche immer von Elementen stammten. Die Signale einer Verbindung sind nach fallender Masse geordnet und wurden nur berücksichtigt, wenn ihre Intensität größer als 1 ‰ des größten Probensignals betrug.

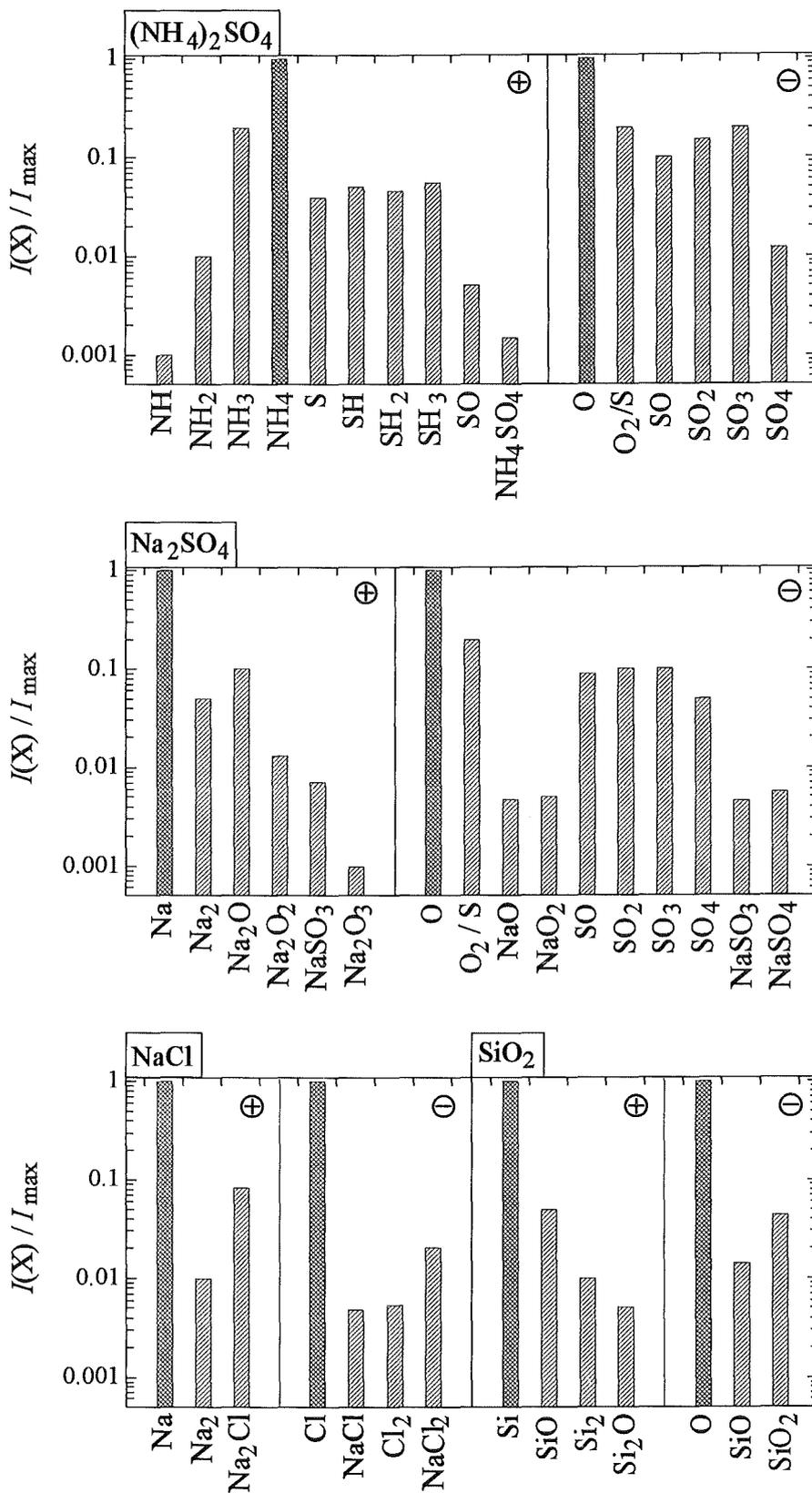


Abb. 29 : relative Intensitäten der Probensignale in SIMS-Spektren von Reinsubstanzen.

⊕ -pSIMS, ⊖ -nSIMS, ■ : I_{\max} größtes Probensignal.

Die Signale einer Verbindung sind nach steigender Masse geordnet.

Aufgeführt sind nur Signale mit Intensität $> I_{\max} / 10^3$.

(Beschuß Ar^+ , 5 keV, 0.1 mA/cm², 30°)

Abb.30a und b geben die intensivsten Signale der positiven und negativen heteroatomaren Clusterionen von 10 Bleisalzen wieder. Die Intensitäten wurden relativ zum entsprechenden Pb-Signal angegeben.

Im einzelnen zeigen die SIMS-Spektren der untersuchten Verbindungen folgende charakteristischen Signale :

- *Ammoniumsulfat* $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Typisch für das Spektrum der positiven Ionen ist die Kaskade steigender Intensitäten $\text{NH}^+ < \text{NH}_2^+ < \text{NH}_3^+ < \text{NH}_4^+$, die Serie der SH_X^+ -Signale ($X = 1, 2, 3$) und das Dublett der Signale $\text{SO}_X^+ / \text{HSO}_X^+$ ($X = 1, 2, 3, 4$) mit fallender Intensität zu höherem Sauerstoffanteil. Bei Masse 132 zeigt sich zudem das Signalmuster des Molekülions $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^+$, mit dem die direkte Identifizierung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ möglich ist. Allerdings ist das Isotopenmuster überlagert durch die Signale $\text{InO}^+ / \text{InOH}^+ / \text{InNH}_X^+$ ($X = 1, 2, 3, 4$) und daher bei In als Trägermaterial nur eindeutig zu erkennen, wenn $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als Hauptbestandteil vorliegt. Im *n*SIMS-Spektrum erscheinen vor allem Fragmente des Sulfat-Ions in relativ hohen Intensitäten (SO_X^- , $X = 1, 2, 3, 4$).
- *Natriumsulfat* Na_2SO_4 . Das *p*SIMS-Spektrum ist charakterisiert durch die große Anzahl an Na_XO_Y^+ -Cluster mit $X, Y = 1, 2, 3$. Das scheint für Oxide und Oxianionen der Alkalielemente typisch zu sein und wurde auch in [9, 51] gefunden. Einziges positives Clusterion mit einer Intensität $> 1\%$ der Metallintensität, das auf die Verbindung von Na mit einem Schwefeloxianion hinweist ist NaSO_3^+ . Das *n*SIMS-Spektrum zeigt ein ähnliches Fragmentmuster des Sulfat-Ions wie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Daneben gibt es aber zusätzlich die Molekülcluster NaSO_3^- und NaSO_4^- .
- *Natriumchlorid* NaCl . Sowohl in *p*SIMS- wie *n*SIMS-Spektren läßt sich NaCl an Hand der Molekülcluster Na_2Cl^+ und NaCl^- bzw. NaCl_2^- identifizieren. Der Nachweis ist sehr empfindlich, da die Zählrate von Na_2Cl^+ ca. 10 % der Na^+ -Intensität erreicht.
- *Siliziumdioxid* SiO_2 . Intensive SiO^+ und SiO_2^- -Cluster lassen sicher auf ein Silikat als Si-Verbindung schließen (Intensität jeweils ca. 5 % von Si^+ bzw. O).

Bei Massen über 200 D, wie sie bei der Analyse von Pb-Salzen relevant sind, erschienen in SIMS-Spektren neben Pb-Clustern kaum andere Element- oder Clustersignale, so daß das Erkennen komplexer Isotopenmuster mit niedrigen Intensitäten nicht durch Signalüberlagerungen gestört wird. Damit ist das Auffinden von Molekülclustern auch in Substanzgemischen möglich. Mit Ausnahmen von den Oxiden ließen sich alle Pb-Salze mit Molekülcluster identifizieren. Im einzelnen ergab sich :

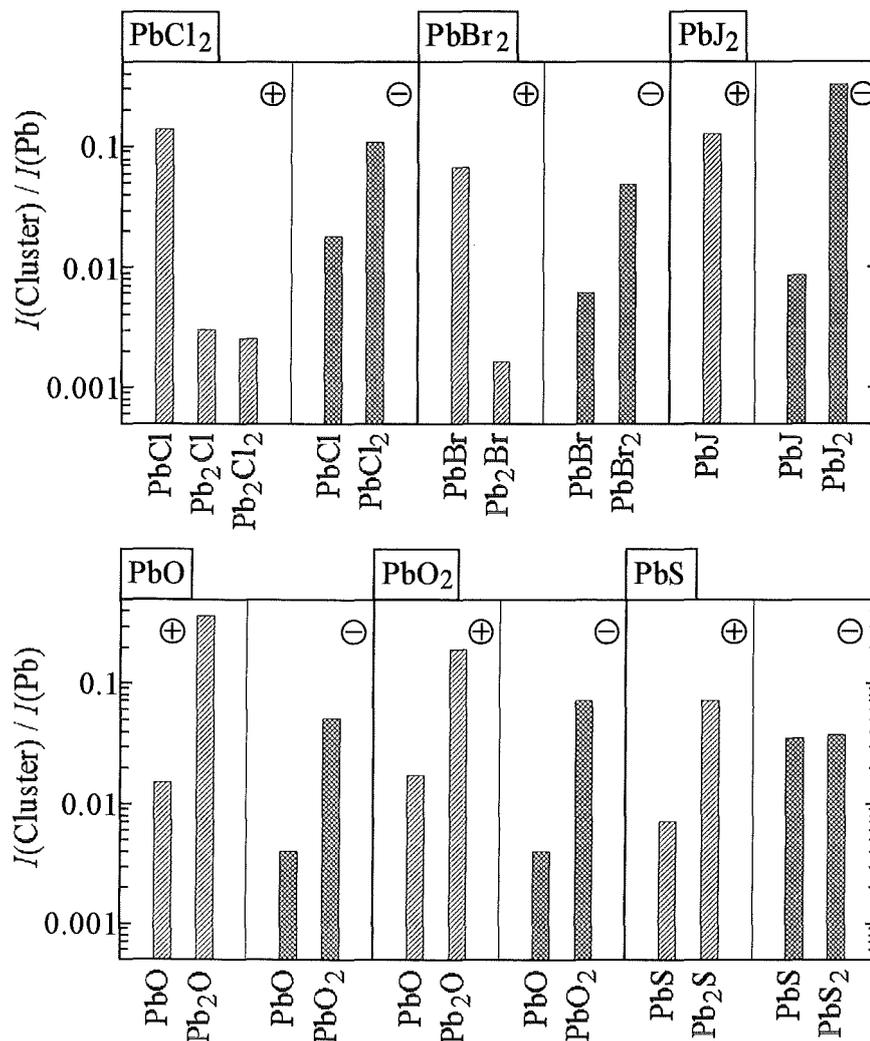


Abb. 30a : Intensitäten der Sekundärionen von PbCl₂, PbBr₂, PbJ₂, PbO, PbO₂ und PbS.

Die Intensitäten sind relativ zur Signalintensität von Pb⁺ bzw. Pb⁻ angegeben.

⊕-pSIMS, ⊖-nSIMS. Die Werte für die negativen Sekundärionen sind mit 10³ zu multiplizieren.

(Beschuss Ar⁺, 5 keV, 0.1 mA/cm², 30°)

- *Bleihalogenide* PbCl₂, PbBr₂, PbJ₂. Die pSIMS-Spektren zeigen vor allem PbX⁺-Cluster (X = Cl, Br, J) mit Intensitäten > 10 % der Intensität des Pb-Signals. In den nSIMS-Spektren sind daneben PbX₂⁻-Cluster zu finden. Über die Clusterionen PbX⁺ und PbX₂⁻ sind die Halogene des Pb sehr empfindlich zu identifizieren.
- *Bleisulfid*. PbS₂. Die Cluster Pb₂S⁺, PbS⁻ und PbS₂⁻ lassen auch hier eine Identifizierung zu. Diese Cluster wurden in den entsprechenden Spektren von PbSO₄ nicht gefunden.
- *Oxide und Salze mit Oxianionen* PbO, PbO₂, Pb(NO₃)₂, PbSO₄, PbCrO₄, PbCO₃. Die pSIMS-Spektren der Oxide und Oxianionen von Pb wiesen in allen Fällen vergleichbare relative Intensitäten der beiden einzigen Mischcluster PbO⁺ und Pb₂O⁺ auf, d.h es wurden

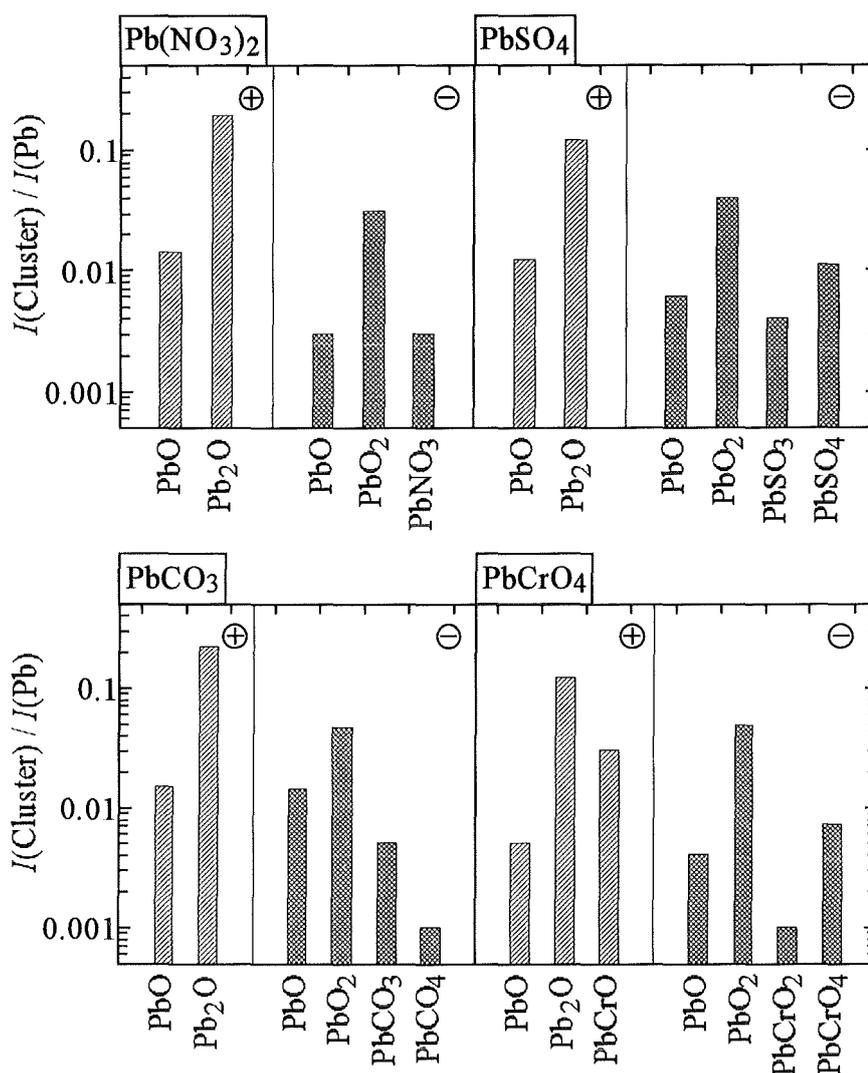


Abb. 30b : Intensitäten der Sekundärionen von PbSO₄, Pb(NO₃)₂, PbCrO₄ und PbCO₃.
 ⊕-pSIMS, ⊖-nSIMS. Die Werte für die negativen Sekundärionen sind mit 10³ zu multiplizieren.
 Die Intensitäten sind relativ zur Signalintensität von Pb⁺ bzw. Pb⁻ angegeben.
 (Beschuß Ar⁺, 5 keV, 0.1 mA/cm², 30°)

keine positiven Cluster unter Beteiligung der Zentralatome von Oxianionen gebildet. Ausnahme hiervon war PbCrO₄ mit einem PbCrO⁺-Ion.

Auch das Spektrum der negativen Ionen zeigte gleiche relative Intensitäten der PbO⁻ und PbO₂⁻-Cluster, so daß allein mit diesen Clustern keine Unterscheidung möglich war.

Allerdings wurden bei den Oxianionen zusätzlich negative Mischcluster unter Beteiligung des Zentralatoms gebildet :

PbNO ₃	PbSO ₄	PbCO ₃	PbCrO ₄
PbNO ₃ ⁻	PbSO ₃ ⁻ , PbSO ₄ ⁻	PbCO ₃ ⁻ , PbCO ₄ ⁻	PbCrO ₃ ⁻ , PbCrO ₄ ⁻

Mit diesen Clusterionen ist eine Identifizierung der entsprechenden Verbindung möglich. Dagegen ließen sich PbO und PbO₂ nicht an Hand der SIMS-Spektren unterscheiden.

Bei maximalen Intensitäten von $1 \cdot 10^5$ cps für das Pb⁺ in *p*SIMS-Spektren erreichen die charakteristischen Clusterionen der oben untersuchten Substanzen 1–10 % dieser Intensität und sind damit in Atomkonzentrationen von 0,01–0,1 % noch nachweisbar.

6.2.3. Mischungen von Salzen

Bei Mischungen von Verbindungen, wie sie in Umweltproben in der Regel vorliegen, stellt sich die Frage, inwieweit auch Cluster entstehen können, deren Atome von ursprünglich verschiedenen Verbindungen stammen. Diese intermolekularen Mischcluster täuschen eine andere Verbindung vor, als tatsächlich in der Probe vorhanden ist und stören somit die Verbindungscharakterisierung. Um die Bildungswahrscheinlichkeit intermolekularer Mischcluster abzuschätzen, wurden *p*SIMS-Spektren von Salzmischungen gemessen. Hierfür eigneten sich besonders Bleihalogenide, da diese eine besonders hohe Bildungswahrscheinlichkeit für ein Clusterionen zeigten (PbX⁺, X = Cl, Br, J). PbCl₂ zeigte dabei die höchste und PbBr₂ die niedrigste Bildungswahrscheinlichkeit des entsprechenden PbX⁺-Clusters (Abb.30a). Mit einer Mischung von PbBr₂ und einem Chlorid (hier KCl) wurde die relative Intensität des gebildeten intermolekularen Mischclusters PbCl⁺ bestimmt, der auf Grund der hohen Bildungswahrscheinlichkeit

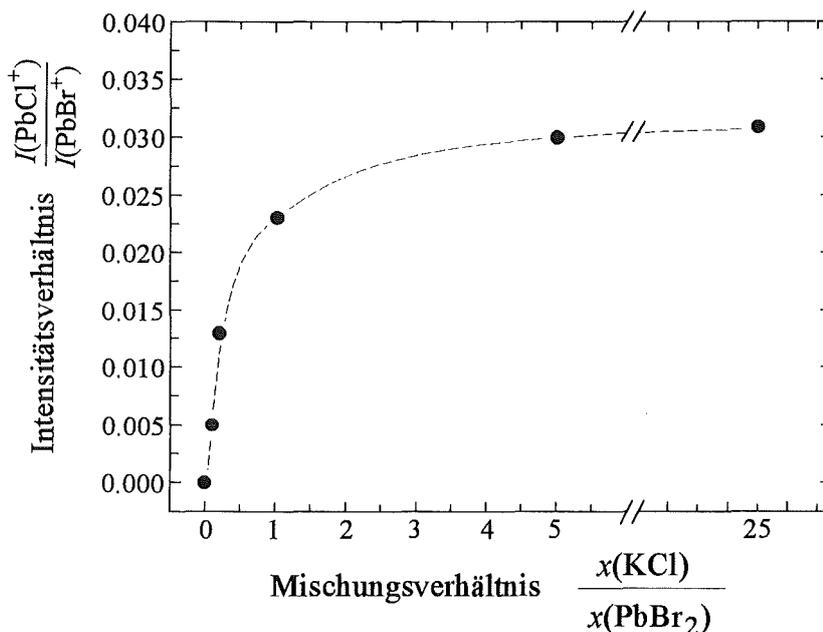


Abb. 31 : Intensitätsverhältnis von inter- zu intramolekularem Pb-Cluster für verschiedene molare Mischungsverhältnisse von KCl und PbBr₂. (Beschuß Ar⁺, 5 keV, 0.1 mA/cm², 30°)
Die eingezeichnete Linie dient der Orientierung.

von PbCl^+ ein Maß für den möglichen Anteil an störenden intermolekularen Mischclustern sein sollte.

In Abb. 31 ist das Intensitätsverhältnis des intermolekularen Clusters PbCl^+ und des intramolekularen Clusters PbBr^+ gegen das molare Mischungsverhältnis $\text{KCl} / \text{PbBr}_2$ aufgetragen. Bis zu einem ca. 3-fachen Überschuß an Cloridionen steigt die Intensität des intermolekularen Clusters PbCl^+ an. Bei größerem Überschuß strebt die Kurve einem Sättigungswert entgegen, d.h. die Bildung des störenden intermolekularen Clusters war dann von einer weiteren Zugabe des Cl^- unabhängig. Das Verhältnis von $\text{PbBr}^+ / \text{PbCl}^+$ bestimmt aus den Messungen der beiden reinen Salze PbBr_2 und PbCl_2 betrug ca. 0,5 (Abb.29). Das Verhältnis $\text{PbBr}^+ / \text{PbCl}^+$ bei der Mischung aus PbBr_2 und KCl war auch bei einem 15-fachen Überschuß an KCl kleiner 0,03. Somit ist der störende Einfluß auf die Verbindungserkennung durch die Bildung von intermolekularen Mischclustern sehr gering.

Es können prinzipiell zwei unterschiedliche Mechanismen der Bildung eines intramolekularen Mischclusters unterschieden werden. Zum einen kann zerstäubtes Material wieder zurück auf die Probenoberfläche redeponiert werden, so daß ursprünglich getrennt vorliegende Atome zu unmittelbaren Nachbarn werden und als Cluster emittiert werden können. Andererseits kann Clusterbildung immer dort geschehen, wo sich die Oberflächen beider Substanzen berühren, z.B. an den Korngrenzen. Das Erreichen eines Sättigungswertes für die Mischclusterbildung schon bei einem 3-fachen Überschuß an KCl deutet auf die Emission der Cluster vorwiegend von Korngrenzen hin. Bei diesem Überschuß scheinen alle PbBr_2 -Kristalle von KCl umgeben

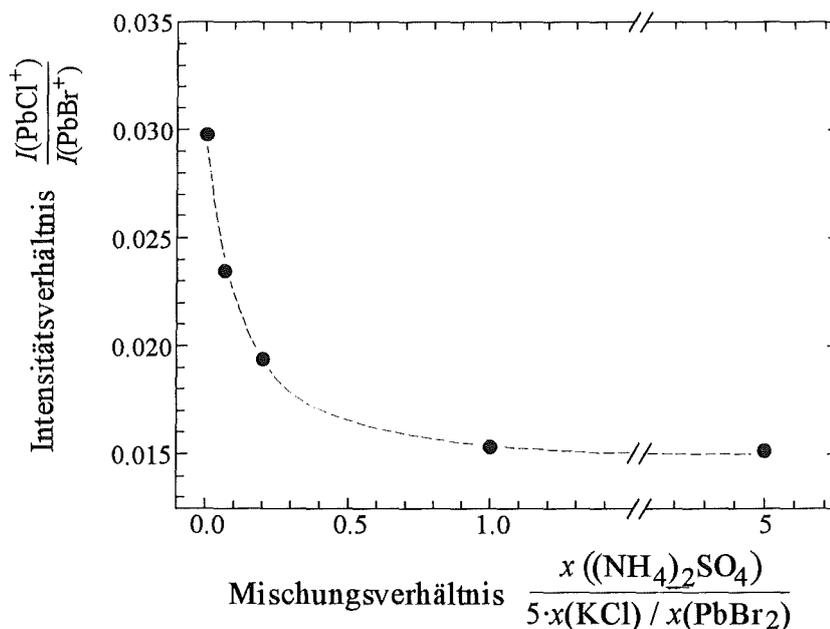


Abb. 32 : Intensitätsverhältnis von inter- zu intramolekularem Cluster für verschiedene Verdünnungen der Mischung von KCl und PbBr_2 (5 : 1) mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. (Beschuß Ar^+ , 5 keV, 0.1 mA/cm², 30°). Die eingezeichnete Linie dient der Orientierung.

zu sein, und durch eine weitere Zugabe wird keine neue Grenzfläche zwischen den beiden Substanzen mehr gebildet.

Unabhängig vom Bildungsmechanismus sollte durch Verdünnung der Probe mit einer dritten Substanz die Mischclusterbildung aus den beiden ursprünglichen Substanzen vermindert werden können. Denn zum einen sinkt die Redepositionsrate auf die ursprünglichen Substanzen und zum andern sinkt die Wahrscheinlichkeit, daß Kristalle der beiden ursprünglichen Substanzen direkt aneinander grenzen.

Um dies zu testen wurde eine Mischung von KCl und PbBr₂ (5 : 1) mit (NH₄)₂SO₄ verdünnt. Abb. 32 zeigt, daß die Intensität des störenden intermolekularen Clusters PbCl⁺ mit steigender Verdünnung relativ abnimmt. Eine Verdünnung von 1 / 1 halbiert in diesem Fall die relative Intensität der intermolekularen Mischcluster.

6.2.4. Erosionsraten von Mikropartikeln mit SIMS

Um bei SIMS-Zeitprofilen die Zeitachse in eine Tiefenskala umrechnen zu können, muß analog zu SNMS die Erosionsrate bekannt sein. Durch Messung des Zeitprofils positiver Ionen von Pigmentpartikeln wurde für den Beschuß mit separater Ionenquelle (5 keV Ar⁺, 0.1 mA/cm²) Erosionsrate und Tiefenauflösung bestimmt (Kap.3.2.5.). Abb. 33 zeigt das Zeitprofil des Iridin[®] 524, ein Pigment mit einer 60 nm Fe₂O₃-Schicht auf Glimmer. Aus der bekannten Schichtdicke des Fe₂O₃ und der Erosionszeit konnte die Erosionsrate zu 0,13 nm/s bestimmt

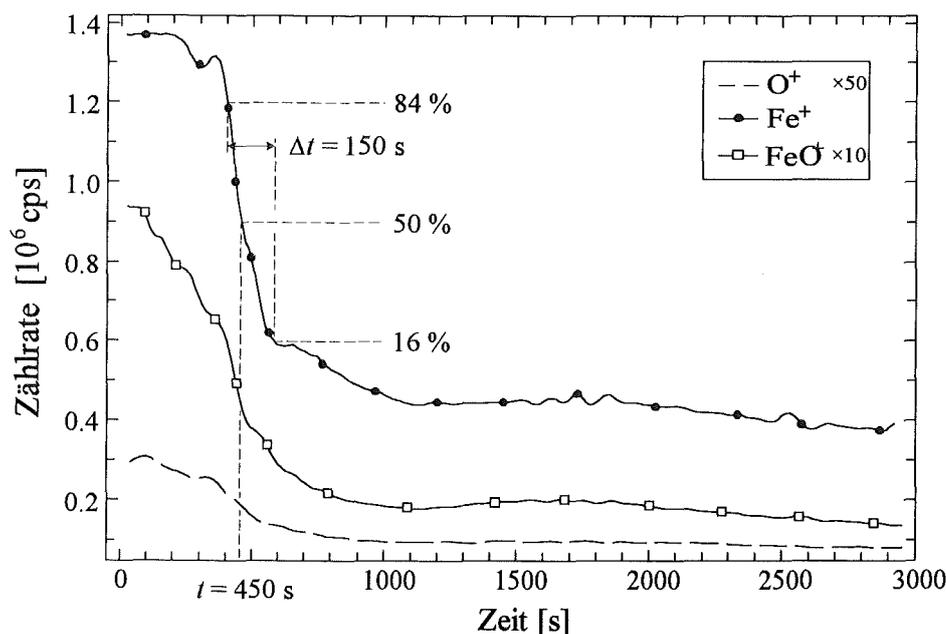


Abb. 33 : pSIMS-Zeitprofil der 60 nm Fe₂O₃-Beschichtung eines Pigmentpulvers mit Kern aus Glimmer. (Beschuß Ar⁺, 5 keV, 0.1 mA/cm², 30°)

werden. Aus dem Intensitätsabfall des Fe^+ an der Schichtgrenze von Fe_2O_3 zu Glimmer wurde eine Tiefenauflösung von 20 nm ermittelt. Wenn davon ausgegangen wird, daß auch bei Beschußenergien von 5 keV die Erosionsraten verschiedener Materialien sehr ähnlich sind, liegen die Erosionsraten damit um einen Faktor 2–5 unter den Erosionsraten, die im Plasma-SNMS-Betrieb ermittelt wurden. In dieser Arbeit wird als mittlere Erosionsrate in SIMS-Tiefenprofilen 0,15 nm/s angenommen.

Die Tiefenauflösung liegt ca. um einen Faktor 2 unter der von Plasma-SNMS. Der schräge Beschuß mit der separaten Ionenquelle (30° zur Oberflächennormalen) führt bei rauhen Proben zur Abschattung von Teilen der Oberfläche, wodurch die Morphologie der Probe stärker verändert wird als bei senkrechtem Beschuß mit den Plasma-Ionen bei SNMS-Betrieb. Die Tiefenauflösung nimmt daher mit fortwährendem Ionenbeschuß unter den hier angewendeten Bedingungen deutlich stärker ab, als bei senkrechtem Beschuß. Während bei Plasma-SNMS die Unterseite der Pigmentpartikel nach Zerstäuben des Glimmerkerns noch gut zu erkennen waren (Abb. 24, S. 61), so ist ein Anstieg der Intensität des Beschichtungsmaterials nach Zerstäuben des Glimmerkerns bei schrägem Beschuß im SIMS-Betriebs kaum noch wahrzunehmen (Fe, Abb. 33). Eine Interpretation von SIMS-Tiefenprofilen, aufgenommen mit den hier benutzten Parametern, ist daher nur im Bereich einiger weniger 100 nm sicher möglich.

6.2.5. Diskussion

Die Messungen von Standardsubstanzen haben gezeigt, daß selbst unter dem für eine Tiefenanalyse notwendigen Beschuß mit hohem Primärstrom, mit Hilfe von bi- und triatomaren Clusterionen eine Verbindungsanalyse möglich ist. Die intensivsten Signale wiesen immer die Elemente auf ($2-3 \cdot 10^6$ cps). Binäre Verbindungen zeigten intensive biatomare positive und negative Cluster unter Beteiligung beider Elemente (z.B. PbCl^+ bei PbCl_2). Damit sind diese Verbindungen empfindlich zu identifizieren. Die Clusterintensitäten lagen bei 1–10 % der höchsten Elementintensitäten, womit die Nachweisgrenze für die Clusterionen einige 100 ppm beträgt. Polyatomare Ionen wie, Ammonium und Sulfat, emittieren vor allem Fragmente von sich selbst, ohne Beteiligung des entsprechenden Gegenions (z.B. NH_x^- , $X=1-4$ und SO_x^+ , $X=1-4$ bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Die hohen Intensitäten dieser Fragmente lassen eine Identifikation der polyatomare Ionen ebenfalls mit einigen 100 ppm zu. Bei der Bildung eines Molekülclusters unter Beteiligung aller Elemente einer Verbindung, die polyatomare Ionen enthält, muß eine große Anzahl an Atomen gleichzeitig die Probenoberfläche verlassen können. Unter dynamischen Beschußbedingungen haben solche großen Molekülcluster daher eine geringe Bildungswahrscheinlichkeit. Die untersuchten Substanzen dieses Typs zeigten zwar alle ein Molekülcluster (z.B. NaSO_4^- bei Na_2SO_4), allerdings mit Intensitäten deutlich unter 1 % der jeweiligen Elementin-

tensitäten, weshalb sie nur identifiziert werden können, wenn sie als Hauptbestandteil vorliegen.

Mit den hier angewandten Analysenbedingungen lassen sich Sulfat und Sulfit nicht an Hand ihrer SIMS-Spektren unterscheiden, da durch den Ionenbeschuß die Verbindungen z.T. ineinander umgewandelt werden und sich deshalb dieselben Fragmentmuster ergeben [9]. Da in Umweltproben in der Regel nur Sulfat als stabilstes der Schwefeloxianionen gefunden wird [1, 4, 44], läßt das Vorhandensein der SO_x^- -Cluster ($X = 1, 2, 3, 4$) auf Sulfat schließen. Der Nachweis ist sehr empfindlich, da die Cluster-Intensitäten 10 % der O⁻-Intensität erreichten, die jeweils die größten Zählraten aufwiesen. In Verbindung mit der NH_x^+ -Signalgruppe bzw. den NaSO_3^- und NaSO_4^- -Clustern kann jeweils auf Ammoniumsulfat bzw. Natriumsulfat geschlossen werden.

In Umweltproben existieren unterschiedliche Silikatverbindungen mit sehr ähnlicher chemischer Struktur (Glimmer, Feldspäte, Tonminerale), die daher auf Basis weniger SIMS-Signale nicht unterscheidbar sind. Es muß weiteren detaillierteren Untersuchungen mit einer Vielzahl unterschiedlicher Substanzen dieses Typs überlassen bleiben, herauszufinden welche weiteren Clustersignale zusätzlich einbezogen werden müssen, um eine solche Unterscheidung zu ermöglichen.

Die Oxianionverbindungen des Bleis zeigten trotz der großen Variation des Sauerstoffanteil in den verschiedenen Verbindungen keine signifikanten Unterschiede in den Bildungswahrscheinlichkeiten der Pb_xO_y -Cluster. Die Verbindungen ließen sich also an Hand dieser Cluster nicht unterscheiden. In Abb. 34 wurden die relativen Intensitäten von negativen und positiven Pb_xO_y -Cluster ($X, Y = 1, 2$) der Bleioxide und Bleioxianionen gegen das stöchiometrische Verhältnis der entsprechenden Verbindung $\nu(\text{O}) / \nu(\text{Pb})$ aufgetragen. Wie in Kap. 3.2.4. ausführlich dargestellt ist, werden für die Entstehung von Clusterionen prinzipiell zwei Mechanismen diskutiert. Zum einen kann das Cluster direkt als Fragment der ursprünglichen Festkörperstruktur die Probe verlassen und zeigt damit die unmittelbare atomare Nachbarschaft an. Zum andern können einzeln emittierte Atome kurz über der Festkörperoberfläche zu Clusterteilchen kombinieren. Da in diesem Fall auch Atome kombinieren können, die weiter als eine Atomlage auseinanderliegen, müßte sich eine Korrelation zwischen dem stöchiometrischen Verhältnis der Atome und der Sputterausbeute, d.h. der Bildungswahrscheinlichkeit, der Cluster einstellen (Gl. 6, S. 15). Abb. 34 zeigt keine Korrelation zwischen Pb und O, was auf eine direkte Emission der Pb_xO_y -Cluster hindeutet. In allen Verbindungen ist das Pb-Atom von mindestens 4 (PbO) und maximal 12 (PbSO_4) O-Atomen umgeben [59, 60, 61]. Dieser hohe O-Überschuß in direkter Nachbarschaft macht die Direktemission von Pb_xO_y -Clustern durch eine Stoßkaskade möglich. In keinem der Festkörper liegt ein Pb und das Zentralatom des Oxianions direkt nebeneinander. Deshalb wurde auch kein derartiges Cluster gefunden (z.B. PbS bei PbSO_4). Erst unter Einbeziehen von einem im Gitter zwischen Pb und dem Zentralatom liegen-

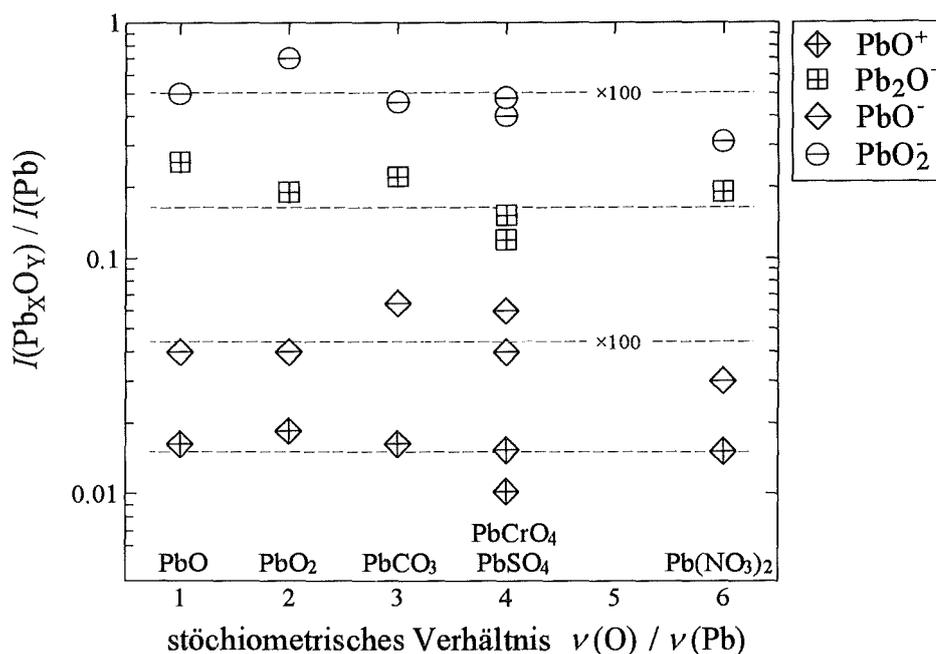
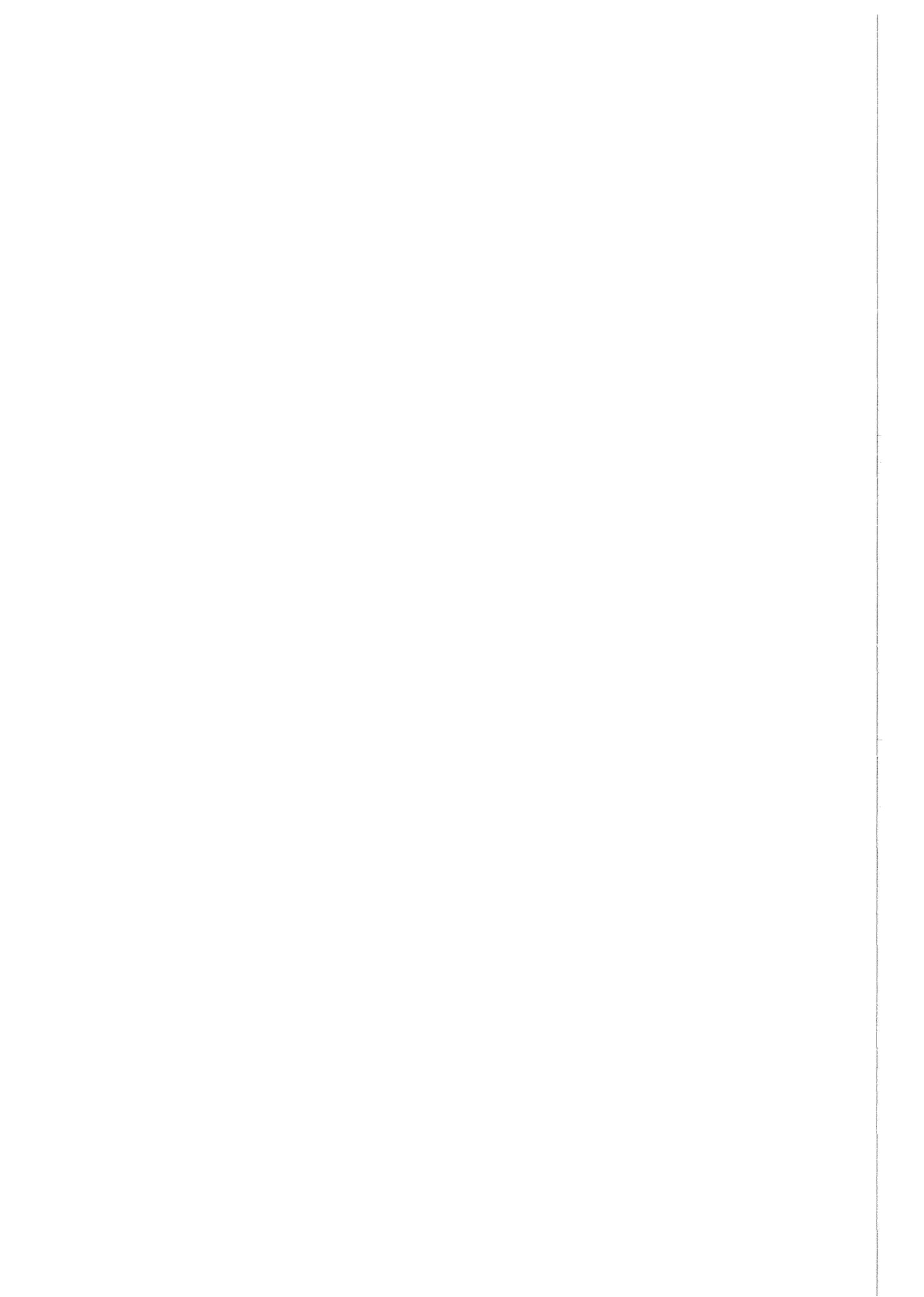


Abb. 34 : relative Intensität der Pb_xO_y -Cluster in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils in verschiedenen Pb-Verbindung.

dem O-Atom kann das Zentralatom mit einem Pb als $PbXO_Y$ ($X = N, S, C$; $Y = 1-4$) direkt emittieren. Durch die hohe Elektronegativität des Sauerstoffs und der Zentralatome ($EN > 2$) werden diese polyatomaren Cluster bevorzugt als negative Ionen emittiert. Ausnahme davon ist $PbCrO_4$, wo ein $PbCrO^+$ -Cluster existiert, da Cr die gleiche relativ niedrige Elektronegativität wie Pb besitzt ($EN = 1,6$).

Die Messung von Mischungen zweier Salze zeigte, daß die Bildungswahrscheinlichkeit von Clusterionen aus Komponenten beider Mischungspartner sehr gering ist. Selbst bei einem 25-fachen Überschuß eines der Salze war das Verhältnis des störenden intermolekularen zum erwünschten intramolekularen Mischcluster kleiner als 0,03. Dieser Störeinfluß ist damit vernachlässigbar, was die Verbindungscharakterisierung mit SIMS auch von heterogenen Gemischen, wie den Umweltproben, ermöglicht. Durch die Zugabe eines dritten Salzes, das mit den beiden anderen Salzen der Mischung keine Komponente gemeinsam hatte, konnte der Anteil des intermolekularen Clusters sogar noch gesenkt werden. Dadurch können eventuell auftretende intermolekulare Mischclustersignale erkannt und eine Fehlinterpretation vermieden werden.



7. Analyse von Außenluftaerosolpartikeln aus Karlsruhe

7.1. Einleitung

Die entwickelten analytischen Methoden wurden zur Untersuchung von Aerosolpartikeln aus drei Sammelaktionen angewandt. Die Partikel sind mit einem 5-stufigen Kaskadenimpaktor größenklassiert auf Indiumfolie abgeschieden worden (Kap.4.1.4.1.). Mit je einer Probe jeder Größenklasse wurde ein Rasterelektronenbild aufgenommen, aus dem die Größenverteilung der Partikel bestimmt wurde. Dabei wurde der mittlere Durchmesser d_{REM} als Mittelwert des größten und kleinsten Durchmessers jedes Partikels bestimmt. Mit jeweils einer weiteren Probe wurde ein SNMS-Spektrum, ein SNMS-Zeitprofil, ein *p*SIMS- bzw. ein *n*SIMS-Spektrum und ein *p*SIMS-Zeitprofil aufgenommen. Die Meßbedingungen der SNMS-Analysen wurden so gewählt, daß eine möglichst gute Tiefenauflösung erreicht wurde, was allerdings die Empfindlich-

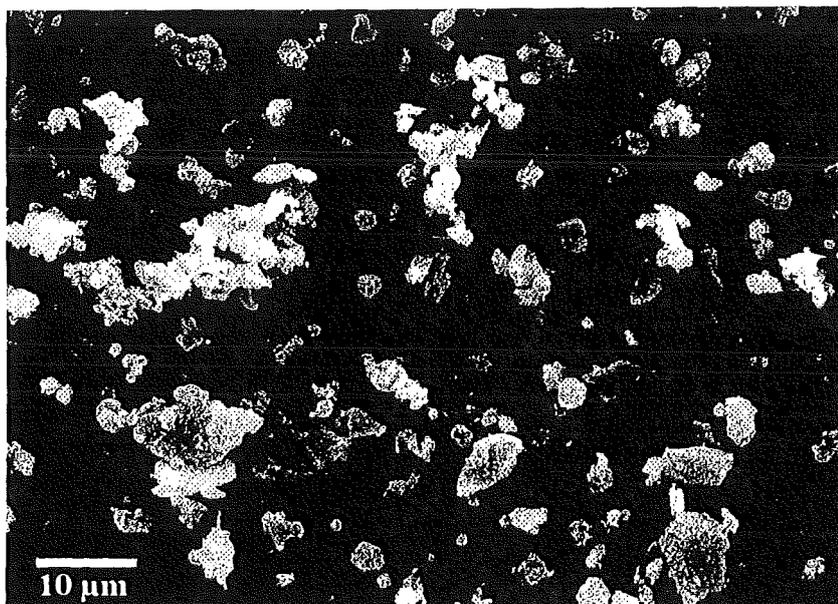


Abb.35 : Rasterelektronenaufnahme einer In-Folie mit Außenluftaerosolpartikeln. Impaktorstufe 4 der Sammelaktion vom 23.5.93 (Vergrößerung $\times 1000$).

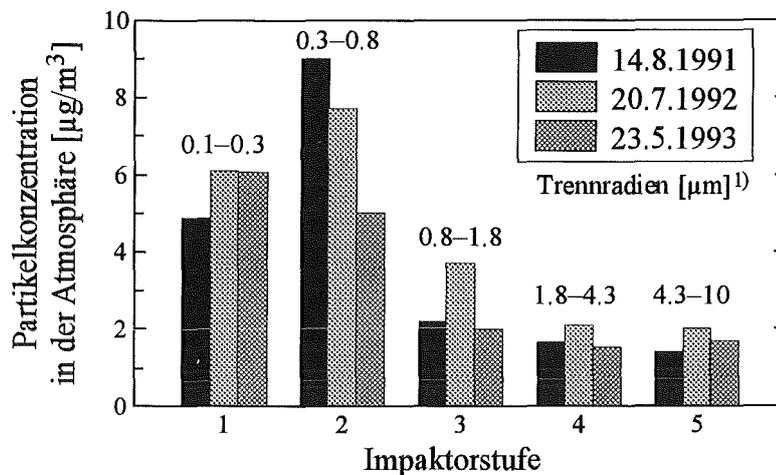


Abb.36 : Partikelkonzentration der Größenklassen von drei Sammelaktionen.

¹⁾ nominell laut Hersteller.

keit gegenüber empfindlichkeitsoptimierten Meßbedingungen um einen Faktor 6 geringer macht (Kap.5.1.3.2.). Schließlich wurde bei einer weiteren Probe jeder Größenklasse mit einem rasternden Feinstrahlbeschuß und einem Flugzeitmassenspektrometer eine SIMS-Analyse mit hoher lateraler Auflösung (Kap.4.3.) durchgeführt, um einzelne Partikel zu untersuchen.

Die Aerosolpartikel wurden einmal in der Innenstadt von Karlsruhe (Meßstation Vogesenbrücke des Landesamtes für Umweltschutz Baden-Württemberg) und zweimal auf dem Gelände des Kernforschungszentrums in Leopoldshafen gesammelt, 12 km nördlich von Karlsruhe. Die Sammelzeiten und Luftvolumen sind in Tab.15 aufgeführt.

Während der Sammelaktionen und mindestens zwei Tage davor war das Wetter jeweils von einem Hoch über Mitteleuropa bestimmt. Die Lufttemperatur lag am Tag über 20°C und der

Ort	Datum	Uhrzeit	Stufe	Zeit [min]	Volumen [m ³]
Karlsruhe Innenstadt (Hauptverkehrsstraße)	14.8.91	13-19	1-5	960	144
	15.8.91	7-17			
Kernforschungszentrum Leopoldshafen	20.7.92	11-20	1	900	135
	21.7.92	7-16	2-5	1080	162
Kernforschungszentrum Leopoldshafen	23.5.93	11-20	1-2	960	144
	24.5.93	7-20			
	25.5.93	7-17	3-5	2220	333
	26.5.93	8-13			

Tab.15 : Expositionszeiten und Luftvolumen der Sammelaktionen.

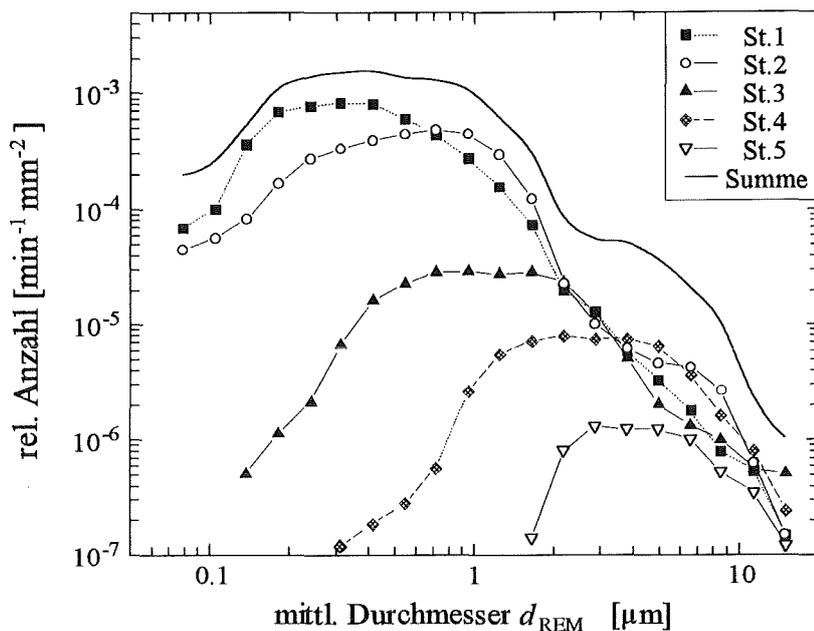


Abb.37 : Korngrößenverteilung der Aerosolpartikel vom 23.5.93 auf den 5 Impaktorstufen

Wind blies schwach aus südlicher Richtung. D.h. die in Leopoldshafen gesammelten Aerosolpartikel kamen aus der Richtung von Karlsruhe.

Abb.36 gibt die aus der Massenbelegung der Indiumfolien und dem gefilterten Luftvolumen berechnete Massenkonzentration an Partikeln jeder Größenklasse wieder. Die Belegung der Folien wurde durch Wägung vor und nach dem Sammeln bestimmt und betrug ca. 20–150 µg/cm². Die Gesamtstaubkonzentration der Luft betrug 15–25 µg/m³. Die meisten Partikel schieden sich auf den Impaktorstufen 1 und 2 ab. Damit die In-Folie dieser Stufen nicht überladen wurde, d.h. mehr als eine Monolage an Partikeln abgeschieden wurde, und gleichzeitig die Stufen 3–5 für die Analyse genügend Partikel aufwiesen, wurden bei den Sammelaktionen 1992 und 1993 die In-Folien der Stufen 3–5 länger exponiert (Tab.15).

Die Korngrößenverteilung der Partikel auf den Impaktorstufen wurde aus Aufnahmen mit ei-

	Stufe 1	Stufe 2	Stufe3	Stufe 4	Stufe 5
Median \bar{d}_{REM} [µm]	0,3	0,45	0,7	2,3	3,6
75 % Intervall *) [µm]	0,18–0,5	0,23–0,73	0,5–1,2	1,4–3,7	2,6–5,3
Flächenbedeckung	33 %	31 %	16 %	23 %	4,5 %
Dichte $\bar{\rho}$ [g/cm ³]	0,7	0,4	0,3	0,3	0,4

Tab.16 : Korngrößen \bar{d}_{REM} der Partikel gesammelt im Kernforschungszentrum am 23.5.93

*) Dieses Intervall bezeichnet den Größenbereich, der 75 % aller Partikel einschließt.

nem Rasterelektronenmikroskop (REM) ermittelt. Abb.35 gibt als Beispiel eine Aufnahme der Partikel aus Stufe 4 vom 23.5.93 wieder. Die Partikel bedecken einen Flächenanteil von 23 %. Zu erkennen ist eine große Streuung im Durchmesser der abgebildeten Teilchen. Dies zeigen auch die Verteilungsfunktionen der Teilchendurchmesser d_{REM} in Abb.37 für die Sammlung vom 23.5.93, bestimmt aus jeweils drei REM-Aufnahmen. Die Funktionen ähneln logarithmischen Normalverteilungen. Folglich trennt der Impaktor bei den einzelnen Stufen relativ scharf bei kleineren Partikeln, während vereinzelt sehr viel größere Partikel als das Mittel auf jeder Stufe vorhanden sind. Wie in Abb.35 zu erkennen ist, bestehen diese sehr viel größeren Partikel in der Regel aus Konglomeraten kleinerer Partikel. Sie gelangen entweder auf die Impaktorstufe der kleineren Partikel, weil sie wegen ihrer stark von einer Kugel abweichenden Morphologie einen kleineren aerodynamischen Durchmesser innehaben als der äußere Durchmesser d_{REM} , oder weil sie eine im Verhältnis geringere Dichte aufweisen, was ebenfalls die Trennfunktion des Impaktors beeinflusst (Gl.22, S.26). Die mittlere Partikeldichte $\bar{\rho}$ jeder Größensfraktion wurde aus dem Gesamtvolumen und der Masse aller Partikel berechnet. Tab.16 gibt die mittlere Dichte, die Partikelgrößen und die Belegung auf den einzelnen Stufen der Sammlung vom 23.5.93 in Leopoldshafen wieder.

Die Summenkurve (Abb.37) zeigt einen bimodalen Verlauf mit einem Maximum bei $0,4 \mu\text{m}$ und einem bei $5 \mu\text{m}$. Dieser für ein Außenluftaerosol typische Verlauf (Kap.2) zeigt, daß $> 80 \%$ aller Partikel einen Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ aufweisen, damit lungengängig sind, und vom Körper resorbiert werden können [3].

7.2. Elementanalyse mit SNMS

Von jeweils einer Probe jeder Stufe wurde ein SNMS-Spektrum aufgenommen. Die Analysenzeit betrug jeweils 2500 s, was bei einem mittleren Tiefenvorschub von $0,4 \text{ nm/s}$ (Kap.5.1.5.1.) einer Erosionstiefe von ca. $1 \mu\text{m}$ entspricht. Folglich sollten die kleinen Partikel komplett und die großen Partikel zumindest zur Hälfte ihres Volumens zerstäubt und damit die integrale Zusammensetzung erfaßt worden sein. Die Intensitäten $I(X)$ aller gefundenen Elemente X wurden mit relativen Detektionsfaktoren $D_{\text{AM}}(X)$ (Tab.17, Anhang A) in Atomkonzentrationen $x(X)$ umgerechnet und in Abb.38 dargestellt :

$$x(X) = \frac{I(X)/D_{\text{AM}}(X)}{\sum_X I(X)/D_{\text{AM}}(X)} \cdot 100\% \quad (40)$$

Da Massen $< 3 \text{ D}$ nicht erfaßt werden konnten, wurde Wasserstoff bei der Berechnung nicht berücksichtigt. Die ermittelten Konzentrationen sind sowohl lateral als auch über die Partikel-

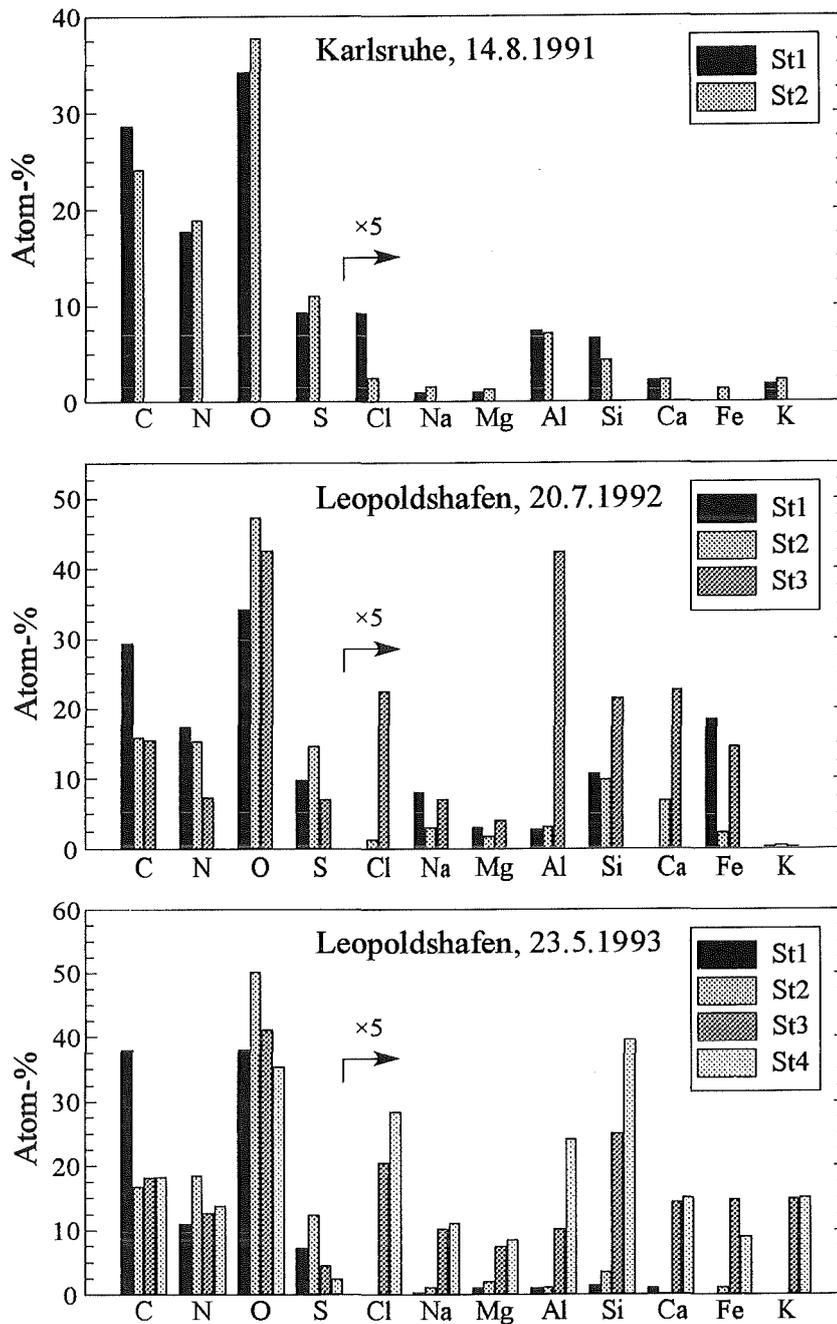


Abb.38 : Atomkonzentrationen der Aerosolpartikel von drei Sammelaktionen. Die nicht dargestellten Impaktorstufen waren für eine Analyse zu wenig mit Partikeln belegt.

volumina gemittelte Konzentrationen und entsprechen damit einer Volumenanalyse. Bei der Sammlung von 1991 waren die Stufen 3–5, bei der Sammlung 1992 die Stufen 4–5 und bei der Sammlung von 1993 die Stufe 5 so gering belegt, daß eine Auswertung der Intensitäten nicht sinnvoll war.

Die Hauptbestandteile aller Proben waren O, C, N und S. Daneben wurden als Bestandteile die Elemente Ca, K, Na, Mg, Al, Si, Fe und Cl gefunden. Andere Elemente konnten nicht festgestellt werden, d.h. sie liegen in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenzen, wie sie in

Tab.8, S.45 angegeben sind. Für Blei z.B. als häufigstes Schwermetall in der Umwelt [3] wurde eine Nachweisgrenze von 80 ppm ermittelt. Unter Annahme einer homogenen Verteilung des Pb in den Partikeln entspricht das einer Luftkonzentration von ca. 100 ng Pb/m^3 . Für die Sammlung vom 14.8.91 lag eine atomabsorptionsspektroskopische Analyse für Pb von derselben Meßstelle vor, die 80 ng Pb/m^3 angibt [61]. Auch in anderen Untersuchungen von Außenluftaerosolpartikeln in der Region Karlsruhe wurden für Pb nie höhere Werte gefunden [44].

Im einzelnen ergab sich :

- Die kleinsten Partikel aller Messungen ($d < 0,5 \mu\text{m}$) zeigten immer den größten C-Gehalt. Aus dem Intensitätsverhältnis von $I(\text{CH})/I(\text{C})$ kann auf den relativen Gehalt an organisch gebundenen Wasserstoff geschlossen werden [12]. Das Verhältnis kann Werte von 0,1 (polyaromatische Verbindungen) bis 0,25 (aliphatische Verbindungen) annehmen. Werte $< 0,1$ deuten auf anorganischen Kohlenstoff, z.B. Carbonate [12]. In allen Fällen lag das gemessene Verhältnis $I(\text{CH})/I(\text{C})$ deutlich über 0,1, was auf überwiegend organischen Ursprung des gefundenen C hindeutet.
- Die Partikel mit Durchmessern von $0,23\text{--}0,73 \mu\text{m}$ wiesen immer die größte Konzentration an S auf. Das Konzentrationsverhältnis $x(\text{O})/x(\text{S})$ lag in den Stufen 1 und 2 bei ca. 4 (Abb.39). Dieses Verhältnis deutet auf Sulfat als Hauptbestandteil hin. Bei den Partikeln der Stufen 3 bzw. 4 ($d > 1 \mu\text{m}$) stieg das Verhältnis $x(\text{O})/x(\text{S})$ auf 6–13, d.h. neben Sulfat sind noch andere Sauerstoffverbindungen vorhanden (Abb.39). Einen ähnlichen Gang zeigte Stickstoff. Das Konzentrationsverhältnis $x(\text{N})/x(\text{S})$ lag in den Stufen 1–2 bei ca. 2 (Abb.39). Zusammen mit dem Verhältnis $x(\text{O})/x(\text{S}) = 4$ deutet das auf Ammoniumsulfat als Verbindung hin. Bei den Partikeln der Stufen 3 bzw. 4 stieg das Verhältnis $x(\text{N})/x(\text{S})$

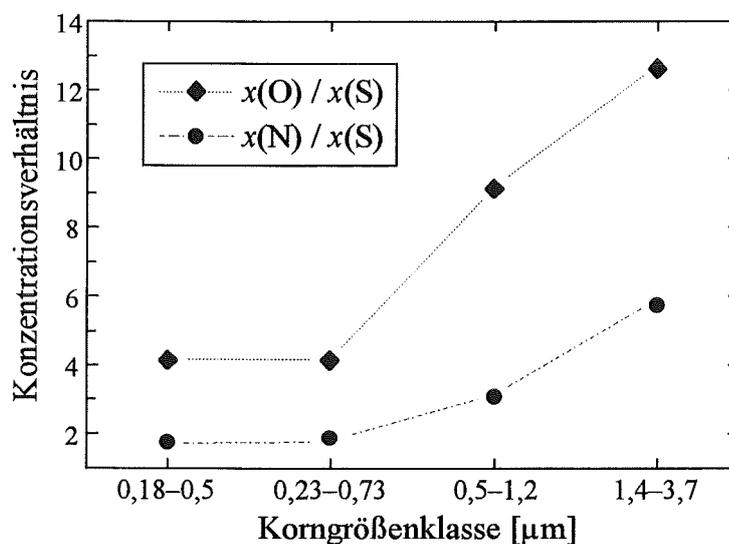


Abb.39 : Verhältnis von Sauerstoff zu Schwefel bzw. Stickstoff zu Schwefel in Außenluftaerosolpartikeln aus Leopoldshafen vom 23.5.93.

auf 3–6, d.h. neben Ammoniumsulfat sind noch andere Verbindungen des Stickstoffs vorhanden (Abb.39).

- In Partikeln mit Durchmesser $> 1 \mu\text{m}$ (Stufe 3–4) wurden außer C, N, S und O vorwiegend die Elemente Al und Si neben kleinen Mengen von Na, Mg, Ca, K, Fe und Cl gefunden. Diese Elemente sind typisch für Material geologischen Ursprungs und stehen für die Einordnung der Partikel als Bodestaub. Eine andere Quelle für Na, Mg und K könnten Meersalzaerosole sein (Kap.2). In Meersalz ist das Atomverhältnis $x(\text{Na}) : x(\text{Mg}) : x(\text{K}) = 1 : 0,12 : 0,02$ [53]. Hier wurde aber immer ein Verhältnis $x(\text{Na}) : x(\text{Mg}) : x(\text{K}) \approx 1 : 1 : 1$ gefunden, weshalb für diese Elemente Meersalzaerosole nicht die Hauptquelle sein können.
- Die in der Karlsruher Innenstadt am 14.8.91 gesammelten Aerosolpartikel hatten relativ weniger Partikel mit $d > 1 \mu\text{m}$, und die Partikel der Impaktorstufen 1–2 ($d = 0,18\text{--}0,5$ bzw. $0,23\text{--}0,73 \mu\text{m}$) wiesen vergleichbar hohe C-Konzentrationen auf. Wegen der stark verkehrsexponierten Lage dieser Probennahmestelle ist der Rußanteil offensichtlich höher als in Leopoldshafen.

Wegen der ähnlichen Zusammensetzung der Proben aller drei Sammelaktionen und einer ausreichenden Belegung auch der Impaktorstufen 3 und 4 werden hier nur die Ergebnisse der Sammelaktion aus Leopoldshafen vom 23.5.1993 diskutiert.

7.3. Tiefenprofile mit SNMS

Von je einer Probe der Stufen 1–4 wurden SNMS-Zeitprofile der Elemente $X = \text{O}, \text{S}, \text{N}, \text{C}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Al}$ und Si aufgenommen. Alle anderen Elemente zeigten zu geringe Intensitäten. Um das Zerstäuben der Partikel durch den Ionenbeschuss mit zu berücksichtigen, wurde die Berechnung der Atomkonzentration in SNMS-Tiefenprofilen gegenüber der Berechnung bei SNMS-Spektren (Gl.40) modifiziert. In dem Maße wie Partikel zerstäubt werden, vergrößert sich der Anteil an unbedeckter In-Folie und damit die In-Intensität. Bei der Berechnung der Atomkonzentrationen wurde deshalb neben allen Elementensignalen vom Partikelmaterial auch die In-Intensität mit eingerechnet. Um unterschiedliche Bedeckungen der Proben zu berücksichtigen, wurde mit der Anfangsbedeckung $\Theta_P(t=0)$ normiert :

$$x(t, X) = \frac{I(t, X)/D_{AM}(X)}{\sum_X I(t, X)/D_{AM}(X)} \cdot \frac{\Theta_P(t)}{\Theta_P(t=0)} \cdot 100\% \quad \text{mit } \Theta_P(t) = \left(1 - \frac{I^\circ(\text{In})}{I(t, \text{In})} \right) \quad (41)$$

$x(t, X)$ entspricht also einer Atomkonzentration bezogen auf die zu Beginn der Messung nur mit Partikel belegten Fläche. Der Endzustand ist immer 100 % In.

Die Intensitäten geben erst nach Einstellung des Sputtergleichgewichts die korrekten Konzentrationsverhältnisse in der Probe wieder (Kap.3.2.1.). Bei allen Standardsubstanzen war nach längstens 10–30 s das Sputtergleichgewicht eingestellt (Abb.14, S.42 und Abb.20, S.52), d.h. bei einer mittleren Erosionsrate von 0,4 nm/s in einer Erosionstiefe von ca. 10 nm. Intensitätsverläufe in der Initialphase < 10 nm sind nur im Vergleich mit Proben ähnlicher Zusammensetzung qualitativ interpretierbar.

Die Zerstäubungszeit wurde analog den Pigmentpartikeln (Kap.5.1.4.6.) über die interne Tiefenskalierung mit Gl.35, S.59 in Erosionstiefen umgerechnet. Der eingesetzte G -Faktor betrug $\bar{G} = 4,17 \cdot 10^{-16} \text{ (g/Mol)}^{1/2} \text{ s}$ und die benutzten Atom- bzw. Ionenradien sind in Tab.12, S.59 aufgelistet. Es wurden die Intensitäten aller gemessenen Elemente berücksichtigt (siehe oben).

Der Abfall der Intensitäten der Partikelbestandteile bzw. der Anstieg des Trägerfoliensignals läßt auf den mittleren Durchmesser der analysierten Partikel schließen. Es wird angenommen, daß nach Abnahme der Bedeckung auf 50 % des Anfangswertes die Partikel durch Zerstäubung im Mittel halbiert worden sind. In Abb.40 ist $\Theta_p(t)$ der Stufen 1 und 2 gegen die Erosionstiefe aufgetragen, die über die interne Tiefenskalierung berechnet wurde. Markiert sind die Erosionstiefen bei 50 % der Anfangswerte. Demnach haben die Partikel der Stufe 1 einen mittleren Durchmesser von $\bar{d}_{TP} = 0,11 \text{ }\mu\text{m}$ und die der Stufe 4 von $\bar{d}_{TP} = 0,44 \text{ }\mu\text{m}$. Diese Werte liegen ca. um einen Faktor 2,7 bzw. 5,2 unter den Medianwerten der äußeren Durchmesser \bar{d}_{REM} (Tab.16). Außenluftaerosolpartikel sind häufig porös, z.B. wenn sie aus Konglomeraten kleinerer Partikel aufgebaut sind. Poröse Partikel werden wegen der vielen "Materiallücken" schneller zerstäubt, als durch ihren äußeren Durchmesser zu erwarten wäre, weshalb der aus REM-Aufnahmen bestimmte Korndurchmesser \bar{d}_{REM} und der aus den Tiefenprofilen bestimmte Korndurchmesser \bar{d}_{TP} nicht zwangsläufig denselben Wert ergeben muß. Unter Annahme der Hauptbestandteile $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\rho = 1,8 \text{ g/cm}^3$), Kohlenstoff ($\rho = 1,8\text{--}2,1 \text{ g/cm}^3$) und SiO_2 ($\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$), hätten die Partikel bei kompaktem Aufbau, d.h. ohne "Materiallücken", eine mittlere Dicht von $\bar{\rho}_{\text{theoret.}} \approx 2 \text{ g/cm}^3$. Die tatsächlichen mittleren Dichten $\bar{\rho}$ (Tab.16) liegen für die Partikel der Stufe 1 ca. um einen Faktor 2,9 und für Stufe 4 ca. um einen Faktor 5 unter $\bar{\rho}_{\text{theoret.}}$. Das sind in etwa die gleichen Faktoren, um die auch die unterschiedlich bestimmten mittleren Korndurchmesser differieren. Es kann folglich entweder die Tiefe angegeben werden, die der Erosion in kompaktem Material entspricht, oder die Tiefe, korrigiert mit dem Verhältnis aus theoretischer zu tatsächlicher Dichte, die der Abnahme des äußeren Durchmessers entspricht. Im folgenden wird immer die Erosionsrate für kompaktes Material berechnet.

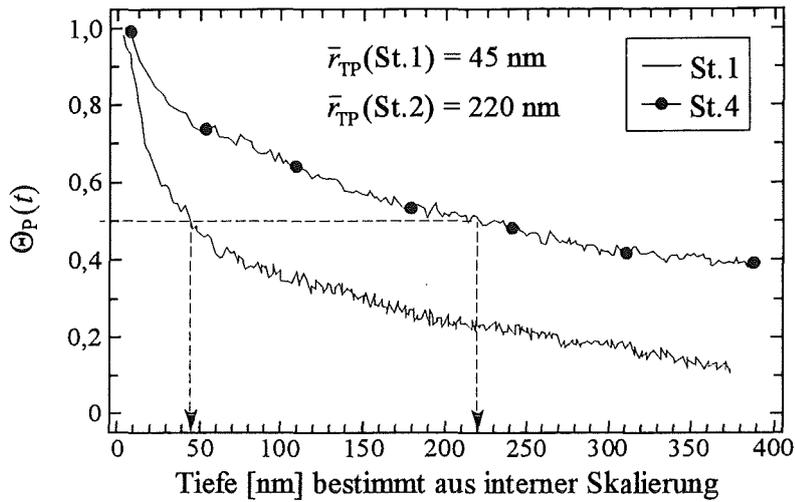


Abb.40 : Verlauf der Partikelbedeckung von Stufen 1 und 4 gegen die Erosionstiefe. Alle Markierungen dienen nur der Orientierung.

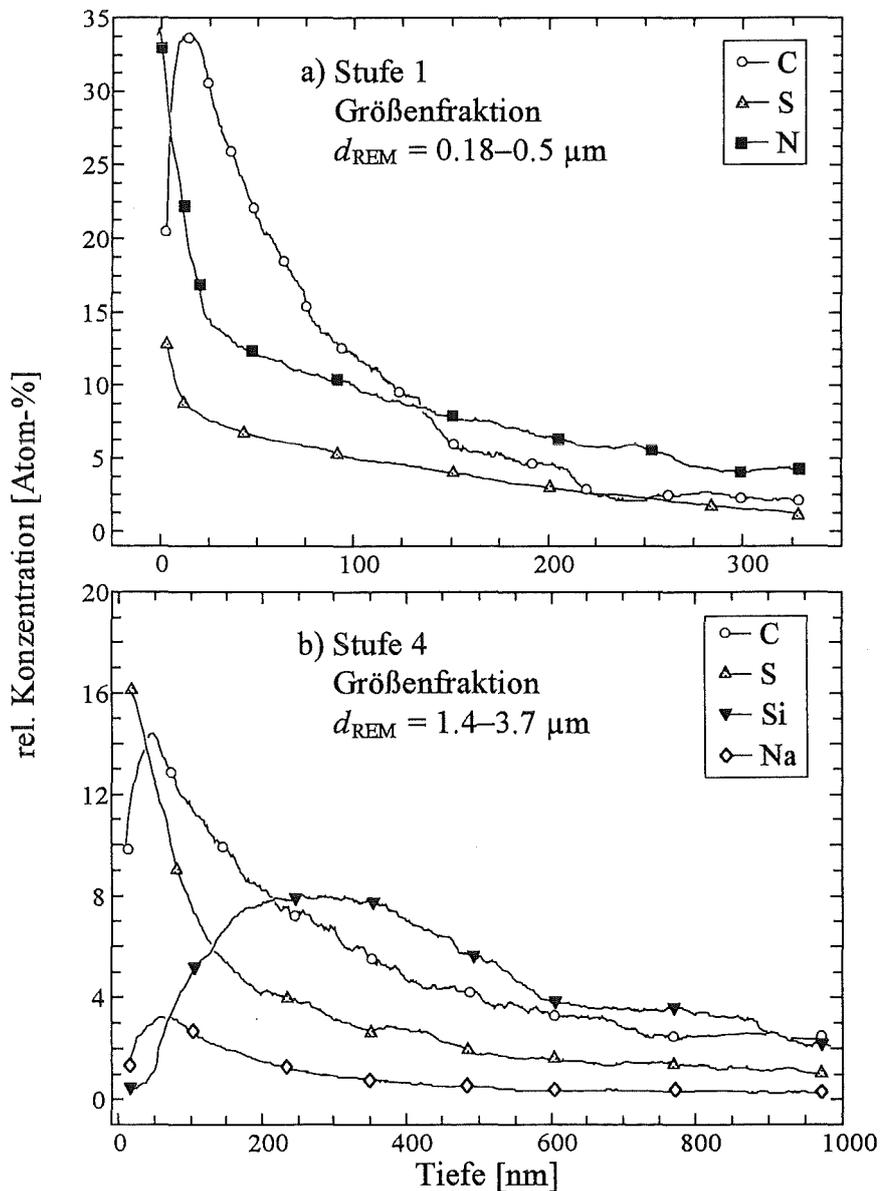


Abb.41 : SNMS-Tiefenprofile von Stufe 1 und 4 der Aerosolpartikel aus Leopoldshafen vom 23.5.93.

Ein schichtweiser Aufbau der Aerosolpartikel ist daran zu erkennen, daß einzelne Konzentrationen einen komplementären Verlauf zeigen, die Summe dieser Konzentrationen aber konstant bleibt. Liegen Partikel unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung nebeneinander vor, dann zeigen sich unterschiedliche, aber nicht komplementäre Konzentrationsverläufe.

Abb.41 zeigt das Tiefenprofil der Partikel mit den kleinsten ($d = 0,18-0,5 \mu\text{m}$) und größten ($d = 1,4-3,7 \mu\text{m}$) Durchmessern, wobei sich folgendes ergab :

- Die Intensitätsverhältnisse $I(\text{S})/I(\text{N})$ (Abb.41a), $I(\text{Si})/I(\text{Al})$, sowie $I(\text{Na})/I(\text{Mg})$ verliefen bei allen Größenklassen über die ganze Tiefe annähernd konstant. Der Übersichtlichkeit wegen wurden in Abb.41b nur die Verläufe von jeweils einem der beiden voneinander abhängigen Elemente eingezeichnet.
- Die Konzentrationsverläufe von N bzw. S und C der Partikel mit $d < 0,5 \mu\text{m}$ verlaufen komplementär. $x(\text{S})$ bzw. $x(\text{N})$ sinken erst stark ab und laufen dann flach gegen Null. $x(\text{C})$ zeigt erst ein Maximum und fällt dann stark ab. Folglich bestehen die Partikel im Mittel aus einem kohlenstoffhaltigen Kern und haben N- bzw. S-haltige Verbindungen im Oberflächenbereich angereichert. Diese äußere Schicht ist ca. 12 nm dick. Da der steile Abfall der N bzw. S-Kurven nicht ganz auf null geht, scheint es einen kleinen Anteil Partikel zu geben, die auch im Kern N bzw. S aufweisen. Der erste Meßpunkt in Abb.41b entspricht einer mittleren Konzentration über die ersten 2 nm Tiefe. Da $x(\text{C})$ an diesem Meßpunkt nur ca. 20 % aufweist und eine stark ansteigende Tendenz zeigt, kann davon ausgegangen werden, daß zu Beginn nahezu alle Partikel mit einer deckenden Schicht N- bzw. S-haltiger Verbindungen versehen waren.
- Auch bei den großen Partikeln fallen die Konzentrationsverläufe von N bzw. S im Anfangsbereich komplementär zu allen anderen Elementen, d.h. N und S ist an der Oberfläche angereichert. Die Dicke dieses Oberflächenbereichs ist ca. 50 nm. Das Kohlenstoffsignal ist anfangs niedrig, steigt dann an und sinkt nach einem Maximum monoton ab. Kohlenstoff ist in einer Tiefe von 50–200 nm das Hauptelement. In dieser Tiefenregion steigen Si bzw. Al langsam an, und ab einer Tiefe von ca. 200 nm sind sie die Hauptkomponenten. Da nur das C-Signal komplementär zum Anstieg von Si bzw. Al in ausreichender Intensität verläuft, müssen kohlenstoffhaltige Verbindungen im Mittel als 150 nm-Schicht auf Si- und Al-haltigen Partikeln vorliegen. Im Oberflächenbereich ist, wie bei den kleineren Partikeln, eine N- bzw. S-haltige Schicht vorzufinden mit einer Dicke von ca. 50 nm. Darüberhinaus sind in der Tiefenregion, in der Kohlenstoff hauptsächlich vorliegt (50–150 nm), auch Na und Mg angereichert.

7.4. Analyse der Sekundärionen

Zur Verbindungscharakterisierung der Haupt- und Nebenbestandteile der Aerosolpartikel wurden *p*SIMS- und *n*SIMS-Spektren aufgenommen. Abb.42 zeigt die *p*SIMS-Spektren der Partikel von Stufe 1 ($\bar{d}_{\text{REM}} = 0,3 \mu\text{m}$) und Stufe 4 ($\bar{d}_{\text{REM}} = 2,3 \mu\text{m}$). Die Meßzeiten betragen 2000 s bzw. 4000 s, was bei einer mittleren Erosionsrate von ca. 0,15 nm/s einer Analysentiefe von ca. 300 nm bzw. 600 nm entspricht. Damit wurden die kleinen Partikel im Mittel vollständig und die großen Partikel zumindest zur Hälfte zerstäubt. Folglich sollten alle in den Partikeln auftretenden Elemente und Verbindungen in den Spektren vertreten sein :

- Auffallend am Spektrum der kleinen Partikel ($\bar{d}_{\text{REM}} < 0,5 \mu\text{m}$) ist die Kaskade aufsteigender Intensitäten von Masse 16 bis 18, was typisch für Ammonium ist (Abb.28, S.70). Zusammen mit den Signalen S^+ , SH^+ , SH_2^+ (32, 33, 34 D), SO^+ , SO_2^+ (48, 64 D) und dem Molekülsignal $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^+$ (132 D) kann die N- und S-haltige Hauptkomponente der Partikel als Ammoniumsulfat identifiziert werden.
Im Spektrum der großen Partikel ($\bar{d}_{\text{REM}} > 1 \mu\text{m}$) fehlen diese typischen Ammoniumsulfat-Signale.
- Es fehlt in beiden Größenklassen das Signal $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3^+$ (98 D), was auf Ammoniumnitrat hinweisen würde [9].
- Das Spektrum der großen Partikel ist gekennzeichnet durch die Anwesenheit der Elemente Na, Mg, Al, Si, K und Ca, sowie der entsprechenden Sauerstoffcluster MeO^+ und Me_2O^+ . Es handelt sich also vorwiegend um Oxide oder Oxianionen-Verbindungen dieser Metalle.
- Im Spektrum der großen Partikel wurden die Signale Na_2NO_2^+ (92 D), Na_2NO_3^+ (108 D) und Na_3CO_3^+ (129 D) gefunden, was auf NaNO_3 und Na_2CO_3 als Verbindung schließen läßt [9]. Es fehlen die Signale von NaCl , NaCl^+ und Na_2Cl^+ (58 D, 81 D; Kap.5.2.2.), was bestätigt, daß das vorhandene Na größtenteils nicht von Meersalzaerosolen stammt.
- In allen Spektren wurden Spuren von Fe, Cr, Mn, Cu, Zn und Pb gefunden. Die Intensitäten lagen allerdings alle unter 1000 cps, weshalb keine verbindungsspezifischen Clusterionen gefunden werden konnten, da diese zu geringe Intensitäten aufweisen oder von anderen Signalen überlagert sind.

Die *n*SIMS-Spektren der beiden Stufen zeigten folgendes (Abb.42) :

- Die Fraktion der kleinen Partikel zeigten vorwiegend die Signale von C-Verbindungen : C_xH_y^- mit $x = 1-4$, $y = 1-2$, sowie CN^- (26 D), CNO^- bzw. CN_2H_2^- (42 D) [64, 65]. Die starke Präsenz der Signale 26 D und 42 D deutet auf einen hohen Anteil an stickstoff-organischen Verbindungen [64].

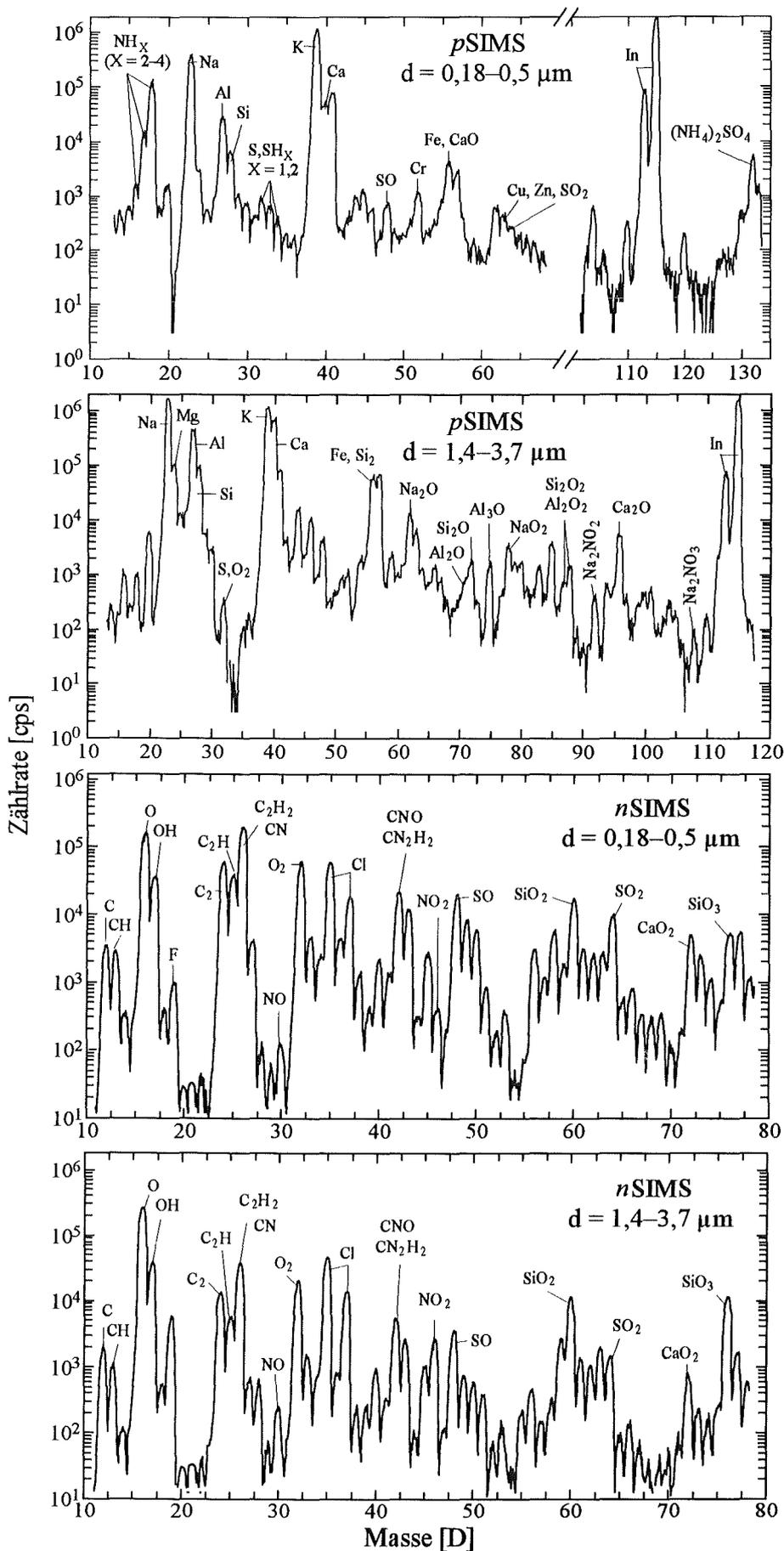


Abb.42 : SIMS-Spektren der Aerosolpartikel aus Leopoldshafen vom 23.5.93

- Daneben waren bei den kleinen Partikeln SO_x^- -Cluster ($X = 1-4$) zu finden, die Sulfat als Bestandteil charakterisieren. Im Spektrum der großen Partikel waren die SO_x^- -Cluster weniger intensiv, so daß offensichtlich viel weniger Sulfate vorliegen.
- Die Spektren der großen Partikel zeigten vor allem die Sauerstoffcluster der schon mit SNMS gefundenen Metalle MeO_x^- mit $X = 1-3$ und $\text{Me} = \text{Na}, \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al}, \text{K}$ und Ca .
- Weiterhin waren im Spektrum der großen Partikel die Signale NO^- (30 D) und NO_2^- (46 D) zu finden, die typisch für Nitrate sind [51].

7.5. Tiefenprofil mit SIMS

Mit einem Tiefenprofil der Sekundärionen sollte vor allem geklärt werden, inwieweit Ammoniumsulfat als N-haltige Verbindung in der obersten Schicht bei den großen Partikeln vorhanden ist. In Abb.43 ist das Tiefenprofil von Si^+ und NH_4^+ (18 D) von Partikeln der Stufe 4 ($d = 1,4-3,7 \mu\text{m}$) dargestellt. Zum Vergleich ist zusätzlich der Verlauf des NH_4^+ der kleinen Partikel von Stufe 1 ($d = 0,18-0,5 \mu\text{m}$) eingezeichnet. Die Zeitskala wurde mit einer mittleren Erosionsrate von $0,15 \text{ nm/s}$ in eine Tiefenskala umgerechnet (Kap.5.2.4.). Es ergaben sich folgende Verläufe :

- Wie schon das SNMS-Tiefenprofil der großen Partikel zeigte, steigt das Signal von Si

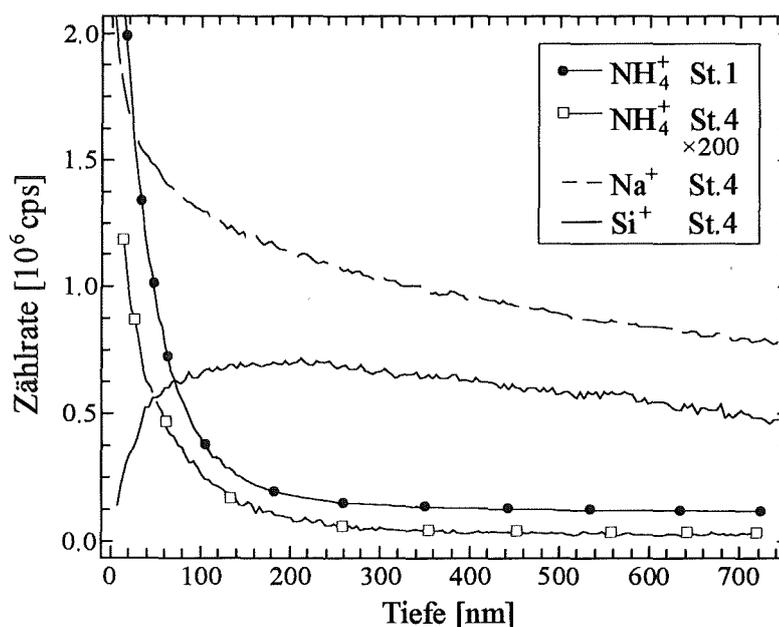


Abb.43 : pSIMS-Tiefenprofil von NH_4^+ der Partikel von Stufe 1 ($d = 0,18-0,5 \mu\text{m}$) und NH_4^+ , Na^+ , Al^+ der Partikel von Stufe 4 ($d = 1,4-3,7 \mu\text{m}$) aus Leopoldshafen vom 23.5.93.

allmählich an, d.h. Si ist im Kern der Partikel zu finden.

- Der steile Abfall des NH_4^+ -Signals der Partikel von St.4 zeigte, daß auch bei den großen Partikeln in der äußersten Schicht Ammoniumsulfat vorhanden ist. Der Vergleich mit dem NH_4^+ -Verlauf der kleinen Partikel von St.1 machte deutlich, daß der Anteil an Ammoniumsulfat bei den großen Partikeln um Dimensionen kleiner ist. Andererseits zeigte der Vergleich, daß beide Ammoniumsulfatschichten in etwa die gleiche Dicke aufweisen.

7.6. Einzelpartikelanalyse

Mit Hilfe einer sehr fein fokussierbaren Ionenquelle (Strahldurchmesser ca. 300 nm) und einem sehr empfindlichen Massenspektrometer (Flugzeitmassenspektrometer) wurden jeweils 100–200 einzelne Partikel der Korngrößenklasse 2–4 der Aerosolpartikel vom 23.5.93 aus Leopoldshafen untersucht. Die Messungen wurden mit freundlicher Unterstützung des Physikalischen Institut der TH Münster durchgeführt (Kap.4.3.). Eine Einzelpartikelanalyse der Aerosolpartikel sollte klären, welche der Elemente und Verbindungen gemeinsam in den einzelnen Partikelsorten auftreten und welchen Anteil am Gesamtinventar diese aufweisen.

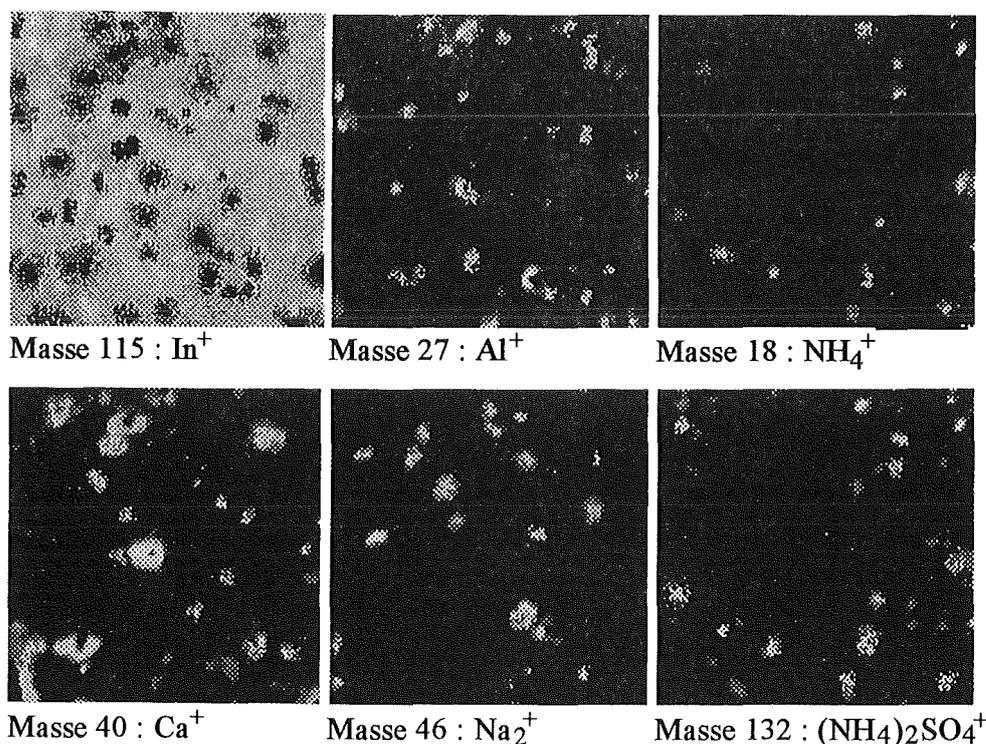


Abb.44 : pSIMS-Elementverteilungsbilder einer Probe mit Aerosolpartikeln aus Leopoldshafen vom 23.5.95, Stufe 3 ($d = 0,5\text{--}1,2 \mu\text{m}$). Jedes Bild umfaßt einen Bereich von $30 \times 30 \mu\text{m}$. (Beschluß Ga^+ , 30 keV, $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Die laterale Auflösung der Anordnung von ca. 300 nm ließ keine Einzelpartikelanalyse von Stufe 1 ($d = 0,18\text{--}0,5\ \mu\text{m}$) zu. Vor der eigentlichen Analyse wurden die untersuchten Proben-ausschnitte ca. 50 nm tief zerstäubt, so daß die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Deckschicht weitgehend abgetra-gen sein sollte. Die Analyse einer Probe umfaßte einen Tiefenbereich von ebenfalls ca. 50 nm.

In Abb.44 sind einige *p*SIMS-Elementverteilungsbilder ($30\times 30\ \mu\text{m}$) der Aerosolpartikel von Stufe 3 ($d = 0,5\text{--}1,2\ \mu\text{m}$) dargestellt. Das Elementbild von In gibt die Position und Größe aller Partikel auf dem Träger wieder. Neben Elementbildern standen für jedes abgebildete Partikel *p*SIMS- bzw. *n*SIMS-Spektren zur Verfügung. Da die Spektren nur von jeweils einem Partikel stammen, sind sie relativ linienarm und leicht interpretierbar. Außerdem sind Elemente, die sich nur in sehr wenigen Partikeln befinden und deren Konzentration damit bei integraler Analyse unterhalb der Nachweisgrenze befänden, entsprechend empfindlich nachweisbar.

Da pro Messung die Spektren von 100–200 Partikeln auszuwerten sind, kann nur unter Einsatz von statistischen Methoden, wie hierarchisches Ordnen, Hauptkomponentenanalyse und Korre-lationsanalyse, eine detaillierte Auswertung dieser Datenmengen gelingen. Da dies den zeitli-chen Rahmen dieser Arbeit bei weitem überstiegen hätte, werden nur einige deutliche Trends aus den *p*SIMS- und *n*SIMS-Spektren abgeleitet. Die Prozent-Angaben beziehen sich auf die Teilchenzahl.

Stufe 2 ($d = 0,23\text{--}0,73\ \mu\text{m}$) :

- Ca. 70 % der Partikel zeigten starke Signale von Kohlenstoffverbindungen (C_2^- , C_2H_2^- , CN^- , CNO^- , CN_2H_2^-). Die SNMS-Tiefenprofile haben gezeigt, daß die kleinen Partikel unter einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Schicht einen Kern aus C-Verbindungen besitzen. Durch das Vorsputtern (50 nm) wurde bei diesen Partikeln offensichtlich die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Schicht zerstäubt, und die Signale des Kernmaterials waren zu finden.
- Ca. 20 % der Partikel dieser Größenklasse zeigten ausschließlich die Signale NH_4^+ , SO_X^- ($X=1, 2, 3, 4$) und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^+$, was auf Ammoniumsulfat als Verbindung schließen läßt. Es handelt sich hier um Partikel, die entweder eine dickere $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Schicht als ca. 50 nm aufweisen, oder die auch im Kern vorwiegend aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bestehen.
- ca. 10 % der Partikel zeigten herausragende Na-Signale (Na^+ , Na_2^+). Diese sind korreliert mit den Signalen von NaNO_3 (Na_2NO_2^+ , Na_2NO_3^+) und Na_2CO_3 (Na_3CO_3^+). Für diese Par-tikelsorte der Stufe 4 ist die Korrelation von Na und NaNO_3 in Abb.45b dargestellt. Es war entweder Na auf den Partikeln zu finden oder Ca, oder Al und Si. Außerdem handelte es sich im Mittel um die größten Partikel dieser Stufe ($d > 1\ \mu\text{m}$). Das SNMS-Tiefenprofil zeigte für Partikel der Größenfraktionen mit $d > 1\ \mu\text{m}$ eine Na-haltige Schicht im Oberflä-chenbereich der Partikel (Abb.41, S.91). Offenbar ist diese Na-haltige Schicht deckend auf

den Partikeln vorhanden. Ebenfalls bestätigt wird das Auftreten von Na vorwiegend als NaNO_3 .

- Wieder wurden die Schwermetalle Fe, Cr, Cu, Zn, Pb als Spuren gefunden. Das Auftreten von Pb war in der Regel korreliert mit der Anwesenheit von Br (Abb.45a). Dies läßt als Herkunft Autoabgase vermuten [3, 63]. Für die anderen Schwermetalle konnte wegen der zu niedrigen Intensitäten keine Korrelation festgestellt werden.

Stufe 3 ($d = 0,5-1,2 \mu\text{m}$) (Abb.44) :

- Der Anteil an Partikeln, die vorwiegend $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Signale zeigten, lag nur noch bei ca. 15 %.
- Ca. 45 % der Partikel haben Na, Al, Si, K oder Ca als deutlichstes Signal. Allerdings traten bei diesen Bodenstaubpartikel in der Regel nur Al und Si zusammen auf. D.h. es können geologische Matrices unterschieden werden. Al und Si deuten auf Aluminosilikate (z.B. Tonminerale, Löß; 30 %) und Ca auf Kalkböden (15 %).
- Ca. 25 % der Partikel wiesen wiederum herausragend Na-Signale auf. Vergleichbar mit den entsprechenden Partikeln der Stufe 3 lag auch hier eine gute Korrelation mit den Signalen von NaNO_3 (Na_2NO_2^+ , Na_2NO_3^+) vor (Abb.45b). Daneben wurde Na_2CO_3 (Na_3CO_3^+) nachgewiesen. Offenbar handelte es sich hier ebenfalls um Partikel, deren Na-haltige Schicht durch das Vorsputtern noch nicht zerstäubt wurde.
- in einigen der Bodenstaubpartikel ist Li als Spur zu finden.
- Es konnte weder Pb noch Br gefunden werden. D.h. die Autoabgasaerosole haben Durchmesser $< 0,5 \mu\text{m}$, was auch von anderen Autoren gefunden wurde [63, 66]

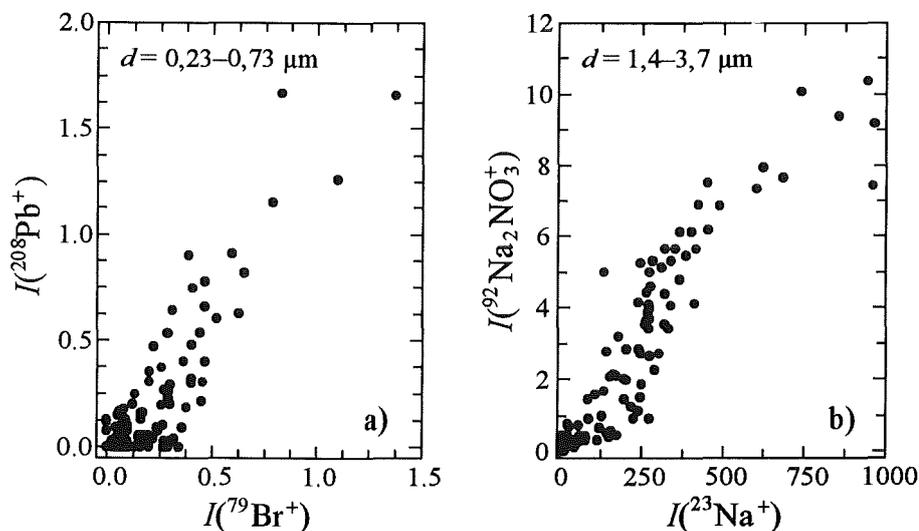


Abb.45 : Korrelationen von a) Pb und Br bzw. b) Na und NaNO_3 für die Partikel auf Stufe 2 bzw. 4 der Partikel aus Leopoldshafen vom 23.5.93.

- ca. 15 % der Partikel zeigten deutliche Signale von Kohlenstoffverbindungen (C_2^- , $C_2H_2^-$). Von diesen Partikeln stammten sonst kaum andere Signale, d.h. sie bestehen auch im Kern aus Kohlenstoff, oder sind deckend mit einer C-Schicht versehen.
- Auf < 1 % der Partikel konnte deutlich P nachgewiesen werden, und zwar immer in Zusammenhang mit starken Ca-Signalen. Da gleichzeitig auch die Signale PO_X^- ($X=1-4$) zu finden waren, deutet das auf ein Ca-Phosphat als Verbindung hin. Diese Partikel könnten aus der Landwirtschaft stammen, wo sie als Bestandteile von Düngemitteln versprüht werden.
- Ebenfalls bei < 1 % der Partikel zeigten sich starke F-Signale, immer zusammen mit Ca, allerdings unabhängig von P. Fluor stammt in der Regel aus anthropogenen Quellen, wie z.B. der baustoff- oder aluminiumverarbeitenden Industrie [1].
- < 1 % der Partikel zeigten ausschließlich die Signale Ti^+ , TiO^+ und TiO_2^+ . Offensichtlich handelt es sich hier um Farbpigmentpartikel.

Stufe 4 ($d = 1,43-3,7 \mu m$) :

- es wurden die gleichen Partikelsorten wie bei Stufe 3 gefunden. Allerdings war der Anteil der $(NH_4)_2SO_4$ - und C-haltigen Partikel kleiner als bei Stufe 3 und betrug jeweils ca. 8 %.
- ca. 2 % der Partikel enthielten Spuren von Pb. Allerdings konnten keine entsprechenden Signale von Br gefunden werden. Vielmehr korrelierte die Pb^+ -Intensität mit Si. Hier handelt es sich wahrscheinlich um aus der Atmosphäre in den Boden gespültes Pb, das über Boden-erosion wieder in die Atmosphäre gelangen konnte.

7.7. Diskussion

Die integrale Analyse über die Partikel verschiedener Korngrößenklassen ergab als Hauptbestandteile C, N, S und O. Es wurde für alle Kornklassen eine heterogene Tiefenstruktur der Partikel festgestellt. Danach sind die gesammelten Außenluftaerosolpartikel im Mittel folgendermaßen aufgebaut :

- *Partikel mit $d < 0,5 \mu m$:*

Der um einen Faktor 2 größere Anteil an Kohlenstoff in der Elementanalyse, die typischen Clustersignale organischer Verbindungen im $nSIMS$ -Spektrum und der Verlauf des C-Signals im $SNMS$ -Tiefenprofil charakterisieren Partikel, die vollständig aus Kohlenstoff organischen Ursprungs aufgebaut sind. Die Clusterionen CN^- und $CN_2H_2^-$ im $nSIMS$ -Spektrum deuten auf einen Anteil stickstofforganischer Verbindungen [64]. Die ebenfalls als Hauptbestandteile gefundenen Elemente N, S und O wurden mittels entsprechender Clusterionen in

*p*SIMS als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ identifiziert. Aus dem SNMS-Tiefenprofil ging hervor, daß dieses $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als deckende, 15 nm starke Schicht die Kohlenstoffpartikel umschließt. Die Einzelpartikelanalyse ergab, daß ca. 15 % der Partikel auch eine $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Schicht dicker als 50 nm aufweisen müssen, oder vollständig aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aufgebaut sind.

Die hauptsächliche Quelle für organische Verbindungen in der Atmosphäre sind Verbrennungsprozesse fossiler Brennstoffe, wie z.B. in Kraftfahrzeugmotoren [1]. Wie in anderen Untersuchungen auch gefunden wurde, haben diese Rußpartikel in der Regel Korndurchmesser $< 0,5 \mu\text{m}$, wenn sie nicht konglomeriert sind [63]. Gestützt wird die Annahme der Herkunft dieser Partikel durch die Anwesenheit von Bleispuren in Kombination mit Brom. Autoabgase von verbleitem Kraftstoff enthalten Pb-Br-Verbindungen [1, 63, 68]. Ebenfalls als Abgase von Kraftfahrzeugen bekannt sind NH_3 , besonders bei Katalysatorfahrzeugen [68], sowie SO_2 und H_2O [1, 3, 68]. Aus diesen drei Komponenten entsteht in der verkehrsnahen Atmosphäre $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, und zwar offenbar bevorzugt auf schon vorhandenen Kondensationskeimen wie den Rußpartikeln.

Eine Analyse der organischen Verbindungen der Rußpartikel, um explizite Angaben über die Herkunft dieser Partikel machen zu können, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

- *Partikel mit $d > 1 \mu\text{m}$:*

Auch bei den größeren Partikeln wurde ein heterogener Schichtaufbau gefunden. Die Partikelkerne sind hauptsächlich aus Aluminium- und Silizium-Sauerstoffverbindungen aufgebaut. Hier handelt es sich wahrscheinlich um Bodenstaub, wie z.B. Tonminerale, Feldspäte oder Glimmer. Die Einzelpartikelanalyse ergab zusätzlich einen Anteil Ca-haltiger Bodenstaubpartikel. Die durch Erosion entstandenen Partikel haben immer Durchmesser $> 1 \mu\text{m}$ (Kap.2) und werden in der Regel in Kombination mit Na, Mg und Fe-Salzen angetroffen [66]. Es wurde gefunden, daß diese Spurenelemente tatsächlich immer in den gleichen Kornklassen angereicht vorlagen, wie Si und Al bzw. Ca, was ihre Herkunft bestätigt.

Das SNMS-Tiefenprofil zeigte, daß die Bodenstaubpartikel zum großen Teil bedeckt sind. Im Oberflächenbereich liegt eine ca. 50 nm starke Schicht vor, die vorwiegend aus N, O und etwas S aufgebaut ist. Die SIMS-Analysen zeigten vor allem typische Signale von Nitrat. Gleichzeitig wurden die Molekülsignale von NaNO_3 gefunden. Ein *p*SIMS-Tiefenprofil ergab daneben einen kleinen Anteil an Ammoniumsulfat mit einer Schichtdicke, die der von den kleineren Partikeln entspricht (ca. 15 nm). Unter der N-S-Schicht, ab einer Tiefe von ca. 50 nm, wurde eine C-haltige Schicht gefunden mit einer Stärke von ca. 150 nm. Außerdem waren im Bereich von 20–150 nm Na und Mg angereichert.

Die gleiche Schichtdicke von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei den großen und kleinen Partikeln, sowie einer Schichtdicke des Kohlenstoffs auf den großen Partikeln, die der Korngröße der kleinen Partikel entspricht (ca. 150 nm), deuten darauf hin, daß kleine Partikel des Typs von Stufe 1

z.T. auf die großen Partikel der Stufe 2 konglomeriert sind. Daneben gibt es eine etwas dickere Oberflächenschicht von überwiegend Nitrat-Salzen (50 nm). In diesem Bereich ist Na und Mg angereichert. In *p*SIMS-Spektren wurden die Molekülcluster von NaNO_3 und in geringerer Intensität auch das Molekülcluster von Na_2CO_3 gefunden. Die 50 nm dicke nitrathaltige Schicht beinhaltet also vorwiegend Na- und Mg-Salze wie NaNO_3 und Na_2CO_3 . Erklärt werden kann diese Anreicherung, wenn angenommen wird, daß während der Verweildauer der Partikel in der Atmosphäre Wasser auf den Partikeln kondensiert ist, z.B. während der Luftabkühlung in der Nacht. Leicht lösliche Na- und Mg-Verbindungen, wie Nitrate und Carbonate, gehen im Gegensatz zu den schwer löslichen Si-Al-Verbindungen z.T. in Lösung. Verflüchtigt sich das Wasser wieder, bleiben die gelösten Salze im Oberflächenbereich der Partikel zurück.

Eine andere Quelle für Na und Mg sind Meersalzaerosole (Kap.2). Allerdings waren keine äquivalenten Mengen an Cl vorhanden, und der Anteil von Mg und K war sehr viel größer als in Meersalz üblich ist, so daß Meersalz als Quelle nur eine geringe Bedeutung hat. Bestätigt wird das durch das Fehlen von NaCl typischen Signalen in den SIMS-Spektren. Dagegen wurden die Signale von NaNO_3 und Na_2CO_3 gefunden. D.h., wenn ein Anteil des Na als Meersalzaerosol im Partikelinventar vorhanden war, dann ist das Cl durch entsprechende Reaktionen in der Atmosphäre umgewandelt worden [1, 69].

Mit der Einzelpartikelanalyse konnten auch bei den großen Partikeln Pb in Spuren gefunden werden, das mit Si korreliert. Hier handelt es sich vermutlich um aus der Atmosphäre in den Boden gespültes Pb, das über Bodenerosion wieder in die Atmosphäre gelangte.

Die oben beschriebenen Partikelsorten bildeten > 95 % des Inventars der großen Partikel. Daneben wurden mit der Einzelpartikelanalyse einige Partikel gefunden, die aus der Landwirtschaft stammen (Calciumphosphat), fluorhaltige Partikel, sowie Farbpigmentpartikel (Titandioxid).

Die Partikel der Sammlung vom 20.7.92 wurden am selben Ort, zur gleichen Jahreszeit und bei gleichen Wetterbedingungen gesammelt, wie die hier näher besprochenen Partikel vom 23.5.93. Sowohl die Elementzusammensetzungen als auch die Tiefenprofile waren vergleichbar. Die Sammlung vom 14.8.91 wurde in der Innenstadt von Karlsruhe vorgenommen, direkt neben einer Hauptverkehrsstraße. Entsprechend war der Anteil an Rußpartikeln deutlich größer, und die großen Bodenstaubpartikel fehlten. Da der Wind bei allen Sammelaktionen aus der Richtung von Karlsruhe kam, scheinen die Bodenstaubpartikel erst außerhalb von Karlsruhe dazuzukommen, bevor das Aerosol Leopoldshafen erreicht.

Die gefundene Schichtung der Außenluftaerosolpartikel mit Ammoniumsulfat im Oberflächenbereich hat eine entscheidende Konsequenz für das Verhalten der Partikel. Häufig diskutiert wird die Hydrophobierung von Aerosolpartikeln durch den hohen Anteil an organischen Ver-

bindungen [14]. Dadurch wird das Auswaschen der Partikel behindert und sie verweilen länger in der Atmosphäre. Das Ammoniumsulfat im Oberflächenbereich wirkt diesem Effekt entgegen, da es leicht hygroskopische Eigenschaften aufweist. Bei einer Luftfeuchtigkeit von 80 % zerfließt Ammoniumsulfat [70]. Ein anderer Effekt ist die Abschirmung der organischen Verbindungen gegen reaktive Gase wie NO_2 und O_3 und sich daher weniger toxikologisch relevante stickstofforganische Verbindungen bilden sollten [71].

8. Zusammenfassung

Entsprechend der Aufgabenstellung war das Ziel der Arbeit die Weiterentwicklung und Anwendung von Sekundärmassenspektrometrie zur eingehenden Charakterisierung von Außenluftaerosolpartikeln. Dabei sollte insbesondere die Tiefenverteilung der anorganischen Komponenten untersucht werden, wobei über eine Elementanalyse hinaus auch das Verbindungsinventar zu charakterisieren war. Dabei gestattet die Analyse der Sekundärneutralteilchen (SNMS) eine tiefenaufgelöste Elementquantifizierung, während die Analyse der molekularen Sekundärionen (SIMS) sich in besonderem Maße zur Charakterisierung von Verbindungen eignet. Zusätzlich wurden mit einer lateral hochauflösenden Anordnung Einzelpartikel untersucht.

Um Elementkonzentrationen aus atomaren SNMS-Signalen zu bestimmen, sind zunächst relative Detektionsfaktoren etlicher Elemente aus einer Vielzahl von Verbindungen bestimmt worden, die typische Bestandteile von Aerosolpartikeln sind. Die nachgewiesene Proportionalität der Detektionsfaktoren mit atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeiten im Plasma bestätigt, daß auch bei Salzen, Oxiden und Molekülverbindungen der Erosionsfluß überwiegend aus neutralen Atomen zusammengesetzt ist, und damit eine wesentliche Bedingung für matrixunempfindliche Quantifizierbarkeit von Elementkonzentrationen mit SNMS erfüllt ist. Bei höchster Tiefenauflösung, die explizit für Mikropartikel auf etwa 20 nm bestimmt wurde, ist die dennoch anzutreffende matrixabhängige Variation der Detektionsfaktoren am Beispiel von jeweils acht Blei- bzw. Chrom-Verbindungen zu ca. $\pm 35\%$ im Mittel bestimmt worden. Diese Bandbreite wurde auch als mittlere Abweichung der gemessenen Elementkonzentration von den Sollwerten dreier zertifizierter komplexer Umweltstandards festgestellt. Die Bestimmungsgrenzen für die Messung mit höchster Tiefenauflösung wurde zu 35–1400 ppm ermittelt. Bei höherer Beschußenergie, allerdings unter Verlust an Tiefenauflösung, konnten die Bestimmungsgrenzen um einen Faktor 6 und die Genauigkeit auf eine mittlere Abweichung von $\pm 23\%$ verbessert werden.

Die zeitaufgelöste Messung von SNMS-Signalen ermöglicht die Ermittlung von Tiefenstrukturen. Zur Umrechnung der Erosionszeit in die entsprechende Tiefe wurden Erosionsraten von einer Vielzahl umweltrelevanter Verbindungen mit einer speziellen Wägemethode in Kombination mit SNMS bestimmt. In separaten Experimenten wurde die Anwendbarkeit dieser neuartigen Methode auf Mikropartikel aus elektrisch isolierenden Materialien nachgewiesen. Bei 400 eV Argonionenbeschuß zur Erzielung höchster Tiefenauflösung, betrug die Variation der

Erosionsraten aller Verbindungen etwa $\pm 45\%$ um ein Mittel von $0,4\text{ nm/s}$. Damit können auch in komplexen Proben die Erosionszeiten mit akzeptabler Genauigkeit in Erosionstiefen umgerechnet werden. Genauer ließ sich, insbesondere bei heterogenen Proben wie den Aerosolpartikeln, mit der internen Tiefenskalierung arbeiten, die aus SNMS-Intensitäten die Anzahl der pro Zeiteinheit emittierten Atome ermittelt, ihnen Volumina zuordnet und daraus unmittelbar zu jeder Zeit die Erosionsrate bzw. Tiefe zu berechnen gestattet. Der Vergleich von gravimetrisch bestimmten Erosionsraten mit der internen Skalierung ergab für eine Vielzahl von Standardsubstanzen gute Übereinstimmung. An Hand von schalenartig aufgebauten Pigmentpartikeln mit bekannten Schichtdicken von einigen 10 nm wurden ebenfalls die Tiefenskalierungsmethoden verifiziert.

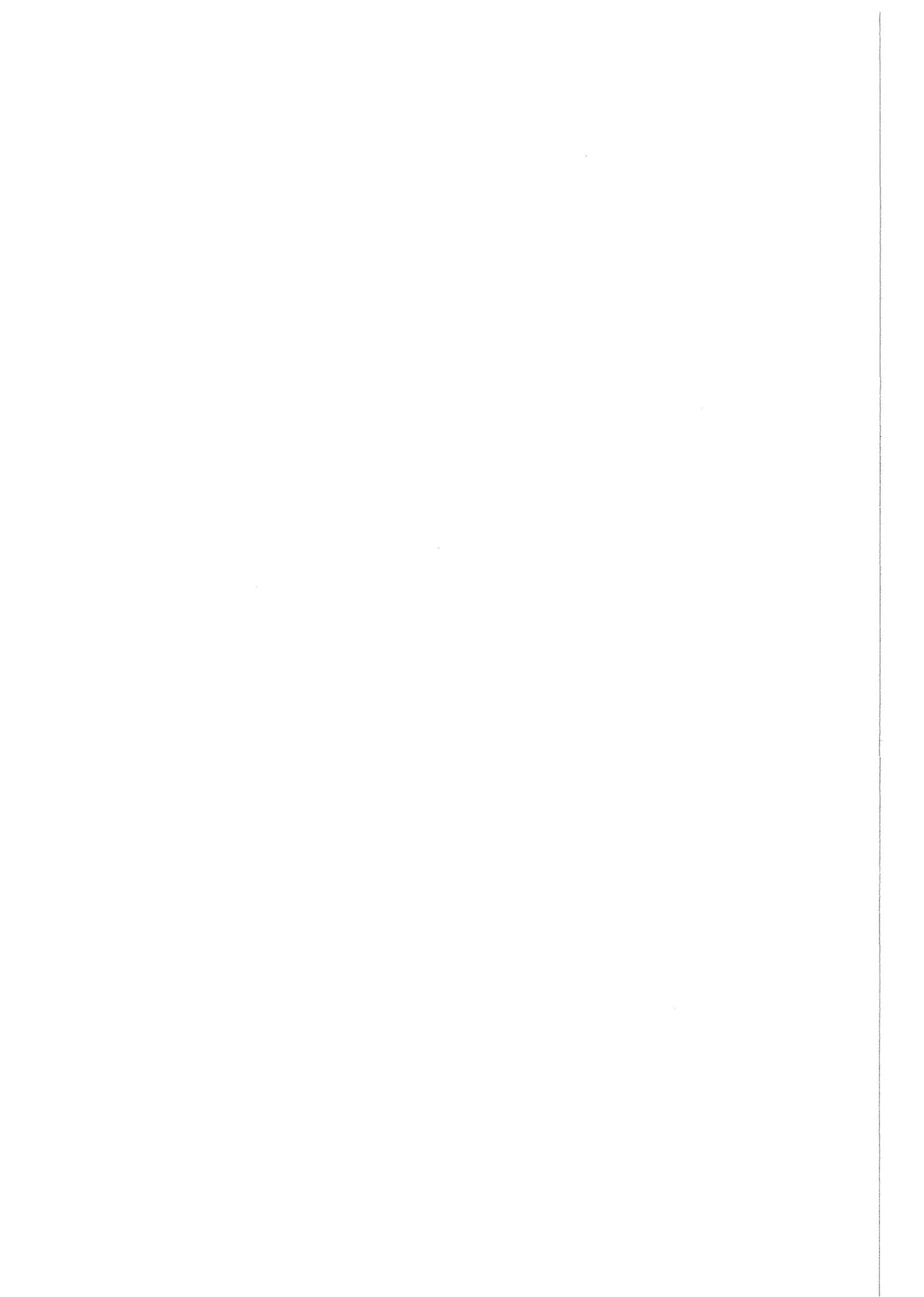
Darüberhinaus gelang eine weitgehende Systematisierung der Erosionsdaten, die eine Abschätzung von Erosionsraten auch unbekannter Materialien erlaubt. Es wurde ein reziproker Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur und Sputterausbeute ermittelt, der nur von wenigen sich unterhalb vom Schmelzpunkt zersetzenden Verbindungen nicht befolgt wird.

Die Verbindungsanalyse mit SIMS bei den für eine Tiefenanalyse notwendigen hohen Primärstrom, wurde an Hand einer Vielzahl von anorganischen Substanzen untersucht. Es wurde gefunden, daß vorwiegend bi- und triatomare Fragmente emittiert werden, die eine atomare Nachbarschaft im ursprüngliche Festkörper anzeigen (z.B. PbBr^+ bei PbBr_2). Diese Signale ermöglichen eine empfindliche Verbindungscharakterisierung schon ab einigen 100 ppm . Daneben wurden bei allen Verbindungen Molekülcluster emittiert, die alle Bindungspartner beinhalten (z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^+$ bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Wegen der geringeren Intensitäten eignen sich diese Molekülcluster nur zur direkten Identifizierung von Hauptkomponenten. Die Messung von Mischungen zweier Verbindungen ergab nur eine geringfügige Störung der Verbindungscharakterisierung durch Bildung von intermolekularen Mischclustern, womit sichergestellt ist, daß auch in heterogenen Proben eine Verbindungscharakterisierung möglich ist.

Die entwickelten Analyseverfahren wurden auf die Untersuchung von größenklassiert gesammelten Außenluftaerosolpartikeln aus der Innenstadt von Karlsruhe und Leopoldshafen angewandt. Die Gesamtstaubkonzentration betrug $15\text{--}30\text{ }\mu\text{g/m}^3$. Die Korngrößenverteilung zeigte, daß mehr als 80% des Partikelinventars einen Durchmesser kleiner $1\text{ }\mu\text{m}$ aufweist und damit lungengängig ist. Die integrale Elementanalyse mit SNMS ergab als Hauptbestandteile C, N, O sowie S und bei den großen Partikeln zusätzlich Si und Al. Die SNMS-Tiefenprofile zeigten bei allen Größenfraktionen eine heterogene Tiefenstruktur. Die kleinen Partikel ($< 1\text{ }\mu\text{m}$) zeigten eine weitgehend deckende 15 nm starke Schicht aus Ammoniumsulfat auf einem Kern aus Ruß und organischen Kohlenstoffverbindungen. Hier handelte es sich wahrscheinlich um Autoabgaspartikel, auf die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aufkondensiert ist. Die großen Partikel ($> 2\text{ }\mu\text{m}$) hatten als Kern vorwiegend bodenstaubtypische Materialien, wie Si, Al, Ca und K, jeweils als Sauerstoffverbindungen. Diese waren im Mittel umgeben von einer stickstoff- und schwefelhaltigen

Schicht mit ca. 50 nm Dicke und darunter einer Schicht aus Ruß bzw. organischen Kohlenstoffverbindungen mit einer Dicke von ca. 150 nm. Mit SIMS-Tiefenprofilen konnte darüberhinaus die stickstoff- und schwefelhaltige Schale in eine außen liegende Ammoniumsulfat-schicht von ca. 15 nm und eine nitrathaltige innenliegenden Schicht unterschieden werden. Wegen der ähnlichen Tiefenstruktur der Ammoniumsulfat- und Kohlenstoffschicht mit dem Aufbau der kleinen Partikel sind wahrscheinlich kleine Partikel auf die großen Bodenstaubpartikel konglomeriert. Ebenfalls in der innenliegenden nitrathaltigen Schicht wurden Mg und Na angereichert gefunden, letzteres konnte als Nitrat nachgewiesen werden. Diese Salze sind vermutlich durch Befeuchtung gelöst und bei der Austrocknung der Partikel aus dem Kern in den Oberflächenbereich verlagert worden. Mit Hilfe einer SIMS-Einzelpartikelanalyse konnten zusätzlich die Bodenstaubpartikel aus Tonböden und Kalkböden unterschieden werden.

Die gefundene Schichtung in den Außenluftaerosolpartikeln mit Ammoniumsulfat im Oberflächenbereich hat entscheidende Konsequenzen für das Verhalten der Partikel. Zum einen werden die ursprünglich hydrophoben Autoabgaspartikel durch Ammoniumsulfat mit hydrophilen Eigenschaften ausgestattet. Dadurch wird das Auswaschen der Partikel aus der Atmosphäre durch Wasseraufnahme erleichtert und die Verweildauer der Partikel in der Atmosphäre sinkt. Zum andern werden die organischen Verbindungen in den kleinen Partikeln gegen reaktive Gase wie NO_2 und O_3 abgeschirmt.



Literatur

- [1] P.Warneck. *Chemistry of the natural atmosphere*. Band 41 aus *Int. Geophysics*. Academic Press, New York. 1987.
- [2] K.R.Spurny (Hrsg.). *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. John Wiley & Sons. 1986.
- [3] E.Merian (Hrsg.). *Metalle in der Umwelt*. Verlag Chemie, Weinheim. 1984.
- [4] R.Dlugi, H.Güsten; *Atmospheric Environment*, 17 (9), 1765. 1983.
- [5] T.W.Shattuck, M.S.Germani, P.R.Buseck. *Anal. Chem.* 33, 2646-2656. 1991.
- [6] D.Briggs in D.Briggs, M.P.Seah (Hrsg.). *Practical surface analysis*. Vol. 1, 1-19. Wiley & Sons. 1992.
- [7] R.Jede, O.Ganschow, U.Kaiser. in D.Briggs, M.P.Seah. (Hrsg.). *Practical surface analysis*. Vol. 2, 429. John Wiley & Sons. 1992.
- [8] J.Goschnick, M.Lipp, H.J.Ache. *Fresenius J. Anal. Chem.* 346, 365-367. 1993.
- [9] M.Fichtner, J.Goschnick, H.J.Ache. *Fresenius J. Anal. Chem.* 348, 201-204. 1994.
- [10] J.Schwieters, H.-G.Cramer, T.Heller, U.Jürgens, E.Niehuis, J.Zehnpfennig, and A.Benninghoven. *J. Vac. Sci. Technol.* A9 (6), 2864. 1991.
- [11] A.Schweiker. *Ortsauflösende Analyse von Mikropartikeln mit Sekundärmassenspektrometrie*. Dissertation, TU Karlsruhe, 1992.
- [12] H.-P.Ewinger, J.Goschnick, H.J.Ache. *Fresenius J. Anal.Chem.* 341, 17-19. 1990.
- [13] M.Fichtner, J.Goschnick, U.C.Schmidt, A.Schweiker, and H.J.Ache. *J. Vac. Sci. Technol.* A10 (2). 1992.
- [14] R.Niessner, B.Daeumer, D.Klockow. *Aerosol Sci. Technol.* 12, 953. 1990.
- [15] L.Friberg, G.F.Nordberg, V.B.Vouk. *Handbook on the toxicology of metals*. Elsevier, Amsterdam. 1979.
- [16] R.G.Bond, C.P.Sraub. *Handbook of environmental control*. CRC-Press, Cleveland. 1978.

- [17] R.Reiter, K.Pötzel, H.J.Kantner. *Aufklärung der physikalischen und chemischen Natur von Feinstaerosolen, ihre Entstehung und ihr Verhalten im Atemtrakt*. Forschungsbericht, Humanisierung des Arbeitsleben, HA-82-022, Bundesministerium für Forschung und Technologie. 1982.
- [18] H.Hein, G.Schwedt. *Richtlinien und Grenzwerte Luft-Wasser-Boden-Abfall*. Vogel Verlag. 1991.
- [19] A.Berner, N.Klaus. *Staub Reinhaltung der Luft*. **45** (4), 168–170. 1985.
- [20] P.Sigmund in R.Behrisch (Hrsg.) *Sputtering by Particle Bombardment I*. Top. Appl. Phys. **47**, 9–67. Springer-Verlag. 1981.
- [21] P.Sigmund. *Phys.Rev.* **184**, **2**, 383–416. 1969.
- [22] P.C.Zalm. *Surf. Interface Anal.* **11**, 1–24. 1988.
- [23] S.Hofmann, J.M.Sanz in H.Oechsner (Hrsg.). *Thin Film and Depth Profile Analysis*. Top. Curr. Phys. **37**, 48–62. Springer-Verlag. 1984.
- [24] H.Oechsner in H.Oechsner (Hrsg.) *Thin Film and Depth Profile Analysis*. Top. Curr. Phys. **37**, 63–85. Springer-Verlag. 1984.
- [25] R.Jede, H.Peters, G.Dünnebier, U.Kaiser, S.Meier, O.Ganschow. *Technisches Messen*. **11**, 407–413. 1986.
- [26] H.Oechsner. *Appl. Phys.* **8**, 185–198. 1975.
- [27] H.Oechsner in A.Benninghoven et.al. (Hrsg.) *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS III*. Band **19**, 273–278, Springer-Verlag. 1982.
- [28] H.Oechsner. *Intern. J. Mass Spectr. Ion Phys.*, **103**, 31. 1990.
- [29] W.Gerhard. *Z. Phys.* **B22**, 31–39. 1975.
- [30] R.Kelly. *Radiat. Effects*. **80**, 273. 1984.
- [31] A.Benninghoven, F.G.Rüdenauer, H.W.Werner. *Secondary Ion Mass Spectrometry*. Wiley & Sons, Chichester. 1987.
- [32] A.Wucher, F.Novak, W.Reuter. *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (4), 2265–2269. 1988.
- [33] P.Williams in D.Briggs, M.P.Seah (Hrsg.). *Practical Surface Analysis*. Vol.2, 177–226. John Wiley & Sons. 1992.
- [34] U.C.Schmidt. *Elementquantifizierung und Verbindungsanalyse an Alkalihalogeniden mit tiefenaufgelöster Sekundärneutralmassenspektrometrie*. Dissertation, TU Karlsruhe, 1991
- [35] A.Wucher. *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (4) 2287–2292. 1988.

- [36] A.Wucher. *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (4) 2293–2298. 1988.
- [37] H.E.Roosendahl in R.Behrisch (Hrsg.) *Sputtering by Particle Bombardment I*. Top. Appl. Phys. **47**, 219–254. Springer-Verlag. 1981.
- [38] H.H.Andersen, H.L.Bay in R.Behrisch (Hrsg.) *Sputtering by Particle Bombardment I*. Top. Appl. Phys. **47**, 145–209. Springer-Verlag. 1981.
- [39] O.Ganschow, R.Jede, U.Kaiser. *Vacuum*. **41** (7-9), 1654–1660. 1990
- [40] H.Oechsner. *Z. Physik*. **238**, 423–428. 1970
- [41] E.Niehuis, T.Heller, H.Feld, and A.Benninghoven. *J. Vac. Sci. Techn.* **A7**, 1823. 1989.
- [42] J.Zehnpfennig. *Persönliche Mitteilung*. Physikalisches Institut, Universität Münster. 1993.
- [43] Gmelin-Institut (Hrsg.). *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Chrom Teil B*. Band 52. Verlag Chemie, Weinheim. 1962.
- [44] G.Metzig, G.Poß. *Optical and Physico-Chemical Properties of Tropospheric Aerosols in the Lee of the City of Karlsruhe*, aus *Environmental Meteorology*, 23–37. Academic Publishers. 1988.
- [45] M.Sommer. *Persönliche Mitteilung*. Kernforschungszentrum Karlsruhe. 1993.
- [46] G.Schwedt. *Taschenatlas der Analytik*. Georg Thieme Verlag Stuttgart. 1992.
- [47] D.Lipinsky, R.Jede, O.Ganschow and A.Benninghoven. *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 2007. 1985.
- [48] W.Gerhard, H.Oechsner. *Z. Phys.* **B22**, 41. 1975.
- [49] T.D.Märk, G.H.Dunn (Hrsg.). *Electron impact ionization*. Springer, Wien. 1985.
- [50] R.Kelly. *Nucl. Instr. Meth.* **B18**, 388–398. 1987.
- [51] M.Fichtner, M.Lipp, J.Goschnick, H.J.Ache. *Massenspektrometrie neutraler und ionischer Sekundärpartikel zur chemischen Analyse von Salzen*. KfK-Bericht 4684. 1990.
- [52] G.Betz, W.Husinsky. *Nucl. Instr. Meth.* **B32**, 331–340. 1988.
- [53] R.C.Weast (Hrsg.). *Handbook of chemistry and physics*. 69th ed. CRC-Press, Florida. 1989.
- [54] H.Gnaser, H.Oechsner in A.Benninghoven et.al. (Hrsg.). *Secondary ion mass spectrometry SIMS VII*, 29–32. John Wiley & Sons, New York. 1990.
- [55] S.Hofmann. *Surf. Interface Anal.* **9**, 3. 1986.

- [56] A.F.Holleman, E.Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin. 1976.
- [57] J.E.Huheey. *Inorganic chemistry*. Harper International SI Edition. 1983.
- [58] D.Briggs, A.Brown, J.C.Vickerman. *Handbook of static secondary ion mass spectrometry*. Wiley & Sons, Chichester. 1989.
- [59] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Blei Teil C Lieferung 1*. Verlag Chemie. 1969.
- [60] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Blei Teil C Lieferung 2*. Verlag Chemie. 1969.
- [61] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Chrom Teil D*. Verlag Chemie. 1962.
- [62] K.Kamm. Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe. *Persönliche Mitteilung*. 1991.
- [63] N.Klaus. *Sci. Total Environ.* **44**, 81–87. 1985.
- [64] J.W.G.Bentz, M.Fichtner, J.Goschnick, C.J.Häcker, H.J.Ache. *Chemical characterisation in depth-profiling of organic material by evaluation of small molecular secondary ions. Part I : Nitrogen, oxygen and halogenes in organic compounds in* A.Benninghoven et.al. (Hrsg.) *Secondary Ion Mass Spektrometry (SIMS IX)*, 768–772. John Wiley & Sons. 1994
- [65] J.W.G.Bentz, M.Fichtner, J.Goschnick, C.J.Häcker, H.J.Ache. *Chemical characterisation in depth-profiling of organic material by evaluation of small molecular secondary ions. Part II : Recognition of hydrocarbon structure of organic compounds in* A.Benninghoven et.al. (Hrsg.) *Secondary Ion Mass Spektrometry (SIMS IX)*, 773–775. John Wiley & Sons. 1994
- [66] *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*. Silikate. **Bd. 21**. 1982.
- [67] P.Wieser, H.Schreiber, W. Greiner. *KfK-PEF-Bericht 20*. 1987.
- [68] K.H.Lies, A.Hartung, A.Postulka, H.Grings, J.Schulzi in N.Ishinisiet. et.al. (Hrsg.) *Carcinogenic and mutagenic effects of diesel engine exhaust*. Elsevier. 1986.
- [69] J.Goschnick, T.Winkler, H.J.Ache. *J.Aerosol Sci.* **22** (1), 605–608. 1991.
- [70] C.Philinis, J.H.Steinfeld, D.Grosjean. *Atmospheric Environment* **23**, 1601. 1989.
- [71] G.Lammel. *Z. Umweltchem. Ökotox.* **5** (5), 281–285. 1993.

Anhang A

Element	\bar{D}_{AM}	α [35]	Quelle, Verbindung
Al	1,6	0,28	¹⁾ Al ₂ O ₃
Ba	1,6	1,8	⁵⁾ BaCl ₂ , BaSO ₄ , Ba(NO ₃) ₂ , BaCO ₃
Ca	2,1	0,66	²⁾ CaSO ₄
Cr	0,54	0,35	¹⁾ 8 Verbindungen
Cs	1,5	2,35	²⁾ CsF, CsCl, CsBr, CsJ
Cu	0,35	0,22	¹⁾ CuO, ²⁾ CuSO ₄
Fe	0,28	0,4	¹⁾ Fe ₂ O ₃ , ²⁾ FeSO ₄
Hf	0,95	1,1	³⁾ HfO, HfC, HfN
K	1,1	0,85	¹⁾ K ₂ CrO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , ²⁾ KF, KCl, KBr, KJ, K ₂ SO ₄ , ⁵⁾ K ₂ CO ₃ , KNO ₃
Li	0,4	0,18	¹⁾ Li ₄ SiO ₄ , ²⁾ Li ₃ SiO ₄ , LiF, LiCl, LiBr, LiJ
Mg	0,72	0,26	²⁾ MgSO ₄ , ⁶⁾ MgF ₂
Na	1,1	0,43	²⁾ NaF, NaCl, NaBr, NaJ, Na ₂ SO ₄ , ⁵⁾ Na ₂ CO ₃ , NaNO ₃
Ni	0,42	0,39	¹⁾ NiO, NiCr ₂ O ₄
Pb	0,55	1,25	¹⁾ 8 Verbindungen
Rb	1,1	1,4	²⁾ RbF, RbCl, RbBr, RbJ
Si	0,65	0,19	¹⁾ Li ₄ SiO ₄ , SiO ₂ , ²⁾ Li ₃ SiO ₄
Ti	0,79	0,5	¹⁾ TiO ₂ ,
Zn	0,15		¹⁾ ZnO
Br	0,17	0,29	²⁾ LiBr, NaBr, KBr, RbBr, CsBr
C	0,16	0,043	⁵⁾ Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , BaCO ₃ , ⁴⁾ 11 organ. Verbindungen
Cl	0,35	0,12	²⁾ LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl
F	0,004	0,007	²⁾ LiF, NaF, KF, RbF, CsF
J	0,38	0,54	²⁾ LiJ, NaJ, KJ, RbJ, CsJ
N	0,02	0,019	¹⁾ (NH ₄) ₂ SO ₄ , Cr(NO ₃) ₃ , ⁵⁾ NaNO ₃ , KNO ₃ , ⁴⁾ KCN, Harnstoff
O	0,049	0,021	²⁾ 8 Sulfate, Na ₂ CO ₃ , NaNO ₃
P	0,35		³⁾ K ₂ HPO ₄ , KH ₂ PO ₄ , ⁴⁾ Malathion
S	0,38	0,18	¹⁾ (NH ₄) ₂ SO ₄ , ²⁾ 8 Sulfate

Tab. 17 : Zusammenstellung der in dieser Arbeit benutzten rel. Detektionsfaktoren von Salzen, Oxiden und Molekülverbindungen und deren effektiven atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeiten.

¹⁾ eigene Werte (Tab.7, S.41); ²⁾ aus [13]; ³⁾ aus [45]; ⁴⁾ aus [12]; ⁵⁾ aus [51]; ⁶⁾ aus [11].

(Beschluß Ar⁺ 400 eV, 1 mA/cm²).

Anhang B

Element	14.8.1991		20.7.1992			23.5.1993			
	St.1	St.2	St.1	St.2	St.3	St.1	St.2	St.3	St.4
C	28,0	25,9	28,3	15,8	15,0	38,7	16,1	17,4	18,3
N	18,9	19,5	16,8	15,2	7,2	14,6	19,4	13,4	15,0
O	37,1	39,3	37,0	48,5	44,6	36,6	50,6	40,7	32,1
S	9,39	10,46	9,52	14,49	6,91	8,78	12,0	4,44	2,52
Cl	1,85	0,51	-	0,29	4,38	-	-	4,32	6,18
Na	0,20	0,34	1,57	0,61	1,38	0,16	0,24	1,89	2,12
K	0,37	0,48	0,09	0,13	0,07	-	-	3,13	3,28
Mg	0,20	0,26	0,61	0,36	0,79	0,23	0,36	1,23	1,46
Al	1,49	1,42	0,56	0,65	8,60	0,31	0,27	2,15	5,25
Si	1,60	0,66	2,09	1,97	3,80	0,42	0,75	5,27	8,59
Ca	0,46	0,48	-	1,37	4,20	0,28	0,04	3,03	3,27
Ti	0,12	0,14	-	0,17	0,20	-	-	-	-
Fe	-	0,28	3,57	0,47	2,85	-	0,25	3,10	1,95

Tab.18 : Zusammensetzung in Atom-% der gesammelten Aerosolpartikel vom 23.5.93 in Leopoldshafen.

- unterhalb der Nachweisgrenze (Tab.8, S.45)

Anhang C

Verbindung	Y	ΔH_a [kcal/Mol]	\bar{M} [g/Mol]	M_2/M_1	a	γ	T_{melt} [°C]
NaNO ₃	1.10	86.0	17.00	0.43	0.84	0.19	307 ²⁾
KNO ₃	1.10	86.0	20.20	0.51	0.89	0.20	334 ¹⁾
Pb(NO ₃) ₂	0.64	82.0	36.78	0.92	1.00	0.26	470 ¹⁾
Na ₂ CO ₃	1.90	112.0	17.67	0.44	0.85	0.19	851
Na ₂ SO ₄	2.00	99.0	20.29	0.51	0.89	0.20	884
K ₂ SO ₄	1.50	99.0	24.86	0.62	0.95	0.21	1069
PbSO ₄	1.30	96.0	50.50	1.26	0.99	0.30	1170
TiO ₂	0.83	152.0	26.67	0.67	0.96	0.21	1830
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.78	63.4	8.81	0.22	0.59	0.18	235
SiO ₂	1.30	149.0	20.00	0.50	0.89	0.20	1725
Al ₂ O ₃	0.54	147.0	20.40	0.51	0.89	0.20	2072
K ₂ CrO ₄	0.67	102.0	27.71	0.69	0.97	0.21	968
Cr ₂ O ₃	0.96	128.0	34.40	0.86	0.99	0.22	2265
NiCr ₂ O ₄	1.25	320.0	32.39	0.81	0.99	0.22	1100 ¹⁾
Fe ₂ O ₃	0.95	115.0	32.00	0.80	0.99	0.22	1565
PbO	0.70	159.0	111.50	2.79	0.78	0.45	886
PbO ₂	0.65	77.5	79.73	1.99	0.89	0.35	290 ¹⁾
CuO	1.50	180.0	39.50	0.99	1.00	0.24	1326
Zn	0.66	31.0	65.38	1.63	0.94	0.32	907
W	0.45	203.0	183.85	4.60	0.59	0.76	3410
Mo	0.20	157.0	95.94	2.40	0.83	0.42	2610
Cr	0.80	95.0	52.00	1.30	0.98	0.30	1860
Zn	1.40	31.0	65.38	1.63	0.94	0.32	907
Nb	0.45	173.0	92.90	2.32	0.84	0.42	2470
Cu	1.65	81.0	63.00	1.58	0.95	0.31	1083
Al	0.85	78.0	26.98	0.67	0.96	0.22	660
Pb	2.40	47.0	207.20	5.18	0.54	0.85	328
Mo	0.64	157.0	95.94	2.40	0.83	0.42	2610

Tab.19 : Sputterausbeute Y , mittlere Molmasse \bar{M} , Massenverhältnis von Projektil M_2 und Probe M_1 , Stoßtransferfaktor γ , Rückstreuorkorrekturfaktor a , und Schmelztemperatur T_{melt} von Verbindungen und Metallen (Abb.26, S.67 und Abb.27, S.68).