

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5593

Tiefenauflösende Analyse organischer Substanzen in Mikropartikeln

J. W. G. Bentz

Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

Juli 1995

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5593

Tiefenauflösende Analyse organischer Substanzen in Mikropartikeln

Jürgen W.G. Bentz

Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

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 organischer Substanzen in Mikropartikeln

– Kurzfassung –

Organische Substanzen in Mikropartikeln beeinflussen in erheblichem Maße die Umwelt. Dabei spielen die Tiefenverteilung der Zusammensetzung und die Art der chemischen Verbindung eine besondere Rolle. Zur Analyse wurde Sekundärmassenspektrometrie eingesetzt, bei der durch Ionenbeschuss sukzessiv Probenmaterial schichtweise abgetragen und massenspektrometrisch untersucht wird. Die Analyse der Sekundärneutralteilchen (SNMS) gestattet eine tiefenaufgelöste, quantitative Elementanalyse, während die Analyse der molekularen Sekundärionen (SIMS) sich in besonderem Maße zur Charakterisierung von Verbindungen eignet.

Zur Berechnung von Elementkonzentrationen wurden aus atomaren SNMS-Signalen Detektionsfaktoren für Elemente organischer Verbindungen bestimmt. Die matrixabhängige Variation der Detektionsfaktoren beträgt im Mittel ca. $\pm 35\%$. Die Bestimmungsgrenzen für die Elemente bei Messung mit höchster Tiefenauflösung wurden zu 30–1400 ppm ermittelt. Geringe Anteile im Erosionsfluß machen Kohlenstoffcluster aus, deren Signale zur Bestimmung von Verbindungseigenschaften eingesetzt werden können. Der CH-Cluster dient zur Quantifizierung von H in molekularer Umgebung von C. Durch Bestimmung der Signalanteile von CH_2 und C_2 , die die atomaren Signale auf den Nominalmassen 14 D und 24 D überlagern, läßt sich in unbekanntem Proben mit hohem Gehalt an „organischem“ Kohlenstoff die Quantifizierung von N und Mg wesentlich verbessern.

Die zeitaufgelöste Messung von SNMS-Signalen ermöglicht die Ermittlung von Tiefenstrukturen. Zur Umrechnung der Erosionszeit in die entsprechende Tiefe wurden Erosionsraten organischer Verbindungen mit einer speziellen Wägemethode in Kombination mit SNMS bestimmt. Bei 400 eV- Ar^+ -Beschuss für eine Primärstromdichte von $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ betrug die mittlere Erosionsrate $2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Für Mikropartikel wurde direkt aus den SNMS-Intensitäten die Anzahl der pro Zeiteinheit emittierten Atome ermittelt, diesen Volumina zugeordnet und daraus zu jeder Zeit die Erosionsrate berechnet. Der Vergleich von gravimetrisch bestimmten mit Erosionsraten der internen Skalierung ergab eine gute Übereinstimmung. Auch für 5 keV- Ar^+ -Beschuss konnten durch Sputterausbeutenvergleich mit Graphit Erosionsraten errechnet werden. Es ergibt sich für die höhere Primärenergie bei einer Primärstromdichte von $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ eine mittlere Erosionsrate von $4.5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einer Variationsbreite von $\pm 45\%$.

Die Verbindungsanalyse mit SIMS bei 5 keV- Ar^+ -Beschuss mit substanziellem Materialabtrag wurde für eine Vielzahl organischer Substanzen untersucht. Die Intensitätsmusteranalyse negativer Clusterionen aus wenigen Atomen ermöglicht die weitgehende Charakterisierung organischer Verbindungsklassen. Es gelingt eine chemische Zuordnung des Elements C zu H nach Substanzklassen Graphit, PAH's, Alkanen und Verbindungen mit singulären Kohlenstoffatomen, die nicht durch Anwesenheit funktioneller Gruppen gestört wird. Es können auch N-organische Substanzen von organischen Substanzen ohne N und anorganischen N-Verbindungen mit Oxyanionen unterschieden werden. N-organische Substanzen können in Verbindungen mit Stickstoffgruppen ohne O und Amide bzw. Nitroverbindungen differenziert werden. Halogenorganische Verbindungen mit F, Cl und Br können erkannt werden. Weiterhin gelingt die Quantifizierung der Elemente H, N, Cl und Br in organischen Verbindungen. Dabei konnte die Nachweisgrenze der Verbindungscharakterisierung auf einige 100 ppm oder besser abgeschätzt werden. Die entwickelte Methode der Verbindungscharakterisierung konnte auf die SIMS-Analyse mit Beschuss durch 30 keV- Ga^+ -Ionen vollständig übertragen werden. Somit ist das Verfahren der Analyse kleiner Clusterionen zur Bestimmung des organischen Verbindungsinventars einer Probe bei unterschiedlichen Analysebedingungen anwendbar.

Mit den entwickelten Analysemethoden können organische Tiefenstrukturen sowohl elementanalytisch quantifiziert als auch tiefenaufgelöst nach Verbindungsklassen charakterisiert werden. Sie wurden zur Untersuchung von Betonpulver bzw. größenklassiert gesammelten Mikropartikeln angewendet.

In einer ersten Anwendung konnten geringe Mengen Aminoalkohol in Betonpulver mit SNMS und *n*SIMS quantifiziert werden. Da übereinstimmende Analysenergebnisse gefunden wurden, konnte die verbindungs-spezifische Quantifizierung mit *n*SIMS für organische Substanzen anhand der etablierten Elementanalyse mit SNMS validiert werden.

Weiterhin wurden größenklassiert gesammelte Mikropartikel untersucht, bei denen festgestellt wurde, daß der Hauptteil der Partikel einen Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ besitzt und damit ohne Behinderung über den Atmungstrakt in die Lunge gelangen kann.

Die Analyse der Zimmerbrandrauchpartikel ergab, daß diese hauptsächlich aus C, H_C, O und Cl bestehen. Cl stammt vermutlich von verbranntem PVC. Die Partikel zeigen eine Schichtstruktur mit einem Kern aus hochvernetzten, organischen Verbindungen und einer etwa 80 nm dicken Cl-haltigen Oberflächenschicht. Bei den Partikeln $< 1 \mu\text{m}$ besteht diese Schicht hauptsächlich aus organischen Cl-Verbindungen, während bei den Partikeln $> 1 \mu\text{m}$ in dieser Oberflächenschicht eher anorganischen Cl-Verbindungen nachgewiesen werden.

Ein sehr ähnliches Bild ergab sich für die Analyse der Rauchpartikel aus einem Verpackungsmaterialabbrand. Jedoch wurde als Halogen hier Br nachgewiesen, das aus der Verbrennung beigemengter Brandschutzmittel stammt. Dieses Br ist ebenfalls bei allen Partikeln in einer Oberflächenschicht lokalisiert. Mit zunehmender Partikelgröße nimmt die Schichtdicke von 25 nm bis auf 60 nm zu. Auf allen Partikeln wurde „organisches“ Br gefunden, während anorganische Br-Verbindungen nur bei Partikeln $< 1 \mu\text{m}$ nachgewiesen wurden.

Sowohl bei Zimmerbrandrauchpartikeln, als auch bei Verpackungsmaterialrauchpartikeln befand sich die größte Konzentration der Halogenverbindungen im Oberflächenbereich der Partikel und verstärkt dadurch die Wirkung auf die Umwelt.

Die Analyse der Außenluftaerosolpartikel aus Leopoldshafen ergab als Hauptbestandteile C, H_C, N, S und O. Es wurde für alle Partikelfractionen eine Schichtstruktur festgestellt. Die Partikel $< 1 \mu\text{m}$ bestehen aus einem Kern und einer 15 nm dicken Schicht. Der Kern der Partikel ist vollständig aus organischen, hochkondensierten Verbindungen aufgebaut und stammt entsprechend den gefundenen Br- und Pb-Spuren aus Verkehrsemissionen. Die deckende Oberflächenschicht besteht aus (NH₄)₂SO₄ und entsteht ebenfalls bereits in den Abgasen des Verkehrs. Die Partikel $> 1 \mu\text{m}$ bestehen aus einem Kern und einem System aus drei Schichten. Die Partikelkerne sind hauptsächlich aus Bodestäuben und Flugaschen aufgebaut. Zusätzlich werden noch geringe Mengen hochvernetzter organischer Verbindungen nachgewiesen. Darauf folgt eine 100 nm dicke innere Schicht aus ungesättigten organischen Substanzen, während die zweite darüberliegende 50 nm dicke Schicht gesättigte, organische Verbindungen aufweist. Im Oberflächenbereich liegt eine ca. 10 nm starke Schicht aus gesättigten organischen Verbindungen und (NH₄)₂SO₄ vor.

Die Analyse der Aerosolpartikel aus Freistett zeigte unterschiedliche Ergebnisse. Es werden zwar die gleichen Hauptkomponenten nachgewiesen, jedoch werden C und H_C in wesentlich geringeren Konzentrationen gefunden. Die Partikel $< 1 \mu\text{m}$ bestehen wahrscheinlich aus einem (NH₄)₂SO₄-Kern auf dem sich eine nicht deckende etwa 50 nm dicke Schicht mit „organischem“ Wasserstoff gesättigte Kohlenstoffschicht befindet. Bei den Partikeln $> 1 \mu\text{m}$ wurde ein Kern aus silikatischem Material nachgewiesen, auf dem sich eine 250 nm dicke Schicht aus (NH₄)₂SO₄ befindet. Darauf wird noch eine zweite 150 nm dicke Oberflächenschicht hauptsächlich aus gesättigten organischen Verbindungen gefunden.

Für alle Aerosolpartikel wurde ein Schichtaufbau gefunden. Bei den Partikeln des Außenluftaerosols aus Freistett wurden organische Substanzen an der Oberfläche gefunden. Es besitzt daher komplett andere Eigenschaften als die Aerosolpartikel aus Leopoldshafen, bei denen nahezu deckende Schichten anorganischer Salzverbindungen an der Oberfläche gefunden wurden. Durch die Hydrophobisierung der Oberfläche können die Partikeln nur erschwert aus der Atmosphäre ausgewaschen werden. Weiterhin unterliegen die organischen Substanzen reaktiven Umsetzungen mit Spurengasen und verstärken dadurch die Wirkung auf die Umwelt.

Depth-Resolved Analysis of Organic Compounds in Microparticles

– Abstract –

Organic compounds in microparticles affect considerably the environment. Therefore the depth distribution of the composition and the type of the chemical compound play an important role. Secondary mass spectrometry was used for analysis, in which sample material is eroded layerwise by ion bombardment and mass analysed. The analysis of the secondary neutral atoms (SNMS) allows depth-resolved element quantitation, while the analysis of molecular ions (SIMS) permits especially the characterisation of compounds.

To calculate the elemental concentration detection factors for elements in organic compounds were determined from SNMS-signals. The matrix dependent variation of the detection factors was on an average $\pm 35\%$. The detection limit for elements using highest depth resolution has been determined to 30–1400 ppm. A small part in the erosion flux are carbon clusters, whose signals could be used for characterising compound properties. The CH-cluster serves for quantification of H residing in the molecular neighbourhood of C. By determining the signal portion of CH₂ and C₂, which superimpose the elemental signals on the nominal masses 14 D and 24 D the quantification of N and Mg in samples with high contents of “organic” hydrogen could be essentially improved.

The time-resolved measurement of SNMS-signals provides the determination of depth structures. To convert the erosion time into corresponding depth the erosion rates of organic compounds have been determined using a special weighing method in combination with SNMS. On 400 eV-Ar⁺-bombardment using a primary ion current density of 1 mA·cm⁻², the average erosion rate was 2 nm·s⁻¹. For microparticles the quantity of the emitted atoms per time unit out of SNMS-intensities has been determined. From this the volumina of atoms were recalculated for each time. The comparison of gravimetric determined and internally scaled erosion rates leads to a good agreement. For 5 keV-Ar⁺-bombardment the erosion rates have been calculated by comparison of sputter rates with graphite. With the higher primary energy and primary current density of 1 mA·cm⁻² a average erosion rate of 4.5 nm·s⁻¹ with a variation of $\pm 45\%$ results.

For compound analysis, a multitude of organic compounds have been analysed by SIMS with substantial detract of material using 5 keV-Ar⁺-bombardment. The intensity pattern analysis of negative cluster ions renders the far-reaching characterisation of organic compound classes. The chemical assignment of the element C to H by compound classes graphite, PAH's, alkanes, and compounds with singular carbon atoms was successful, which is not disturbed by functional groups. N-organic compounds can be differentiated from organic compounds without N and inorganic N-compounds with oxyanions. N-organic compounds can be discriminated into compounds with nitrogen functional groups without O and Amides respectively nitrocompounds. halogen organic compounds with F, Cl, and Br can be identified. Furthermore the quantification of the elements H, N, Cl and Br in organic compounds is possible. Therefore the detection limit of the compound characterisation was found to be some 100 ppm. The developed Methods of compound characterisation has been totally transferred to the SIMS-analysis by bombardment with 30 keV-Ga⁺-ions. Hence, the method of analysis of small cluster ions for characterisation of the organic compound inventory could be used for different analysis conditions.

Using the developed analysis methods both the element analytical quantification and the depth-resolved compound characterisation of organic depth structures is possible. These methods have been applied to analyse concrete powder and size classified collected microparticles.

In a first application a small amount of amino alcohol in concrete powder has been quantified with SNMS and *n*SIMS. Getting the same results for both analysis techniques the compound specific quantification with *n*SIMS for organic compounds has been validated by the established elemental analysis with SNMS.

Furthermore size classified collected microparticles have been analysed. It was found, that the main part of the particles have diameters $< 1 \mu\text{m}$ and therefore can get into the respiration tract without any difficulty.

The analysis of particles generated by a household fire showed C, H_C , O and Cl to be the main constituents. Cl probably originates from burning down of PVC. All particles have a layer structure with a core containing highly netted organic compounds and a 80 nm thick surface layer containing all the chlorine. On the particles $< 1 \mu\text{m}$ Cl-organic compounds have been found, while on the particles $> 1 \mu\text{m}$ the surface layer mainly consists of inorganic Cl-compounds.

A similar image has been found for the analysis of smoke particles generated by burning down packaging material. The halogen detected herein is Br, which origins from combusted flame proofing agents. This Br is located on all particles in a surface layer. With increasing particle size the layer thickness increases from 25 nm to 60 nm thickness. On particles "organic" Br is found, whereas inorganic Br-compounds are identified only on particles $> 1 \mu\text{m}$.

For the particle generated by a household fire, as well as for the packaging material smoke particles, the largest concentration of halogen compounds has been found in the surface region, which aggravates the effect on the environment.

The analysis of outdoor aerosol particles from Leopoldshafen shows C, H_C , N, S, and O to be the main constituents. All particle fractions have a shell-like structure. The particles $< 1 \mu\text{m}$ consist of a core and a 15 nm thick layer. The cores of the particles are totally formed of organic, highly condensed compounds and are the same origin as Br- and Pb-traces found out of traffic emissions. The covering surface layer consist of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, which has been formed by vehicle exhaust, too. The particles $> 1 \mu\text{m}$ consist of a core and a system of three layers. The particle cores are mainly built of wind blown dust and fly ashes. Additionally small amounts of highly condensed organic compounds have been detected. Above that a 100 nm thick inner layer of unsaturated organic compounds is found, whereas the following second 50 nm thick layer consists of saturated organic compounds. In the surface region an approximately 10 nm thick layer of saturated organic compounds and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is detected.

The analysis of the aerosol particles from Freistett has different results. It is true that the same main constituents are detected, but C and H_C show lower concentrations. The particles $< 1 \mu\text{m}$ plausibly consist of a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ core on which a incomplete covering 50 nm thick with „organic“ hydrogen saturated carbon layer is found. On the particles $> 1 \mu\text{m}$ a core of silicatic material has been detected. Covering the core a 250 nm thick layer of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ has been determined. The surface layer is 150 nm thick and consists mainly of saturated organic compounds.

All aerosol particles showed a shell-like structure. On the outdoor aerosol particles from Freistett, organic substances have been detected at the surface. Therefore the aerosol has got different properties than the particles from Leopoldshafen, on which a nearly covering surface layers of inorganic salt compounds have been found. Considering that the particles of Freistett are more hydrophobic, the wash out from the atmosphere has been made harder. Furthermore the organic substances are subject to reactive conversions with trace gases and for this reason intensify the effect on the environment.

Inhaltsverzeichnis

<i>Inhaltsverzeichnis</i>	v
<i>Abbildungsverzeichnis</i>	ix
<i>Tabellenverzeichnis</i>	xiii
<i>1 Einleitung</i>	1
<i>2 Organische Substanzen in Mikropartikeln der Umwelt</i>	3
<i>3 Analytische Grundlagen</i>	7
3.1 Prinzip der Sekundärmassenspektrometrie	7
3.2 Der Zerstäubungsprozeß.....	8
3.2.1 Mechanismus.....	8
3.2.2 Sputterausbeute	9
3.2.3 Eigenschaften der Sekundärteilchen.....	10
3.2.4 Bildung mehratomiger Sekundärionen.....	11
3.2.5 Tiefenauflösung	12
3.2.6 Zerstäubung von nicht ebenen Oberflächen	12
3.3 Elementquantifizierung mit SNMS	13
3.4 Bestimmung der Erosionsraten.....	14
3.4.1 Gravimetrische Methode zur Bestimmung der Erosionsraten.....	14
3.4.2 Bestimmung der Erosionsraten durch Signalvergleich	15
3.4.3 Interne Tiefenskalierung	17
3.5 Fluorimetrie.....	18
<i>4 Experimentelles</i>	21
4.1 Art und Präparation der Proben	21
4.1.1 Reinsubstanzen.....	21
4.1.2 Modellsubstanzen.....	21
4.1.2.1 Umweltstandardproben	21
4.1.2.2 Schichtpartikel.....	21
4.1.2.3 Bedampfung von Pulverproben	21
4.1.3 Probenpräparation	22
4.1.4 Aerosolpartikel.....	22
4.1.4.1 Probennahme	22
4.2 Analyseapparatur INA-3	23
4.2.1 Allgemeiner Aufbau.....	23
4.2.2 SNMS.....	25
4.2.2.1 Plasmaparameter	25
4.2.2.2 Tiefenauflösung	26
4.2.2.3 Primärstromdichte.....	26

4.2.3 SIMS.....	27
4.2.3.1 Beschußbedingungen	27
4.2.3.2 Primärstomdichte	28
4.2.3.3 Tiefenauflösung.....	28
4.2.4 Steuerung und Datenbehandlung.....	28
4.2.4.1 Auswertung von Massenspektren	28
4.2.4.2 Auswertung von Zeitprofilen	28
4.3 Analyseapparatur TOF-SIMS III.....	29
4.3.1 Allgemeiner Aufbau.....	29
4.3.1.1 Flüssigmetallionenquelle und Beschußbedingung.....	29
4.3.1.2 Massenanalysator und Detektorsystem	29
4.3.1.3 Datenverarbeitung	30
4.4 Laserinduzierte Fluorimetrie.....	30
4.4.1 Allgemeiner Aufbau.....	30
4.4.1.1 Anregung	30
4.4.1.2 Spektrometer	30
4.4.2 Probenvorbereitung	31
4.4.3 Datenbehandlung.....	31
5 Modelluntersuchungen.....	33
5.1 Elementquantifizierung mit Plasma-SNMS	33
5.1.1 Bestimmung der Elementkonzentrationen	34
5.1.1.1 Relative Detektionsfaktoren.....	34
5.1.1.2 Informationen von Clustersignalen.....	35
5.1.2 Überprüfung der Elementquantifizierung mit Standardproben	39
5.1.3 Diskussion.....	42
5.1.3.1 Matrixeffekt bei der Quantifizierung	42
5.1.3.2 Bestimmungsgrenzen	45
5.1.4 Tiefenskalierung	46
5.1.4.1 Erosionsraten und Sputterausbeuten für die Beschußenergie von 400 eV.....	46
5.1.4.2 Absolute Detektions- und G-Faktoren für die Beschußenergie von 400 eV	48
5.1.4.3 Überprüfung mit laserinduzierter Fluorimetrie.....	52
5.1.4.4 Erosionsraten und Sputterausbeuten für die Beschußenergie von 5 keV.....	55
5.1.4.5 Überprüfung an beschichteten Mikropartikeln	57
5.1.5 Diskussion.....	58
5.1.5.1 Tiefenskalierung für die Beschußenergie von 400 eV	58
5.1.5.2 Tiefenskalierung für die Beschußenergie von 5 keV	60
5.2 Molekulare Charakterisierung mit SIMS.....	61
5.2.1 Integrale Charakterisierung durch Clusterionen mit wenigen Atomen.....	62
5.2.2 Charakterisierung des Kohlenstoffgerüsts.....	62
5.2.3 Charakterisierung des Stickstoffs	65
5.2.3.1 Quantifizierung	67
5.2.4 Charakterisierung von Halogenen	69
5.2.4.1 Quantifizierung	69
5.2.5 Untersuchung von Störungen durch intermolekulare Clusterionen.....	70

5.2.6 Einzelpartikelanalyse.....	73
5.2.7 Diskussion.....	75
6 Anwendungen.....	79
6.1 Rauchanalyse von einem Zimmerbrandversuch.....	79
6.1.1 Elementquantifizierung.....	80
6.1.2 Verbindungscharakterisierung.....	84
6.1.2.1 Charakterisierung der Kohlenstoffumgebung.....	84
6.1.2.2 Bestimmung von PAH's mit laserinduzierter Fluorimetrie	85
6.1.2.3 Charakterisierung des organisch gebundenen Chlors	86
6.1.3 Diskussion.....	89
6.2 Rauchanalyse aus dem Abbrand von Verpackungsmaterial	91
6.2.1 Elementquantifizierung.....	92
6.2.2 Verbindungscharakterisierung.....	94
6.2.3 Diskussion.....	96
6.3 Analyse von Außenluftaerosolpartikeln	97
6.3.1 Elementquantifizierung.....	99
6.3.2 Verbindungscharakterisierung.....	102
6.3.3 Einzelpartikelanalyse.....	104
6.3.4 Diskussion.....	110
6.4 Bestimmung von Aminoalkoholen in Betonproben	112
6.4.1 Diskussion.....	116
7 Zusammenfassung.....	117
8 Literatur.....	121
9 Substanzeanhang	I
10 SNMS-Anhang	III
11 nSIMS-Anhang.....	IV
12 Zeitprofilanhang	VI

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1:	Idealisiertes Schema der Partikelverteilung eines Aerosols. Prinzipielle Erscheinungsformen, Quellen, Partikelbildungs- und Entfernungsmechanismen	3
Abb. 3.1:	Prinzip der Sekundärmassenspektrometrie.....	7
Abb. 3.2:	Vereinfachte Darstellung der Stoßbereiche. a) einzelner Stoß, b) lineare Kaskade, c) Volumenanzregung.....	8
Abb. 3.3:	a) Energie- und b) Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute.....	10
Abb. 3.4:	a) Energie- und b) Winkelverteilung der austretenden Sekundärteilchen	10
Abb. 3.5:	Definition der Tiefenauflösung	12
Abb. 3.6:	Erläuterung der Fluoreszenz anhand eines Potentialkurvenschemas	18
Abb. 4.1:	Schematischer Aufbau der Apparatur zur Beschichtung von Partikeln mit organischen Substanzen (z.B. PAH's).....	22
Abb. 4.2:	Schematische Darstellung und Funktionsweise des Berner-Kaskadenimpaktors.....	23
Abb. 4.3:	Schematische Darstellung der Analyseapparatur INA-3 und der Probenanordnung	24
Abb. 4.4:	SNMS-Zeitprofil eines Si-Wafers mit einer 30 nm dicken SiO ₂ - und einer 70 nm dicken Si ₃ N ₄ -Schicht.....	26
Abb. 4.5:	SIMS-Zeitprofil eines Si-Wafers mit einer 30 nm dicken SiO ₂ -Schicht	27
Abb. 4.6:	Schematische Darstellung der lateral hochauflösenden Analyseapparatur TOF-SIMS III	29
Abb. 4.7:	Schematischer Aufbau der Laser-Induzierten-Fluorimetrie	31
Abb. 5.1:	SNMS-Spektrum von 2-Brom-7-nitrofluoren	33
Abb. 5.2:	Relative Detektionsfaktoren von O, N, Cl, Br. Abhängigkeit von der chemischen Umgebung.	35
Abb. 5.3:	Abhängigkeit des CH/C-Intensitätenverhältnisses von der H/C-Molekülstöchiometrie	36
Abb. 5.4:	Intensitätsveränderung im SNMS-Zeitprofil von Na ₂ CO ₃ während der Zugabe von D ₂	37
Abb. 5.5:	relative SNMS-Intensitäten CH/C bzw. CD/C von Fluoranthren mit und ohne D ₂ -Angebot.....	37
Abb. 5.6:	Abhängigkeit des C ₂ /C-Intensitätenverhältnisses vom korrigierten CH/C-Intensitätenverhältnis	38
Abb. 5.7:	Überprüfung der relativen Detektionsfaktoren an umweltrelevanten Standardproben	41
Abb. 5.8:	Vergleich der für organische Verbindungen bestimmten Detektionsfaktoren mit effektiven Ionisierungswahrscheinlichkeiten.....	43
Abb. 5.9:	Bestimmung von D _{AM} (C) organischer Verbindungen durch Auftragung von D _C (A) organischer Verbindungen als Funktion von D _{AM} (A) anorganischer Verbindungen.....	43
Abb. 5.10:	SNMS-Zeitprofil von 2-Brom-7-nitrofluoren auf In-Folie.....	46

Abb. 5.11: Bestimmung der Massenabtragsrate von Atrazin auf In-Folie.....	47
Abb. 5.12: Bestimmung der Intensitäten C, N und Cl für eine vollständig mit Atrazin bedeckte In-Folie	48
Abb. 5.13: Vergleich des tatsächlichen mit dem mittleren Verbindungsvolumen.....	50
Abb. 5.14: SNMS-Tiefenprofile von SiO ₂ -Partikeln mit Fluoranthenbeschichtung.....	52
Abb. 5.15: Verlauf der Erosionsrate im SNMS-Tiefenprofil von SiO ₂ -Partikeln mit Fluoranthenbeschichtung	53
Abb. 5.16: Bestimmung der Fluoranthenschichtdicke durch LIF an dem von den Partikeln abgelösten Fluoranthen.....	54
Abb. 5.17: Bestimmung der Intensität von C für eine mit Atrazin vollständig bedeckte In-Folie	56
Abb. 5.18: nSIMS-Tiefenprofil von Purospher RP-18®-Partikeln für die HPLC mit deckender Beschichtung kovalent angebundener Stearinsäure.....	57
Abb. 5.19: Darstellung der G _{korrr} -Faktoren aus Tab. 5.4	59
Abb. 5.20: nSIMS-Spektrum von 2-Brom-7-nitrofluoren	61
Abb. 5.21: Abhängigkeit des nSIMS-Intensitätenverhältnisses I(13 D)/I(24 D) vom Konzentrationsverhältnis c(H)/c(C) in organischen Substanzen.....	63
Abb. 5.22: Abhängigkeit der nSIMS-Intensitätenverhältnisse I(12 D)/I(24 D), I(13 D)/I(24 D) und I(36 D)/I(24 D) vom Kohlenstoffgerüst	63
Abb. 5.23: Zeitliches Verhalten der Intensitätenverhältnisse zur Kohlenstoffgerüstcharakterisierung	64
Abb. 5.24: Abhängigkeit der nSIMS-Intensitätenverhältnisse I(26 D)/I _{sum} , I(32 D)/I _{sum} und I(42 D)/I _{sum} von den N-organischen Verbindungen	66
Abb. 5.25: Quantifizierung der Stickstoffkonzentration in organischen N-Substanzen anhand des Intensitätenverhältnisses I(26 D)/I(24 D)	68
Abb. 5.26: Bestimmung des Intensitätenverhältnisses I(26 D)/I(24 D) aus dem Intensitätenverhältnis I(13 D)/I(24 D) bei reinen Kohlenwasserstoffen.....	68
Abb. 5.27: Quantifizierung des Chlorgehalts in organischen Substanzen anhand des Intensitätenverhältnisses I(47 D)/I(24 D).....	70
Abb. 5.28: Quantifizierung des Bromgehalts in organischen Substanzen anhand des Intensitätenverhältnisses I(91 D)/I(24 D).....	70
Abb. 5.29: Abhängigkeit der Intensitätenverhältnisse I(12 D)/I(24 D) bzw. I(36 D)/I(24 D) vom Molenbruch x der Mischung von Graphit mit Na ₂ CO ₃	71
Abb. 5.30: Abhängigkeit der Intensitätenverhältnisse I(26 D)/I _{sum} bzw. I(42 D)/I _{sum} vom Molenbruch x der Mischung von Pyren mit 1-Nitropyren	71
Abb. 5.31: Mischclusterintensitätenverhältnisse I(26 D)/I _{sum} in Abhängigkeit der Konzentration der Mischungen von Na ₂ CO ₃ mit NaNO ₃ bzw. Fluoranthen mit (NH ₄) ₂ SO ₄	72
Abb. 5.32: Mischclusterintensitätenverhältnisse I(26 D)/I _{sum} für Verdünnungen der Mischung von Fluoranthen : (NH ₄) ₂ SO ₄ = 1 : 1 mit NaCl	72
Abb. 5.33: Abhängigkeit der nSIMS-Intensitätenverhältnisse I(12 D)/I(24 D), I(13 D)/I(24 D) und I(36 D)/I(24 D) vom Kohlenstoffgerüst	73
Abb. 5.34: Abhängigkeit der nSIMS-Intensitätenverhältnisse I(26 D)/I _{sum} , I(32 D)/I _{sum} und I(42 D)/I _{sum} von N-organischen Substanzklassen	74
Abb. 6.1: Partikelgrößenverteilung von Zimmerbrandrauch in der Rauchfahne bestimmt durch Auswiegen.	80

Abb. 6.2:	Rasterelektronenaufnahmen von In-Folien mit Zimmerbrandrauchpartikeln der Größenklassen 0.3-0.8 µm (a) und 1.8-4.3 µm (b).....	80
Abb. 6.3:	SNMS-Spektrum der Zimmerbrandrauchpartikel der Größenklasse 0.8-1.8 µm.....	81
Abb. 6.4:	Atomkonzentrationen der Zimmerbrandrauchpartikel.....	82
Abb. 6.5:	SNMS-Tiefenprofil der Größenfraktion 0.3-0.8 µm der Zimmerbrandrauchpartikel.....	83
Abb. 6.6:	SNMS-Tiefenprofil der Größenfraktion 1.8-4.3 µm der Zimmerbrandrauchpartikel.....	84
Abb. 6.7:	Kohlenstoffcharakterisierung anhand der nSIMS-Tiefenprofile der Größenfraktionen 0.3-0.8 µm und 1.8-4.3 µm der Zimmerbrandrauchpartikel.....	85
Abb. 6.8:	LIF-Spektren der Größenfraktion 0.3-0.8 µm der Zimmerbrandrauchpartikel und Fluoranthen auf LiChrosorb™ Si60.....	86
Abb. 6.9:	PAH-Konzentrationsbestimmung der Zimmerbrandrauchpartikel anhand von Fluoranthen auf LiChrosorb™ Si60.....	86
Abb. 6.10:	Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses c(Cl)/c(C) durch nSIMS-Spektren der Zimmerbrandrauchpartikel.....	87
Abb. 6.11:	Konzentrationen chemisch verschiedener Chloranteile in Zimmerbrandrauchpartikeln.....	88
Abb. 6.12:	Bestimmung der Schichtdicke von „organischem“ Chlor bei Zimmerbrandrauchpartikeln.....	88
Abb. 6.13:	XPS-C 1s-Signal der Größenfraktion 4.3-10 µm der Zimmerbrandrauchpartikel.....	89
Abb. 6.14:	Konzentrationen der gefitteten Kohlenstoffspezies der XPS-C 1s-Signale der Zimmerbrandrauchpartikel.....	89
Abb. 6.15:	Größenverteilung von Partikeln aus dem Abbrand von Verpackungsmaterial in der Rauchfahne bestimmt durch Auswiegen.....	91
Abb. 6.16:	Atomkonzentrationen der Rauchpartikel aus dem Abbrand von Verpackungsmaterial.....	92
Abb. 6.17:	SNMS-Tiefenprofil der Größenfraktion 0.3-0.8 µm der Verpackungsmaterialrauchpartikel.....	93
Abb. 6.18:	SNMS-Tiefenprofil der Größenfraktion 1.8-4.3 µm der Verpackungsmaterialrauchpartikel.....	93
Abb. 6.19:	Kohlenstoffcharakterisierung anhand der Intensitätenverhältnisse der nSIMS-Tiefenprofile der Größenfraktionen 0.3-0.8 µm und 1.8-4.3 µm der Verpackungsmaterialrauchpartikel.....	94
Abb. 6.20:	Konzentrationen chemisch verschiedener Bromanteile in Verpackungsmaterialrauchpartikeln.....	95
Abb. 6.21:	Bestimmung der Schichtdicke von „organischem“ Brom bei Verpackungsmaterialrauchpartikeln.....	96
Abb. 6.22:	Partikelkonzentration der Größenklassen der beiden Sammelaktionen.....	98
Abb. 6.23:	Größenverteilung der Aerosolpartikel vom 12.7.94 auf den Impaktorstufen.....	98
Abb. 6.24:	Atomkonzentrationen der Aerosolpartikel der beiden Sammelaktionen.....	99
Abb. 6.25:	SNMS-Tiefenprofil der Aerosolpartikelfraktion $d_{75}=0.1-0.5$ µm aus Leopoldshafen vom 23.5.93.....	100
Abb. 6.26:	SNMS-Tiefenprofil der Aerosolpartikelfraktion $d_{75}=1.2-3.5$ µm aus Leopoldshafen vom 23.5.93.....	100

Abb. 6.27: SNMS-Tiefenprofil der Aerosolpartikelfraktion $d_{75}=0.1-0.6 \mu\text{m}$ aus Freistett vom 12.7.94.....	101
Abb. 6.28: SNMS-Tiefenprofil der Aerosolpartikelfraktion $d_{75}=1.2-3.0 \mu\text{m}$ aus Freistett vom 12.7.94.....	101
Abb. 6.29: Tiefenaufgelöste Bestimmung der Kohlenstoffchemie in den Aerosolpartikeln anhand der $n\text{SIMS}$ -Intensitätenverhältnisse $I(12 \text{ D})/I(24 \text{ D})$, $I(13 \text{ D})/I(24 \text{ D})$ und $I(36 \text{ D})/I(24 \text{ D})$	103
Abb. 6.30: Tiefenaufgelöste Charakterisierung N-organischer Substanzklassen in den Aerosolpartikeln anhand der $n\text{SIMS}$ -Intensitätenverhältnisse $I(26 \text{ D})/I_{\text{sum}}$, $I(32 \text{ D})/I_{\text{sum}}$ und $I(42 \text{ D})/I_{\text{sum}}$	104
Abb. 6.31: $n\text{SIMS}$ -Histogramme von zwei einzelnen Außenluftpartikeln, a) Partikel aus organischen Substanzen ohne N, b) Partikel aus organischen N-Verbindungen	105
Abb. 6.32: $n\text{SIMS}$ -Elementverteilungsbilder einer Probe mit Aerosolpartikeln aus Leopoldshafen vom 23.5.95, Stufe 3 ($d_{75} = 0,5-1,2 \mu\text{m}$).....	105
Abb. 6.33: Bestimmung der Kohlenstoffchemie einzelner Aerosolpartikel der Fraktion $d_{75}=0.5-1.2 \mu\text{m}$ anhand der $n\text{SIMS}$ -Intensitätenverhältnisse $I(12 \text{ D})/I(24 \text{ D})$, $I(13 \text{ D})/I(24 \text{ D})$ und $I(36 \text{ D})/I(24 \text{ D})$	106
Abb. 6.34: Korrelation von $I(36 \text{ D})$ und $I(79 \text{ D})$ für die Aerosolpartikel	107
Abb. 6.35: Prozentuale Einteilung der Aerosolpartikel nach Substanzklassen anhand der Kohlenstoffklassifizierung	107
Abb. 6.36: Charakterisierung einzelner Aerosolpartikel der Fraktion $d_{75}=0.5-1.2 \mu\text{m}$ nach N-organischen Substanzklassen anhand der $n\text{SIMS}$ -Intensitätenverhältnisse $I(26 \text{ D})/I_{\text{sum}}$, $I(42 \text{ D})/I_{\text{sum}}$ und $I(32 \text{ D})/I_{\text{sum}}$	108
Abb. 6.37: Korrelation von $I(26 \text{ D})$ und $I(42 \text{ D})$ für die Aerosolpartikel	109
Abb. 6.38: Korrelation von $I(42 \text{ D})$ und $I(32 \text{ D})$ für die Aerosolpartikel der Partikelfraktion $> 1.4 \mu\text{m}$	109
Abb. 6.39: Prozentuale Einteilung einzelner Außenluftaerosolpartikel nach Substanzklassen der N-Klassifizierung	110
Abb. 6.40: Beschaffenheit der Betonblöcke und Probenvorbereitung.....	113
Abb. 6.41: Eichung des SNMS-Konzentrationsverhältnisses $c(\text{N})/c(\text{Si})$ anhand der bekannten DMEA-Konzentration	113
Abb. 6.42: SNMS-Konzentrationsprofil durch einen Betonblock	114
Abb. 6.43: Eichung des $n\text{SIMS}$ -Intensitätenverhältnisses $I(26 \text{ D})/I(76 \text{ D})$ anhand der bekannten DMEA-Konzentration	115
Abb. 6.44: $n\text{SIMS}$ -Konzentrationsprofil durch einen Betonblock.....	115
Abb. 12.1: SNMS-Zeitprofil der Größenfraktion $0.3-0.8 \mu\text{m}$ der Verpackungsmaterialpartikel	VI
Abb. 12.2: SNMS-Zeitprofil der Größenfraktion $d_{75} = 1.2-3.5 \mu\text{m}$ der Aerosolpartikel aus Leopoldshafen vom 23.5.93	VI

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1:	Abschätzung der weltweiten Produktionsraten von Quellen atmosphärischer Partikel für das Jahr 1985	4
Tab. 2.2:	Menge organischer Verbindungsklassen in amerikanischen Stadtaerosolen	5
Tab. 2.3:	Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) organischer Verbindungen.....	5
Tab. 4.1:	Umweltstandardproben	21
Tab. 4.2:	In dieser Arbeit benutzte Einstellungen und Plasmaparameter für Plasma-SNMS mit der INA-3-Anlage.	25
Tab. 5.1:	Relative Detektionsfaktoren	34
Tab. 5.2:	Bestimmungsgrenzen c_{BG} (Massenkonzentrationen) errechnet aus drei Umweltstandardproben	42
Tab. 5.3:	Bestimmte Massenabtragsraten, Erosionsraten und Sputterausbeuten von Reinsubstanzen.....	47
Tab. 5.4:	Absolute Detektions- und G_{kor} -Faktoren von Reinsubstanzen.....	49
Tab. 5.5:	Radien der Elemente in organischen Verbindungen	51
Tab. 5.6:	Vergleich der Erosionsraten aus externer und interner Tiefenskalierung.....	51
Tab. 5.7:	Bestimmte Erosionsraten und Sputterausbeuten von Reinsubstanzen.....	56
Tab. 5.8:	Massenverlust durch Verdampfung im Vakuum, Ablation durch die UV-Komponenten des Plasmalichtes und Sputtern mit Ar^+ -Ionen	58
Tab. 5.9:	Molekülclusterionen, die zu den Signalen der ausgewählten Massen beitragen.....	65
Tab. 5.10:	Skalierungsfaktoren zur Übertragung der Kohlenstoffgerüstcharakterisierung mit $nSIMS$ -Intensitätenverhältnissen von 5 keV Ar^+ - auf 30 keV Ga^+ -Beschluß.....	74
Tab. 5.11:	Skalierungsfaktoren zur Übertragung der Charakterisierung N-organischer Substanzen mit $nSIMS$ -Intensitätenverhältnissen von 5 keV Ar^+ - auf 30 keV Ga^+ -Beschluß	75
Tab. 5.12:	Skalierungsfaktoren zur Übertragung der Charakterisierung organischer Chlorverbindungen mit $nSIMS$ -Intensitätenverhältnissen von 5 keV Ar^+ - auf 30 keV Ga^+ -Beschluß.	75
Tab. 6.1:	Quantenausbeuten von sechs PAH's in Cyclohexan bei Raumtemperatur.....	86
Tab. 6.1:	Expositionszeiten und Luftvolumen der Sammelaktionen.	97
Tab. 6.2:	Kriterien für die Klassifizierung einzelner Aerosolpartikel anhand der Kohlenstoffchemie	107
Tab. 6.3:	Kriterien für die Klassifizierung einzelner Aerosolpartikel anhand der Intensitätenverhältnisse für die Charakterisierung stickstofforganischer Verbindungen.....	109
Tab. 9.1:	Reinsubstanzen: Summenformeln, Reinheit, Hersteller.....	II
Tab. 10.1:	Intensitätenverhältnisse von Reinsubstanzen zur Bestimmung des organischen Wasserstoffs.....	III
Tab. 11.1:	Intensitätenverhältnisse von Reinsubstanzen zur Verbindungscharakterisierung mit $nSIMS$	V

I Einleitung

Feste Aerosolpartikel natürlichen, aber auch anthropogenen Ursprungs enthalten zu einem erheblichen Anteil organische Verbindungen, die häufig im Oberflächenbereich der Partikel lokalisiert sind [2, 7]. Dabei sind die auf den Partikeln befindlichen organischen Verbindungen von besonderer lufthygienischer Bedeutung. Weil die organische Deckschicht in der Regel eine erhöhte Hydrophobie des Partikels bewirkt, wird die Kondensation von Wasser auf den Partikeln behindert. Damit wird aber die Selbstreinigung der Atmosphäre von partikulären Schadstoffen beeinträchtigt, da diese vorwiegend auf der durch Wasseraufnahme verstärkten Sedimentation beruht [3, 4, 6]. Darüberhinaus wird aber auch die durch Wasseraufnahme verursachte Quellung von eingeatmeten Partikeln im Atmungstrakt vermindert, wodurch der Abscheidegrad der eingeatmeten Partikel durch die Ciliarbewegung der Luftröhre reduziert und damit die Schadstoffrezeption verstärkt werden kann [9]. Zudem sind viele anthropogen emittierte, organische Substanzen toxisch oder mutagen. Weiterhin sind die auf der Partikeloberfläche befindlichen organischen Stoffe dem Angriff reaktiver Spurengase der Atmosphäre ausgesetzt und unterliegen dadurch Umwandlungen, die ihr Gefährdungspotential noch verstärken können (z.B. Reaktion mit NO_2 , Bildung von Nitroderivaten [5]).

Der großen Bedeutung der örtlichen Verteilung der organischen Partikelbestandteile werden herkömmliche Analysemethoden nicht gerecht, die eine Lösungsmittelextraktion für organische Komponenten erfordern. Die vor allem wesentliche Tiefenverteilung kann jedoch durch die Anwendung oberflächenanalytischer Methoden bei gleichzeitigem Materialabtrag durch Ionenbeschuss ermittelt werden.

Vorarbeiten mit Reinsubstanzen und einfachen organischen Schichtproben haben gezeigt, daß sich mit plasmagestützter Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS) Tiefenprofile der Elementzusammensetzung mit hoher Auflösung erzielen lassen [40]. Aufgabe dieser Arbeit ist es, die tiefenauflösende Elementaranalyse mit SNMS an organischem Material zu vertiefen und auszubauen. Die für die Beurteilung der Wirkung, aber auch für das Verständnis von Herkunft und Bildung, wichtige ortsauflösende Charakterisierung des Verbindungsinventars war bislang ungelöst. Hier zielt die Arbeit auf die Ausarbeitung von Methoden, um trotz der abtragsbedingten Destruktion mit niedermolekularen Signalen der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) eine tiefenaufgelöste Verbindungscharakterisierung von organischen Anteilen in Umweltfeststoffen wie Aerosolpartikeln vornehmen zu können.

Aufbauend auf Vorarbeiten [27, 29, 40, 47, 62, 70, 71] zeigt die vorliegende Arbeit, wie mit SNMS und SIMS, integral über die gesamte Analysenfläche bzw. lateral auflösend eingesetzt, organische Substanzen auf Aerosolpartikeln weitgehend charakterisiert werden können. Es werden Verfahrensweisen zur Quantifizierung von Konzentration und Tiefe mit SNMS ermittelt und die Verbindungserkennung mittels SIMS untersucht. An Mikropartikeln mit definierten organischen Schichten und Umweltstandardproben werden die entwickelten Verfahren demonstriert und schließlich an Rauch- und Außenluftaerosolpartikeln angewandt. Mittels lateral hochauflösender SIMS wird zudem die chemische Klassifizierung von Einzelpartikeln durchgeführt. Zum Beweis der Universalität der entwickelten

analytischen Methode werden auch organische Bestandteile in Betonproben bestimmt. Zusätzlich wird laserinduzierte Fluorimetrie (LIF) als weitere Direktmethode zur Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) eingesetzt.

2 Organische Substanzen in Mikropartikeln der Umwelt

Die Luftverschmutzung steht seit geraumer Zeit im Brennpunkt der öffentlichen Diskussion. Die Verschmutzung besteht nicht nur aus gasförmigen Komponenten, sondern auch aus kolloidal 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 [1]. Für die Beurteilung gesundheitlicher Risiken für den Menschen, z.B. durch eingeatmete Stäube, ist neben der Partikelgrößenverteilung vor allem die chemische Zusammensetzung und die örtliche Verteilung der Komponenten von Bedeutung.

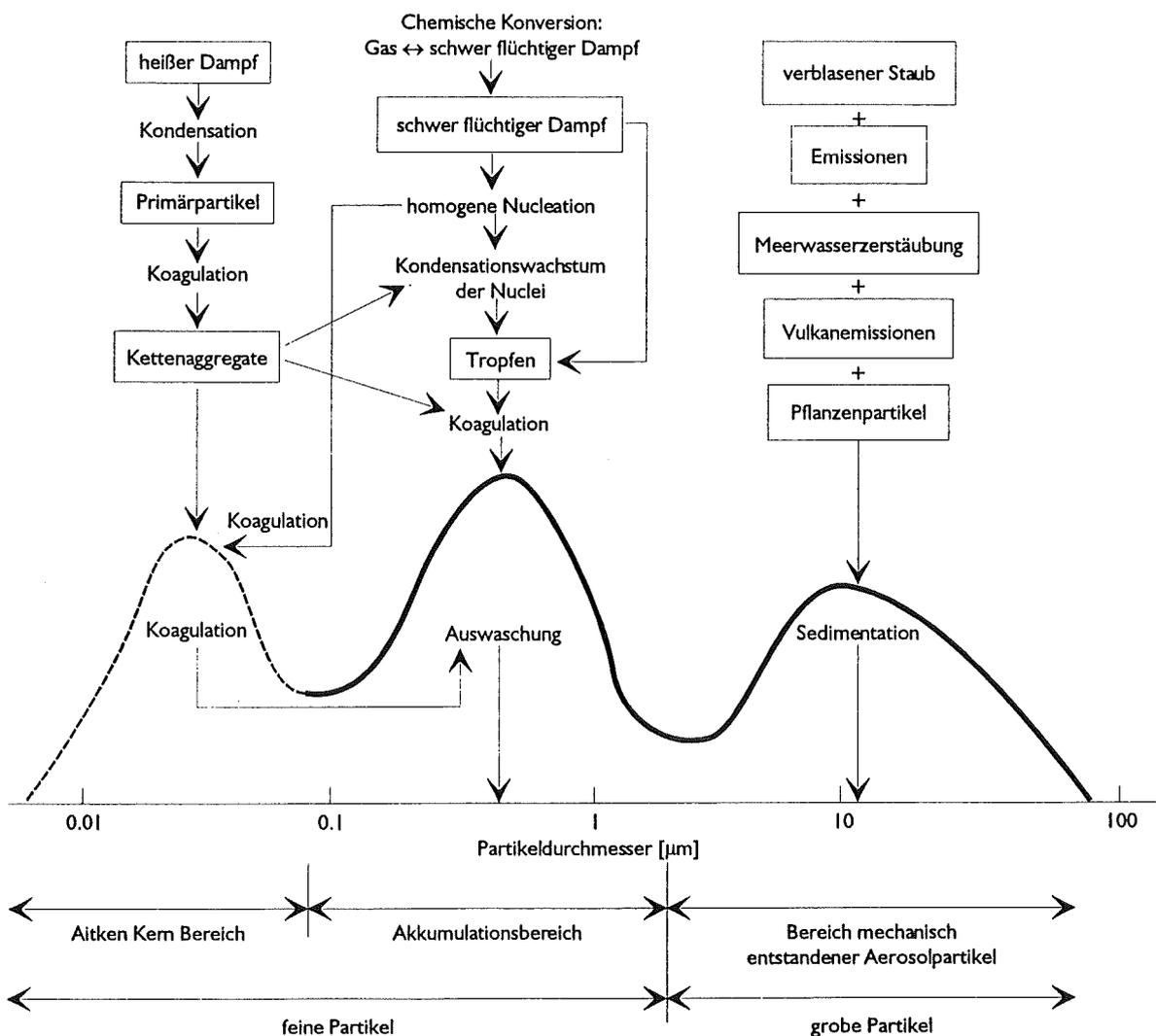


Abb. 2.1: Idealisiertes Schema der Partikelverteilung eines Aerosols [10]. Prinzipielle Erscheinungsformen, Quellen, Partikelbildungs- und Entfernungsmechanismen sind eingezeichnet [11].

Natürliche Quellen	[10 ⁶ t·a ⁻¹]	Anthropogene Quellen	[10 ⁶ t·a ⁻¹]
<i>Direkte Emissionen</i>		<i>Direkte Emissionen</i>	
Meersalz	1000	Kraftfahrzeuge	3
Mineralien	500	Stationäre Quellen	44
Vulkane	25	Industrielle Prozesse	56
Waldbrände	36	Müllbeseitigung	3
Meteoritenstaub	10	Verschiedenes	29
<i>Gas-Partikel-Konversion</i>		<i>Gas-Partikel-Konversion</i>	
Sulfat	244	Sulfat	220
Nitrat	75	Nitrat	40
Kohlenwasserstoffe	75	Kohlenwasserstoffe	15
Summe	1965	Summe	410
Summe total		2375 · 10 ⁶ t·a ⁻¹	

Tab. 2.1: Abschätzung der weltweiten Produktionsraten von Quellen atmosphärischer Partikel für das Jahr 1985 [12].

Die Korngrößen der Aerosolpartikel liegen im Bereich von 0.01–100 µm. Sie entstammen nicht nur direkten Emissionen von Partikeln, sondern auch Emissionen von Gasen, die zum einen in Partikelkeime konvertieren und sich zum anderen chemisch in eine andere Spezies umwandeln können, die wiederum zum Partikel kondensieren kann. Bildungsschema und Größenverteilung ist in Abb. 2.1 wiedergegeben. Die emissionsstärksten Quellen werden mit Emissionsraten in Tonnen pro Jahr in Tab. 2.1 aufgeführt.

In der Summe ergibt sich für die Korngrößenverteilung meist eine bimodale Funktion (durchgezogene Kurve in Abb. 2.1). Eine Fraktion von Partikeln mit Durchmessern < 1 µm, die überwiegend aus Gas-Partikel-Konversion hervorgegangen ist und eine Fraktion mit Durchmesser > 1 µm, die überwiegend durch mechanische Erosion entstanden ist. Die Fraktion der Aitken-Partikel < 0.1 µm (gestrichelte Kurve in Abb. 2.1) wird meist nicht gefunden, da diese innerhalb weniger Stunden zu größeren Partikeln koagulieren. Die Korngröße 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 10 Tage. Für das Auswaschen ist die Kondensation von Wasser auf der Oberfläche der Partikel notwendig [8]. Hydrophobe Partikel, z.B. durch einen hohen Anteil an organischen Substanzen im Oberflächenbereich der Partikel, verlangsamen darum den Auswaschprozeß, weshalb die Verweilzeit steigt. Sehr große Partikel (> 10 µm) Partikel sedimentieren innerhalb weniger Stunden aus.

Gerade bei anthropogenen Emissionen stellen die kohlenstoffhaltigen Partikel einen Anteil von 40% der Masse. Kohlenstoffhaltige Partikel bestehen aus zwei größeren Fraktionen – graphitischer oder schwarzer Kohlenstoff und organisches Material [14]. Graphitischer Kohlenstoff kann durch Verbrennungsprozesse entstehen und wird direkt emittiert. Organisches Material wird als Vorläufersubstanz emittiert und unterliegt dann Umwandlungsprozessen in der Atmosphäre [15].

Partikuläres organisches Material ist eine komplexe Mischung vieler Substanzklassen. Eine Zusammenfassung der Klassen, die in amerikanischen Stadt-aerosolpartikeln identifiziert werden konnten,

Verbindungsklasse	Konz. [ng·m ⁻³]	Verbindungsklasse	Konz. [ng·m ⁻³]	Verbindungsklasse	Konz. [ng·m ⁻³]
Alkane	4000	Alkene	2000	Alkylbenzole	300
Naphthaline	500	PAH's	10	Aromatische Säuren	90
Zyklische Ketone	48	Chinone	< 1	Phenole	< 1
Ester	29	Aldehyde	100	Azarene	< 1
N-Nitrosamine	< 1	Nitroverbindungen	10	S-Heterocyclen	< 1
SO ₂ -Derivate	2	Halogenalkane	320	Arlyhalogenide	3
Chlorphenole	6	Aliphatische Carbonsäuren	220	Aliphatische Dicarbonsäuren	200

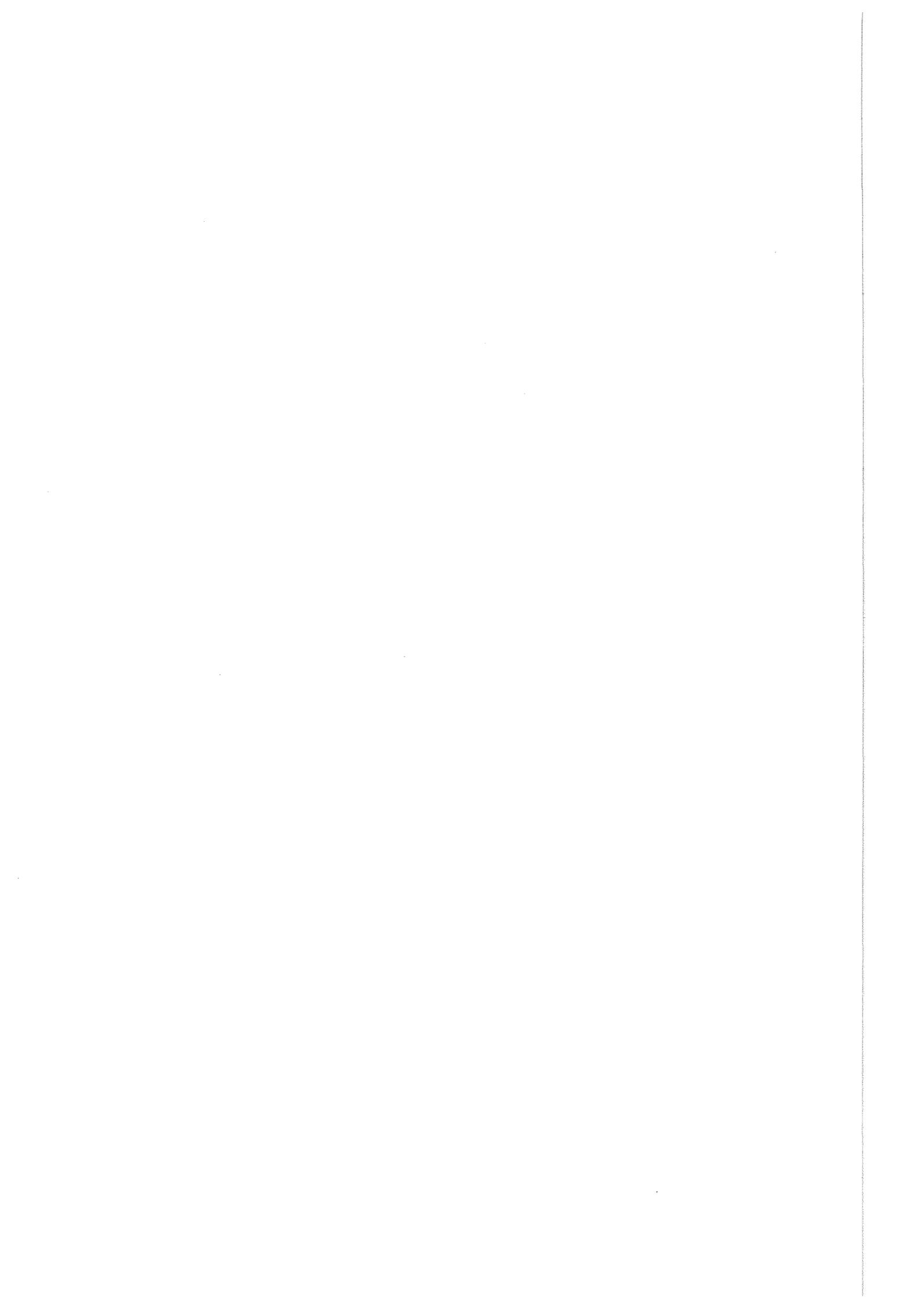
Tab. 2.2: Menge organischer Verbindungsklassen in amerikanischen Stadtaerosolen [18].

wird in Tab. 2.2 gegeben. Alkane, Alkene, Aromaten, und Polyaromaten sind direkt emittierte Substanzen. Alkane aus partikulärem Material bestehen im allgemeinen aus einer Kohlenstoffkette mit 17 bis 36 Kohlenstoffatomen. PAH's sind wohl die am meisten untersuchte Substanzklasse von Außenluftaerosolpartikeln. Obwohl sie nur eine kleine Fraktion der Partikelmasse bilden, werden unter ihnen anerkannte Karzinogene, z.B. Chrysen oder Benzo[g,h,i]perylen gefunden. Oxydierte Kohlenwasserstoffe, wie Carbonsäuren, Aldehyde, Ketone, Chinone, Phenole und Ester werden zum einen direkt von Verbrennungsquellen emittiert und zum anderen durch Oxidation bei ozono- und photolytischen Bedingungen in der Atmosphäre gebildet. Auch Nitroderivate organischer Substanzen konnten in Aerosolpartikeln identifiziert werden. Auch die stark krebserzeugend wirkenden N-Nitrosamine werden in Stadtaerosolpartikeln nachgewiesen. Schließlich werden auch noch Schwefelheterozyklen identifiziert.

Die Massenkonzentrationen von Aerosolpartikeln in der Atmosphäre beträgt $< 2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in ländlichen Gebieten und $> 200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in stark verschmutzten Industrieregionen. Die anthropogen verursachte Luftverschmutzung beträgt bereits 25 % der Gesamtverschmutzung und zeigt steigende Tendenzen [12, 13]. Die Verschmutzungen sind zu 40% organischer Natur mit, wie bereits dargestellt, stark gesundheitsschädigenden Substanzen. Der Gesetzgeber hat, um Schädigungen der Arbeiter zu vermeiden, Grenzwerte für die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) für organische Substanzen festgelegt (s. Tab. 2.3) [19].

Klasse	Substanzbeispiel	max. Massenstrom [kg·h ⁻¹]	MAK [mg·m ⁻³]
I: hoch toxisch	Polychlorierte Dibenzodioxine	< 1	20
II: mittel toxisch	Fluoranthren	2	100
III: gering toxisch	Docosan	3	150

Tab. 2.3: Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) organischer Verbindungen.



3 Analytische Grundlagen

3.1 Prinzip der Sekundärmassenspektrometrie

Für die ortsauflösende, chemische Analyse der Bestandteile in Mikropartikeln wurde Massenspektrometrie in Kombination mit einem materialabtragenden Verfahren eingesetzt, um Elementaranalyse und Verbindungscharakterisierung selektiv für jede Tiefe durchzuführen. Das Grundprinzip der Sekundärmassenspektrometrie ist in Abb. 3.1 dargestellt. Die Probe wird mit Ionen beschossen, wobei Sekundärteilchen aus der Probenoberfläche herausgelöst werden. Dieser Prozeß wird Zerstäubung oder Sputtern genannt. Emittiert werden vor allem neutrale Atome sowie atomare Ionen, mehratomige Neutralteilchen und molekulare Ionen, die alle zur Analyse herangezogen werden. Daneben verlassen noch Sekundärelektronen und Photonen die Probe. Die geringe, mittlere freie Weglänge von Atomen im Festkörper bedingt die Oberflächenempfindlichkeit dieser Methode. Durch kontinuierlichen, schichtweisen Materialabtrag werden während des Analysevorgangs ständig neue Oberflächen gebildet, wodurch eine tiefenaufgelöste Analyse möglich wird. Um Streuverluste der Primär- bzw. Sekundärteilchen auf ihrem Weg von der Ionenquelle zur Probe und von dort zum Detektor zu vermeiden, wird im Hochvakuum gearbeitet.

Die Analyse der zerstäubten positiven bzw. negativen Sekundärionen wird als Sekundärionenmassenspektrometrie *pSIMS* bzw. *nSIMS* bezeichnet, die Analyse der Neutralteilchen als Sekundärneutralmassenspektrometrie *SNMS*. Die Neutralteilchen müssen vor der massenspektrometrischen Analyse ionisiert werden. Dies kann durch Photonen oder Elektronen erfolgen. In dieser Arbeit wird dazu ein Ar-Niederdruckplasma mit Elektronenzyklotronresonanz eingesetzt, das sich direkt vor der Probe befindet. Die in das Plasma fliegenden, neutralen Atome 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 Ma-

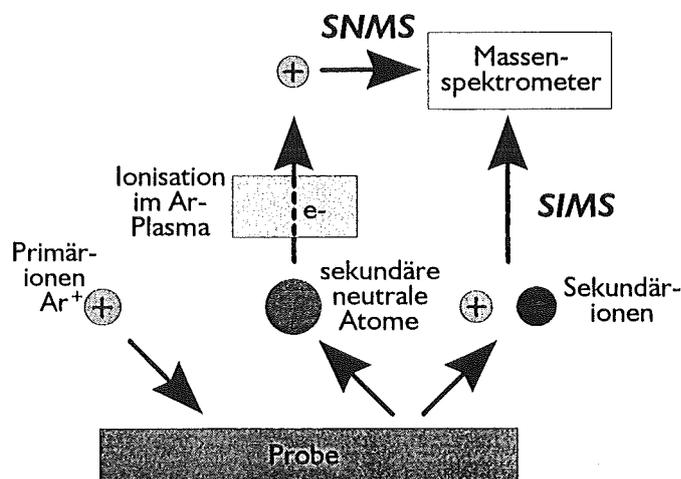


Abb. 3.1: Prinzip der Sekundärmassenspektrometrie.

terial zerstäubt. Der besondere Vorteil dieser Anordnung liegt darin, daß die Probenoberfläche senkrecht dem Beschuß ausgesetzt ist und das emittierte Material in der gleichen Richtung im Massenspektrometer nachgewiesen wird. Dadurch werden auch bei sehr rauen und zerklüfteten Probenoberflächen, wie z.B. Partikelproben, keine Bereiche der Probenoberfläche abgeschattet.

3.2 Der Zerstäubungsprozeß

3.2.1 Mechanismus

Der Beschuß eines Festkörpers mit Ionen einer Energie > 100 eV führt sowohl zum Materialabtrag, 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 Targetatom übertragene Energie seine Bindungsenergie im Gitterplatz erheblich, so wird es aus diesem herausgelöst und gibt seine Energie durch Stöße an andere Atome weiter, wodurch es zu Stoßkaskaden kommt. Wird durch das Projektil oder durch eine Stoßkaskade an ein 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 [75]:

- *Einzelner Stoß* („*single-knock-on regime*“). Bei Primärenergien von etwa 0.1–1 keV und leichten Primärteilchen werden überwiegend von Projektilen direkt gestoßene Probenatome gesputtert. Die Primärenergie reicht nicht zur Bildung von Kollisionskaskaden aus. Die Probenoberfläche wird nur in einem geringen Bereich geschädigt (Abb. 3.2 a).
- *Lineare Kaskade* („*linear-cascade regime*“). Primärteilchen mit Energien von 1–100 keV und mittleren Massen dringen tiefer in den Festkörper ein und verursachen Stoßkaskaden. Oberflächenatome werden vorwiegend durch sekundäre Rückstoßatome aus dem Festkörper gestoßen. Die Einflußzone hat eine Tiefe von einigen Nanometern (Abb. 3.2 b).
- *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. Sekundärteilchen werden vorwiegend durch prompte, thermische Emission gesputtert (Abb. 3.2 c).

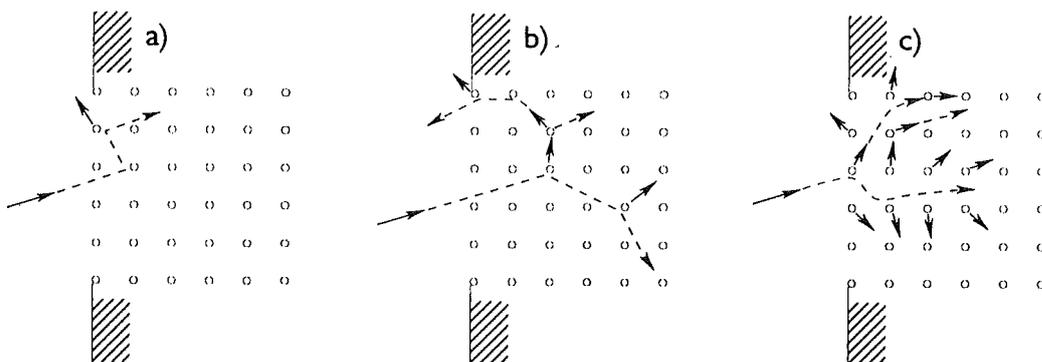


Abb. 3.2: Vereinfachte Darstellung der Stoßbereiche [75].
a) einzelner Stoß, b) lineare Kaskade, c) Volumenanregung.

In dieser Arbeit werden für die SNMS-Analyse Primärionen mit einer Energie von 400 eV angewandt. Damit werden die Sekundärteilchen hauptsächlich durch *Einzelnen Stoß* emittiert. Die SIMS-Analyse wird mit 5 keV Primärenergie angeregt. Dadurch wird die Emission von Sekundärteilchen durch Stoßkaskaden und *Volumenanregung* bestimmt.

Durch den Ionenbeschuß wird in der Einflußzone des Ionenstrahls die Morphologie der Probe sowie bei mehrkomponentigen Systemen die Zusammensetzung verändert. Leichter sputterbare Komponenten verlassen bevorzugt die Probenoberfläche. Dadurch kommt es in der Anlaufphase des Sputterereignisses in dieser Zone zu einer Abreicherung dieser Komponente. Nach einer kurzen Anfangsphase stellt sich ein stationärer Zustand 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 Festkörpervolumen in die veränderte Schicht gleich dem Fluß der die Probe verlassender Teilchen, d.h. die Zusammensetzung des Sekundärteilchenstroms ist identisch mit der Zusammensetzung des Festkörpers direkt unter der Einflußzone des Primärionenstrahls. Aufgrund der Durchmischung in dieser Einflußzone lassen sich Schichtsysteme mit scharfer Grenzschicht nur mit begrenzter Tiefenauflösung wiedergeben.

3.2.2 Sputterausbeute

Die Gesamtputterausbeute Y_{tot} einer Probe ist die Anzahl aller die Probe verlassenden Atome je eintreffendem Primärteilchen. Die partielle Sputterausbeute $Y(A)$ bezeichnet bei mehrkomponentigen Systemen die Anzahl an Atomen eines Elements A, die pro Primärteilchen die Probe verläßt. Die Gesamtputterausbeute ist demnach die Summe aller partiellen Sputterausbeuten.

Im Sputtergleichgewicht ist die partielle Sputterausbeute von Element A seiner Atomkonzentration $c(A)$ proportional:

$$Y(A) = c(A) \cdot Y_{\text{tot}} \quad \text{mit} \quad \sum_{\text{alle Elemente}} c(A) = 1 \quad \text{Gl. 3.1}$$

Mit dem Modell der linearen Stoßkaskaden haben SIGMUND und andere [75, 76] einen Zusammenhang zwischen der Sputterausbeute und makroskopischen Größen hergeleitet:

$$Y = \gamma \cdot \alpha \cdot \frac{E_P}{U_B} \cdot f(\varphi) \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{4 \cdot M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad \text{Gl. 3.2}$$

- γ : Energieübertragungsfaktor eines elastischen Stoßes
- M_1, M_2 : Masse des Primärteilchens bzw. der Probenatome
- α : Korrekturfunktion für Rückstreuprozesse
- E_P : Primärenergie des Projektils
- U_B : Oberflächenbindungsenergie der Probenatome
- $f(\varphi)$: Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute

Eine Korrektur für Rückstreuprozesse muß durchgeführt werden, da diese erst dann einen Einfluß auf die Sputterausbeute haben, wenn die Probenatome sehr viel schwerer sind, als die Primärteilchen.

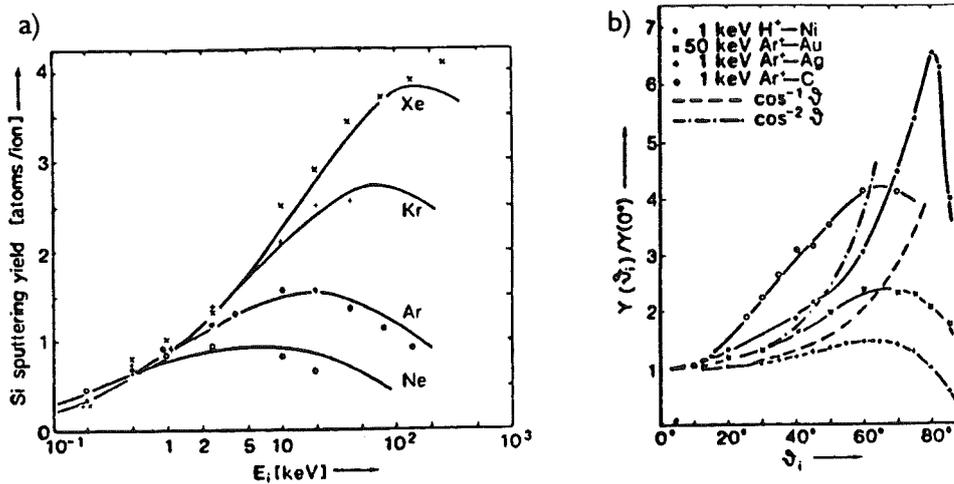


Abb. 3.3: a) Energie- und b) Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute [63].

Die Energieabhängigkeit der Sputterausbeute zeigt Abb. 3.3 a. Mit steigender Projektionmasse und Energie steigt auch die Sputterausbeute, da wegen der geringeren Eindringtiefe mehr Energie im Oberflächenbereich abgegeben wird. Bei sehr hohen Primärenergien dringen die Primärteilchen allerdings so tief in den Festkörper ein, daß die ausgelösten Stoßkaskaden nicht mehr die Oberfläche erreichen, weshalb die Sputterausbeute wieder sinkt.

Die Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute ist in Abb. 3.3 b dargestellt. Bei schrägem Beschuß wird mehr Energie in oberflächennahe Bereiche deponiert, weshalb mit steigendem Beschußwinkel die Sputterausbeute zunimmt. Bei Winkeln größer als ca. 70° nimmt die Streuung der Primärionen stark zu, und die Sputterausbeute sinkt schnell ab. Der Anstieg der Sputterausbeute folgt in der Regel einer cos-Funktion. Im Mittel gilt:

$$f(\varphi) = \cos^{-1.7} \varphi \quad \text{für } \varphi \text{ bis ca. } 70^\circ \quad [63]$$

Gl. 3.3

3.2.3 Eigenschaften der Sekundärteilchen

Der Erosionsfluß besteht zum größten Teil aus neutralen Atomen. Bei Metallen sowie auch bei Salzen wurde ein sehr großer Anteil neutraler Atome gefunden [21 bzw. 41]. Weil in den Signalen der neutralen Atome nahezu der gesamte Materialfluß enthalten ist, eignet sich SNMS für eine quantitative Analyse. Da aber nicht alle Atome die Oberfläche mit gleichen Eigenschaften verlassen, ist im atomaren Erosionsfluß noch ein Einfluß der ursprünglichen Umgebung der emittierten Atome im Festkörper

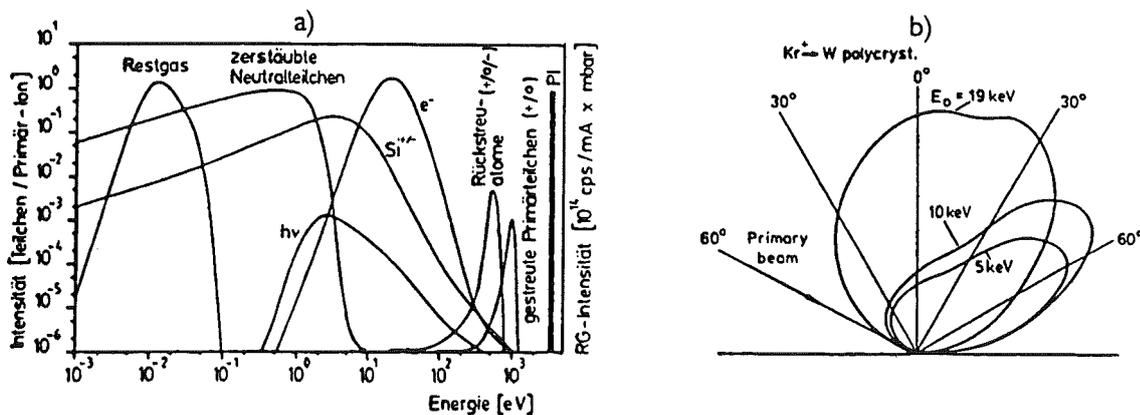


Abb. 3.4: a) Energie- und b) Winkelverteilung der austretenden Sekundärteilchen [77, 78].

enthalten. Diese geringe Abhängigkeit von der Chemie der Probe nennt man Matrixeffekt. Dagegen können die im Oberflächenbereich der Probe erzeugten, atomaren Sekundärionen Matrixeffekte bis einige Dekaden zeigen [22]. Neben Signalen von atomaren Ionen beinhalten SIMS-Spektren viele Signale mehratomiger Ionen (Clusterionen), die einen Rückschluß auf Verbindungen der ursprünglichen Probe zulassen sollten.

Sekundärteilchen verlassen die Probe mit unterschiedlichen Energie- und Winkelverteilungen. In Abb. 3.4 a sind schematisch die Energieverteilungen der verschiedenen Sekundärteilchen dargestellt. Die Verteilungen der Neutralteilchen und Sekundärionen besitzen ihr Maximum bei 2–10 eV. Von diesen werden in der Praxis durch Energiefilter niederenergetische, thermische und hochenergetische, gestreute Primärteilchen abgetrennt, um den Untergrund niedrig zu halten und die Sekundärteilchen empfindlich analysieren zu können.

Die Winkelverteilung der austretenden Sekundärteilchen entspricht einer \cos -Verteilung (s. Abb. 3.4 b). 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.

3.2.4 Bildung mehratomiger Sekundärionen

Für die Bildung mehratomiger Sekundärionen (Clusterionen) werden im wesentlichen zwei Mechanismen diskutiert [79]:

- *Direkte Emission.* Die Bildung eines Clusters durch Fragmentierung ursprünglicher Festkörperstrukturen wird als direkte Emission bezeichnet [80]. Zur Überwindung der Oberflächenbindungsenergie muß allerdings eine relativ hohe, kinetische Energie auf die Atome des Clusters übertragen werden, ohne die Bindung zwischen ihnen zu brechen. Dieser Mechanismus erklärt deshalb die Emission von Clustern mit Atomen hoher Massendifferenz und großen Bindungsenergien, wie z.B. Metalloxiden [43]. Die Zusammensetzung direkt emittierter Cluster gibt unmittelbar die Zusammensetzung der ursprünglichen Probe wieder. Daher gilt für die Sputterausbeute eines Clusters AB:

$$Y_{AB} \propto Y_{\text{tot}} \quad \text{Gl. 3.4}$$

- *Atomkombination.* Wenn nicht unmittelbar benachbarte Atome gleichzeitig in dieselbe Richtung emittiert werden und danach noch in oder dicht über der Oberfläche zu Clusterionen kombinieren, dann spricht man von Atomkombination. Auf diese Weise kann die Bildung schwach gebundener Clusterionen mit ähnlichen Massen erklärt werden [43]. Angesichts der kurzen Dauer einer Stoßkaskade kann eine Atomkombination nur während ein und derselben Stoßkaskade stattfinden, wenn durch eine Stoßkaskade mehrere Atome simultan ihren Gitterplatz verlassen. Da der Einfluß einer Stoßkaskade nur wenige Atomlagen reicht (sowohl lateral, als auch in die Tiefe, d.h. im Volumen ca. 100 Atome bei Beschuß mit Ar^+ , 1 keV [81, 82]), geben auch diese Cluster die chemische Matrix der Probe wieder. Wegen der Durchmischung im Einflußbereich der Stoßkaskade geben diese Cluster nicht die unmittelbare Gitternachbarschaft wieder, sondern die stöchiometrischen Verhältnisse im molekularen Nahbereich. Im Sputtergleichgewicht gilt zusammen mit Gl. 3.1 für ein Cluster AB [79]:

$$Y_{AB} \propto Y_A \cdot Y_B \propto c_A \cdot c_B \cdot Y_{\text{tot}}^2 \quad \text{Gl. 3.5}$$

Sowohl durch Fragmentierung als auch durch Atomkombination entstandene Cluster geben die unmittelbare Nachbarschaft der Atome im Festkörper wieder, d.h. der Sputtermechanismus bei der Clusterbildung ist nur von sekundärem Interesse. Vielmehr erhält man von Clusterionen jeglicher Art Informationen zur Charakterisierung des Verbindungsinventars.

3.2.5 Tiefenauflösung

Die Genauigkeit, einen Schichtwechsel in einer Probe zu bestimmen, wird die Tiefenauflösung genannt. Durch die veränderte Schicht im Einflußbereich des Ionenstrahls werden die Grenzflächen zwischen zwei in der ursprünglichen Probe vorliegenden Komponenten mit scharfem Übergang durchmischt. Da die Sputterausbeute eine Inzidenzwinkelabhängigkeit aufweist (s. Gl. 3.3), erfolgt der Materialabtrag nicht streng oberflächenparallel. Weiterhin treten Primärstromdichteninhomogenitäten auf, und es wirken sich morphologische Eigenschaften der Oberfläche aus. Dadurch gleicht das Tiefenprofil einer Probe mit einem exakten Schichtwechsel nicht einem idealen Kastenprofil, sondern einer Funktion ähnlich der integrierten Gauß'schen Fehlerfunktion [83].

In Abb. 3.5 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. Voraussetzung für eine 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 in besonderer Weise erfüllt.

3.2.6 Zerstäubung von nicht ebenen Oberflächen

Partikelproben besitzen im Mittel eine Oberfläche mit etwa statistischer Verteilung aller Flächenorientierungen. Erfolgt der Beschuß der Partikel parallel zur Probennormale, dann entspricht die Häufigkeitsverteilung aller vorhandenen Beschußwinkel gegenüber der Flächennormalen denen einer Halbkugel [62].

Die Primärionendichte sinkt mit zunehmender Steilheit der Probenoberfläche gegenüber der Einschubrichtung mit $\cos(\varphi)$, d.h. bei senkrechtem Beschuß einer Halbkugel an den Flanken. Dagegen steigt die Sputterausbeute gemäß Gl. 3.3 mit zunehmender Steilheit bis zu $\varphi \approx 70^\circ$ mit ca. $\cos^{-1.7}(\varphi)$ [63]. Bis zu diesen Winkeln bleibt nur eine schwache Winkelabhängigkeit von $\cos^{-0.7}(\varphi)$, d.h. es wird in erster Näherung oberflächenparallel abgetragen. Bei höheren Winkeln fällt sowohl die Stromdichte

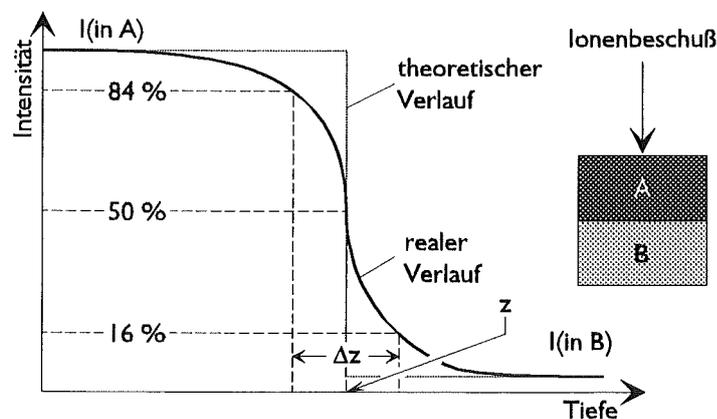


Abb. 3.5: Definition der Tiefenauflösung

auf die Probenoberfläche als auch die Sputterausbeute, so daß ein starker Abfall der Abtragsrate auftreten sollte. Dieser wird jedoch durch gestreute Projektile von der Folie teilweise kompensiert [22]. Daher ist für das ganze Partikel näherungsweise oberflächenparalleler Abtrag zu beobachten.

3.3 Elementquantifizierung mit SNMS

Zur quantitativen Elementbestimmung muß die gemessene Intensität eines Elements mit der Konzentration im Festkörper in Beziehung gebracht werden. Für die Intensität $I(A_i)$ eines Isotops A_i von Element A mit der Atomkonzentration $c(A)$ gilt im Sputtergleichgewicht [21, 84, 85]:

$$I(A_i) = \dot{N}_0 \cdot Y_{\text{tot}} \cdot c(A) \cdot k_i(A) \cdot D^0(A) \quad \text{Gl. 3.6}$$

$$\text{mit } D^0(A) = \alpha(A) \cdot \beta(A) \cdot g(A) \cdot T(M_A) = \alpha(A) \cdot G \cdot T(M_A) \quad \text{Gl. 3.7}$$

\dot{N}_0 : Primärteilchenstrom [s^{-1}]

$k_i(A)$: Isotopenanteil des gemessenen Isotops A_i von Element A

Y_{tot} : Gesamtputterausbeute

$D^0(A)$: absoluter Elementdetektionsfaktor

$\alpha(A)$: effektive Ionisierungswahrscheinlichkeit der neutralen Atome

$\beta(A)$: Anteil gesputterter neutraler Atome am gesamten Erosionsstrom

$g(A)$: Transmissionsfaktor

$T(M_A)$: Massenabhängigkeit der Transmission des Spektrometers

G : ionisationunabhängiger Empfindlichkeitsanteil

In dieser Arbeit wurden die Neutralteilchen in einem Ar-Niederdruckplasma nachionisiert (s. Kap. 4.2.1, S. 23). Die Ionisierungswahrscheinlichkeiten $\alpha(A)$ aller Elemente wurden für diese Anordnung von WUCHER [26] berechnet.

Die Werte von $\beta(A)$, $g(A)$ und $T(M_A)$ sind in der Regel nicht bekannt und darüber hinaus stark von einer Vielzahl Meßparametern abhängig, die nur schwer exakt reproduziert werden können. Da in der Regel relative Konzentrationen gefragt sind, werden Konzentrationen einer Messung relativ zueinander mit relativen Elementdetektionsfaktoren bestimmt:

$$\frac{I(A)}{I(R)} = \frac{c(A) \cdot D^0(A)}{c(R) \cdot D^0(R)} = \frac{c(A)}{c(R)} \cdot D_R(A) \quad \text{Gl. 3.8}$$

$$\text{mit } I(A) = \sum_i I(A_i) = I(A_i) / k_i(A) \quad \text{Gl. 3.9}$$

$I(A)$: Elementintensität von Komponente A

$I(R)$: Elementintensität von Referenzelement R

$c(A)$, $c(R)$: Atomkonzentrationen von A bzw. R

$D^0(A)$, $D^0(R)$: absolute Elementdetektionsfaktoren von A bzw. R

$D_R(A)$: relativer Elementdetektionsfaktor des Elements A bezüglich des Referenzelements R

Mit Hilfe von Gl. 3.8 lassen sich mit Standardsubstanzen bekannter Zusammensetzung relative Detektionsfaktoren bestimmen. Entsprechend können mit bekannten, relativen Detektionsfaktoren über Gl. 3.8 von unbekanntem Proben die Konzentrationen bestimmt werden.

Wünschenswert wäre, wenn relative Elementdetektionsfaktoren unabhängig von der chemischen Zusammensetzung einer Probe und damit nur abhängig von der Ionisierungswahrscheinlichkeit im Plas-

ma wären. Für diese Unabhängigkeit müßte gelten, daß immer alle emittierten Teilchen als neutrale Atome mit der gleichen Energie- und Winkelverteilung abgetragen würden. Dadurch würden die benutzten atomaren Signale die gesamte Masse enthalten und ihre Konversion zu Konzentrationen könnte mit gleichen Empfindlichkeitsfaktoren erfolgen. Inwieweit dies für organische Verbindungen zutrifft, war u.a. Gegenstand dieser Arbeit.

3.4 Bestimmung der Erosionsraten

Zur Tiefenanalyse mit SNMS werden die Signale bei stetigem Materialabtrag zeitabhängig aufgezeichnet. Zur Umrechnung der Sputterzeit in eine Tiefe werden drei Wege in dieser Arbeit beschrieben und erprobt. Zum ersten können mit Standardsubstanzen und einer Wägemethode Erosionsraten bestimmt werden. Mit diesen extern bestimmten Erosionsraten kann die Sputterzeit von unbekanntem Proben ähnlicher Zusammensetzung umgerechnet werden (externe, gravimetrische Methode). Zum zweiten können die Zählraten der SNMS-Spektren von Pulverproben mit denen einer Pulverprobe mit bekannter Zerstäubungsrate (hier Graphit) unter sonst identischen Verhältnissen verglichen werden (externe, signalvergleichende Methode). Zum dritten können die atomaren SNMS-Signale eines Zeitprofils benutzt werden, um mit Kenntnis der tatsächlichen Anzahl an zerstäubten Atomen und deren Atomvolumen auf das zerstäubte Probenvolumen zu schließen (interne Methode).

Erosionsraten für Partikelproben sind unbekannt und möglicherweise anders als die glatter Proben. Somit besteht die Notwendigkeit, für die angestrebte Partikelanalyse gleichartige Modellsubstanzen zu benutzen. Weiterhin besitzen organische Substanzen im allgemeinen elektrisch isolierenden Charakter. Unter Ionenbeschuß laden sich kompakte Proben dieser Substanzen so stark auf, daß die Meßergebnisse verfälscht werden. Zur Bestimmung von Erosionsraten wurden deshalb auf Metallfolie gepreßte Pulver verwendet, da zum einen auftretende Ladung von den Pulverkörnern auf die sie umgebende Metallfolie abfließen kann; und zum anderen können emittierte Sekundärelektronen die Aufladung der Pulverkörner kompensieren. Desweiteren gleicht die Morphologie von Pulverproben denen von Aerosolpartikelproben.

3.4.1 Gravimetrische Methode zur Bestimmung der Erosionsraten [42]

Beim Ionenbeschuß einer zum Teil mit Pulver bedeckten Metallfolie trifft der Primärstrom \dot{N}_0 zum Teil auf Partikelmaterial \dot{N}_p und zum Teil auf unbedeckte Trägerfolie \dot{N}_T . Es gilt:

$$\dot{N}_0 = \dot{N}_p + \dot{N}_T \quad \text{Gl. 3.10}$$

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

$$\theta_p = \frac{\dot{N}_p}{\dot{N}_p + \dot{N}_T} = \frac{\dot{N}_p}{\dot{N}_0} \quad \text{Gl. 3.11}$$

Der Stromanteil auf die unbedeckte Trägerfolie ($1 - \theta_p$) ist nach Gl. 3.6 der atomaren Intensität des Trägerfolienmaterials proportional, weshalb gilt:

$$\theta_T = 1 - \theta_p = \frac{I(T)}{I^0(T)} \quad \text{Gl. 3.12}$$

wobei $I^0(T)$ die Intensität einer leeren Trägerfolie ist. Wenn keine Aufladung der Partikel vorliegt, dann entspricht der Stromanteil Θ_T dem Bedeckungsgrad der 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 zusammen:

$$\dot{m} = \dot{m}_p + \dot{m}_T = \dot{m}_p^0 \cdot \Theta_p + \dot{m}_T^0 (1 - \Theta_p) \quad \text{Gl. 3.13}$$

Dabei bezeichnen \dot{m}_p^0 den Massenverluststrom des reinen Pulvermaterials und \dot{m}_T^0 den Massenverluststrom einer unbedeckten Trägerfolie. Durch Kombination von Gl. 3.12 und Gl. 3.13 ergibt sich daraus:

$$\dot{m} = \dot{m}_p^0 + (\dot{m}_T^0 + \dot{m}_p^0) \cdot \frac{I(T)}{I^0(T)} \quad \text{Gl. 3.14}$$

Dies entspricht einer linearen Beziehung zwischen den meßbaren Größen Gesamtmassenverluststrom \dot{m} und Intensität der Trägerfolie $I(T)$. Es wird nun eine Reihe von Proben mit unterschiedlicher Pulverbedeckung und damit unterschiedlichen Θ_p gemessen. Der gesuchte Wert \dot{m}_p^0 ergibt sich als Ordinatenabschnitt aus einer linearen Extrapolation der gemessenen Gesamtmassenverlustströme \dot{m} und der zugehörigen Trägerfolienintensitäten $I(T)$.

Aus dem Massenverluststrom des Pulvermaterials \dot{m}_p^0 , der Molmasse M_p des Pulvermaterials, der Avogadrokonstante N_A , der Faradaykonstante F und der Anzahl an Atomen pro stöchiometrischer Einheit ν_p läßt sich die Sputterausbeute des Pulvers bestimmen:

$$Y_{\text{tot}}(P) = \frac{\dot{m}_p^0 \cdot N_A \cdot \nu_p}{M_p \cdot \dot{N}_0} \quad \text{Gl. 3.15}$$

Die Sputterausbeute von Partikelproben unter senkrechtem Beschuß sollte etwas höher sein als die von entsprechenden ebenen Proben, da durch die Verteilung der Flächenorientierungen der mittlere Beschußwinkel höher liegt. Dagegen wirkt die Redeposition zwischen sich gegenüberliegenden Probenflächen, so daß in der Summe Kompensation auftritt [22].

Aus der Sputterausbeute $Y_{\text{tot}}(P)$, der Fläche unter Ionenbeschuß A und der Dichte ρ läßt sich die Erosionsrate, der Tiefenvorschub pro Zeiteinheit, berechnen:

$$\dot{z} = \frac{\dot{m}_p^0}{\rho \cdot A \cdot f_A} \quad \text{Gl. 3.16}$$

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, S. 12).

3.4.2 Bestimmung der Erosionsraten durch Signalvergleich [67]

Der Elementnachweis sollte bei identischen Meßbedingungen und unter Berücksichtigung der effektiven atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeit α für alle Atome gleich empfindlich sein. Daher gilt für den Vergleich der Zählrate eines Elements $I(A)$ einer Pulverprobe A mit der Zählrate einer Referenzsubstanz $I(G)$ (hier Graphit) nach Gl. 3.6 und Gl. 3.9:

$$Y_{\text{tot}}(A) = \frac{I(A)}{I(G)} \cdot Y_{\text{tot}}(G) \cdot \frac{\dot{N}_0(G) \cdot c(G) \cdot g(G) \cdot \beta(G) \cdot \alpha(G) \cdot T(M_G)}{\dot{N}_0(A) \cdot c(A) \cdot g(A) \cdot \beta(A) \cdot \alpha(A) \cdot T(M_A)} \quad \text{Gl. 3.17}$$

$I(A), I(G)$: atomares Signal des Elementes A und des Kohlenstoffs von Graphit

$Y_{\text{tot}}(A)$: Sputterausbeute der Verbindung A

$Y_{\text{tot}}(G)$: Sputterausbeute der Referenzsubstanz Graphit

$c(A), c(G)$: Konzentration des Atoms A in AB, Konzentration von Graphit

Die Transmisson im Spektrometer sollte für Atome vergleichbarer Masse in erster Näherung identisch sein, d.h. $g(G) \cdot T(M_G) = g(A) \cdot T(M_A)$. Der Anteil neutral emittierter Atome wird für beide Proben als gleich angenommen ($\beta(G) = \beta(A) \cong 1$), da der Erosionsfluß nahezu nur aus neutralen Atomen besteht (s. Kap. 3.2.3, S. 10). Da in dieser Arbeit nur Erosionsraten organischer Verbindungen mit atomaren Kohlenstoffsignalen bestimmt wurden und die Bezugssubstanz Graphit ist, sind die effektiven atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeiten $\alpha(G)$ und $\alpha(A)$ identisch. Die Referenzsubstanz Graphit besteht nur aus Kohlenstoff; damit ist die Konzentration $c(G) = 1$. Dann vereinfacht sich Gl. 3.17 zu:

$$Y_{\text{tot}}(A) = \frac{I(A)}{I(G)} \cdot Y_{\text{tot}}(G) \cdot \frac{\dot{N}_0(G)}{\dot{N}_0(A) \cdot c(A)} \quad \text{Gl. 3.18}$$

Um die Intensität des reinen Probenmaterials zu bestimmen, wurden Pulverproben mit unterschiedlicher Bedeckung hergestellt. Bei verschiedenen Pulverproben variiert nur die Bedeckung der Metallfolie mit Probenmaterial ϑ_p und damit der Anteil des Primärstromes, der auf das Probenmaterial trifft. Da der Primärstrom nach Gl. 3.6 der Intensität eines Elements proportional ist, läßt sich in Analogie zu Gl. 3.14 schreiben:

$$I(P) = I^0(P) - I^0(P) \cdot \frac{I(T)}{I^0(T)} \quad \text{Gl. 3.19}$$

$I(P), I(T)$: atomares Signal des Pulvers und der Trägerfolie

$I^0(P), I^0(T)$: atomares Signale des reinen Pulver und der unbedeckten Trägerfolie

Dies entspricht einer linearen Beziehung zwischen dem atomaren Signal des Pulvers $I(P)$ und dem atomaren Signal der Trägerfolie $I(T)$. Es wird nun eine Reihe von Proben mit unterschiedlicher Pulverbedeckung und damit unterschiedlichen ϑ_p gemessen. Da mit der Abnahme des Trägersignals das Pulversignal zunimmt, läßt sich das Signal der reinen Pulverprobe für den Wert $I(T) = 0$ berechnen. Die Intensität des Pulvers bei voller Bedeckung $I^0(P)$ ergibt sich als Ordinatenabschnitt aus einer linearen Extrapolation für die Trägerfolienintensitäten gegen die Intensitäten der Pulverproben.

Die Bestimmung wird für Substanz A, sowie für Referenzsubstanz G durchgeführt und ergibt die Intensitäten bei voller Bedeckung $I^0(A)$ und $I^0(G)$. Da für eine volle Bedeckung der gesamte Primärstrom auf das Pulver treffen würde, gilt $\dot{N}_0 = \dot{N}_0(A) = \dot{N}_0(G)$, und Gl. 3.18 kann vereinfacht werden:

$$Y_{\text{tot}}(A) = \frac{I^0(A)}{I^0(G)} \cdot \frac{Y_{\text{tot}}(G)}{c(A)} \quad \text{Gl. 3.20}$$

Anhand der so bestimmten Sputterausbeute läßt sich nun durch Einsetzen von Gl. 3.15 in Gl. 3.16 der Tiefenvorschub mittels folgender Formel berechnen:

$$\dot{z} = \frac{Y_{\text{tot}}(A) \cdot M_A \cdot \dot{N}_0}{N_A \cdot v_A \cdot \rho \cdot A \cdot f_A} \quad \text{Gl. 3.21}$$

3.4.3 Interne Tiefenskalierung [98]

Mit Kenntnis der Anzahl an zerstäubten Atomen und deren Atomvolumen kann auf das zerstäubte Probenvolumen und damit auf die Erosionsrate geschlossen werden. Absolute Detektionsfaktoren lassen aus dem atomaren SNMS-Signal die Rate der dazugehörigen Atome berechnen, die aktuell von der Probenoberfläche zerstäubt werden. Dadurch ergibt sich die Zahl der Teilchen, die die Probe tatsächlich verlassen haben, und es kann das erodierte Volumen errechnet werden. Nach Gl. 3.6 und Gl. 3.7 gilt für das Element A einer Pulverprobe mit einer Bedeckung Θ_T :

$$D^0(A) = \frac{I(A)}{\dot{N}_0 \cdot Y_{\text{tot}} \cdot c(A)} = G \cdot \alpha(A) \cdot T(M_A) \quad \text{Gl. 3.22}$$

Der von der Ionisierung unabhängige Anteil G beschreibt den Anteil am Erosionsstrom, der durch die Geometrie von Probe und Analysator nicht dem Nachweis zugeführt werden kann sowie Verluste durch die begrenzte Transmission von Energiefilter und Quadrupol. Ist dieser Anteil nur element- bzw. matrixunabhängig, so kann das Verhältnis

$$G = \frac{D^0(A)}{\alpha(A) \cdot T(M_A)} \quad \text{Gl. 3.23}$$

als Gerätekonstante angesehen werden. Durch diese G -Konstante kann aus der Intensität von Element A die tatsächliche Anzahl der von der Probenoberfläche emittierten Atome berechnet $\dot{N}(A)$ werden:

$$\dot{N}(A) = \frac{I(A)}{G \cdot \alpha(A) \cdot T(M_A)} \quad \text{Gl. 3.24}$$

Der gesamte Volumenverluststrom \dot{V} der Probe ergibt sich aus dem Produkt von Teilchenstrom $\dot{N}(A)$ von der Probenoberfläche und den Atom- bzw. Ionenvolumina der zerstäubten Teilchen $V(A)$ und Summierung über alle vorkommenden Elemente:

$$\dot{V} = \sum_A \dot{N}(A) \cdot V(A) \quad \text{Gl. 3.25}$$

Daraus ergibt sich die Erosionsrate \dot{z}_V einer Pulverprobe mit einer Bedeckung Θ_T :

$$\dot{z}_V = \frac{\dot{V}}{f_A \cdot A \cdot \Theta_T} = \frac{I}{f_A \cdot A \cdot \Theta_T \cdot G} \cdot \sum_A \frac{I(A)}{\alpha(A) \cdot T(M_A)} \cdot V(A) \quad \text{Gl. 3.26}$$

Allerdings wurde vereinfachend davon ausgegangen, daß G eine Gerätekonstante ist und die benutzten Teilchenvolumina der Elemente von deren chemischer Umgebung unabhängig sind. Inwie-

weit das die Anwendbarkeit dieser neuen Methode auf organische Proben einschränkt, soll u.a. in dieser Arbeit untersucht werden.

3.5 Fluorimetrie

Zur Quantifizierung von PAH's wurde Fluoreszenzspektroskopie, auch Fluorimetrie genannt, eingesetzt. Unter Fluoreszenz versteht man die Emission von Licht, die nur so lange auftritt, wie die fluoreszierenden Moleküle durch Lichtabsorption angeregt werden [87].

Bei organischen Substanzen liegt der Anregung ein elektronischer π, π^* - bzw. ein n, π^* - Übergang zugrunde. Damit ein organisches Molekül Fluoreszenzstrahlung aussenden kann, muß es ein delokalisiertes bzw. ein heterofunktionalisiertes π -Elektronensystem besitzen, dessen Elektronen angeregt werden können. Diese Voraussetzung erfüllen in besonderer Weise PAH's [87].

Abb. 3.6 gibt die Potentialkurven des Grundzustandes und des angeregten Zustandes wieder. Eingezeichnet sind einige Schwingungsniveaus mit Elektronenwahrscheinlichkeitsdichten. Bei der Anregung erfolgt unter der Aufnahme von energiereichen Photonen ein Elektronenübergang vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes in einen Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustandes. Wie die Wahrscheinlichkeitsdichten zeigen, ist dieser Übergang dann am wahrscheinlichsten, wenn der Übergang von dem Gleichgewichtskernabstand in ein absolutes Maximum einer Wahrscheinlichkeitsfunktion des elektronisch angeregten Zustandes stattfindet. Dabei gilt das Franck-Condon-Prinzip, das besagt, daß das Gerüst der Atome beim Übergang unverändert bleibt [88]. So ein Übergang wird vertikaler Übergang genannt. Im angeregten Zustand erleidet das Molekül Stöße und gibt seine Energie durch Schwingungsrelaxation solange ab, bis es sich im Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Niveaus befindet. Diese Relaxation dauert bis zu einigen Nanosekunden. Die Emission erfolgt nun unter Strahlungsabgabe als vertikaler Übergang in den elektronischen Grundzustand, wiederum nach dem Franck-Condon-Prinzip. Damit erhält das Fluoreszenzspektrum eine Schwingungsstruktur, die für den elektronischen Grundzustand charakteristisch ist. Dieser Mechanismus erklärt auch, daß die Fluoreszenz bei einer Frequenz auftritt, die kleiner als die des eingestrahlten Lichtes ist, denn sie erfolgt, nachdem ein Teil der Energie durch

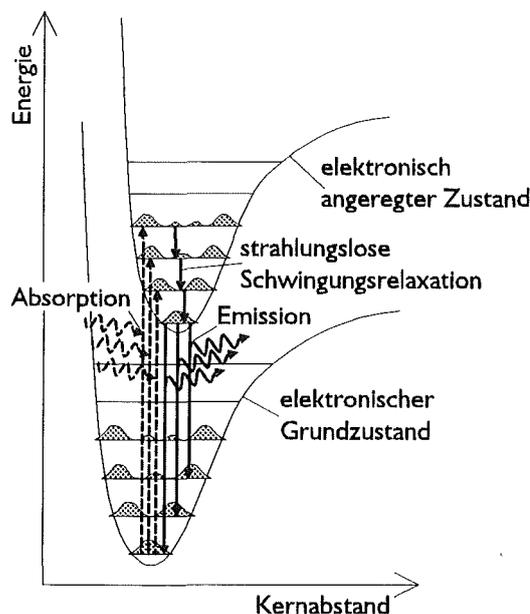


Abb. 3.6: Erläuterung der Fluoreszenz anhand eines Potentialkurvenschemas [86].

Schwingung an die Umgebung abgegeben wurde.

Das Fluoreszenzspektrum ist substanzspezifisch und ändert sich im allgemeinen nicht durch die Anwesenheit anderer Verbindungen, da es nur durch den elektronischen Grundzustand der Verbindungen bestimmt wird. Die Spektren von PAH's werden durch Anregung im UV-Bereich zwischen 300 und 400 nm erhalten. Detektiert werden sie im längerwelligen Bereich zwischen 350 und 600 nm [87].

Die Fluoreszenzintensität läßt sich folgendermaßen formulieren:

$$Q_f = I_a \cdot \phi_f \quad \text{mit} \quad \phi_f = \frac{N_e}{N_a} \quad [89] \quad \text{Gl. 3.27}$$

- I_a : absorbierte Lichtintensität
- ϕ_f : Fluoreszenzquantenausbeute
- N_e : Zahl der emittierten Photonen
- N_a : Zahl der absorbierten Photonen

Für die absorbierte Lichtintensität gilt dann:

$$I_a = I_0 - I_t \quad \text{Gl. 3.28}$$

- I_0 : eingestrahlte Lichtintensität
- I_t : Lichtintensität, die unverändert aus der Probe austritt

Mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz $I_a = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$ für Lichtabsorptionen [87] läßt sich für sehr kleine Analytkonzentrationen Gl. 3.27 umschreiben:

$$Q_f = I_0 \cdot (1 - e^{-\kappa \cdot c \cdot d}) \cdot \phi_f \quad \text{mit} \quad \kappa = \ln(10) \cdot \varepsilon \quad \text{Gl. 3.29}$$

- ε : molarer Extinktionskoeffizient
- κ : molarer Extinktionskoeffizient für die natürliche Exponentialfunktion
- c : Konzentration des Analyts
- d : durchstrahlte Dicke

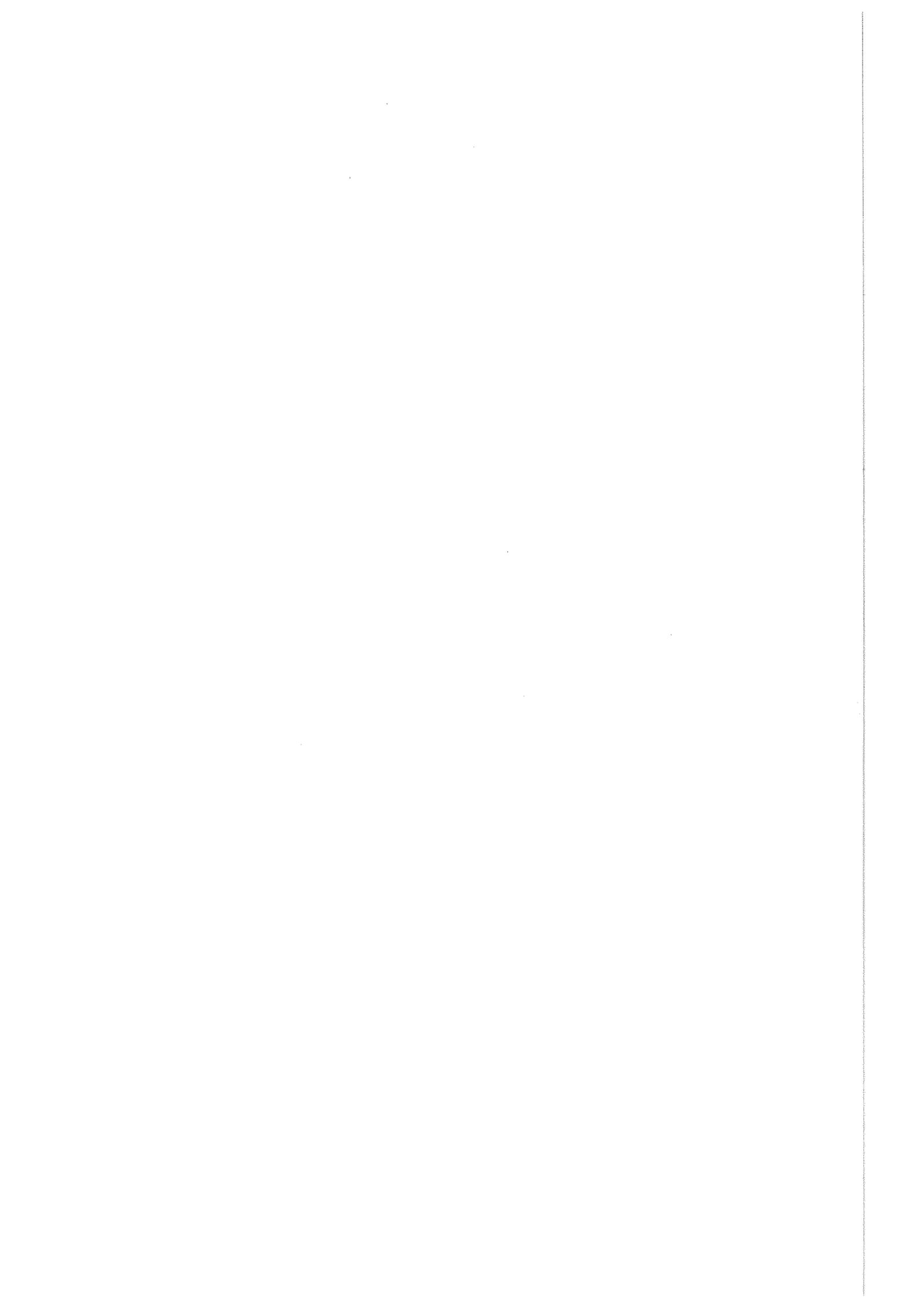
Durch Reihenentwicklung der e-Funktion und Abbruch nach dem ersten Glied ($-e^{-x} \approx -1-x$) ergibt sich die lineare Form zur Bestimmung der Fluoreszenzintensität:

$$Q_f = I_0 \cdot \ln(10) \cdot \varepsilon \cdot c \cdot d \cdot \phi_f \quad \text{für} \quad E = \varepsilon \cdot c \cdot d < 0,05 \quad \text{Gl. 3.30}$$

- E : Extinktion

Diese lineare Beziehung gilt nur dann, wenn sehr kleine Analytkonzentrationen vorliegen. Molare Extinktionskoeffizienten und Fluoreszenzquantenausbeuten sind in der Literatur tabelliert [89, 90, 91].

Nachweisgrenzen für PAH's werden bei Benzo[a]pyren mit $3 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ und bei Benzo[g,h,i]perylen mit $5 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ im Lösungsmittel Ethanol angegeben [109].



4 Experimentelles

4.1 Art und Präparation der Proben

4.1.1 Reinsubstanzen

Alle Reinsubstanzen wurden in Pulverform gemessen, um morphologische Ähnlichkeit zu Aerosolproben zu erreichen. Soweit die Proben nicht schon als feines Pulver vorlagen (Korndurchmesser < 100 µm), wurden sie mit einem Mörser pulverisiert.

Die in Tab. 9.1, S. II aufgelisteten Substanzen wurden ausgewählt, um ein möglichst breites Spektrum von Gerüststrukturen und Funktionsgruppen organischer Verbindungen abzudecken.

4.1.2 Modellsubstanzen

4.1.2.1 Umweltstandardproben

In Tab. 4.1 sind drei zertifizierte Standardproben aufgelistet, die möglichen organischen Umweltimmissionen gleichkommen. Diese Proben wurden zur Validierung der entwickelten Analyseverfahren verwendet (s. Kap. 5.1.2, S. 39). Sie enthalten insgesamt 12 quantifizierte Elemente in organischen Matrices.

4.1.2.2 Schichtpartikel

Zur Überprüfung der Tiefenauflösung bei partikulärem Material wurden definiert beschichtete Mikropartikel für die HPLC der Firma Merck verwendet. Die Partikel haben im Mittel eine Größe von 5 µm und bestehen aus SiO₂. Das Fabrikat Purospher™ RP-18 besitzt keine Poren und hat eine ca. 2 nm dicke, deckende, hydrophobe Kohlenwasserstoffschicht. Auf die Partikel LiChrosorb™ SI 60 wurde mit der im folgenden (s. Kap. 4.1.2.3, S. 21) beschriebenen Bedampfungsanlage Fluoranthren aufgebracht.

4.1.2.3 Bedampfung von Pulverproben

Standard	Bezeichnung	Hauptbestandteile
Community Bureau of Reference CRM 129	Hay Powder	Ca, K, Mg, N, P, S, Zn
Community Bureau of Reference BCR 181	Cooking Coal	C, H, N, Cl, V
National Institute of Standards and Technology NIST 1633	Vehicle Exhaust Particulate	Ca, K, Al, Na, Mg, P

Tab. 4.1: Umweltstandardproben.

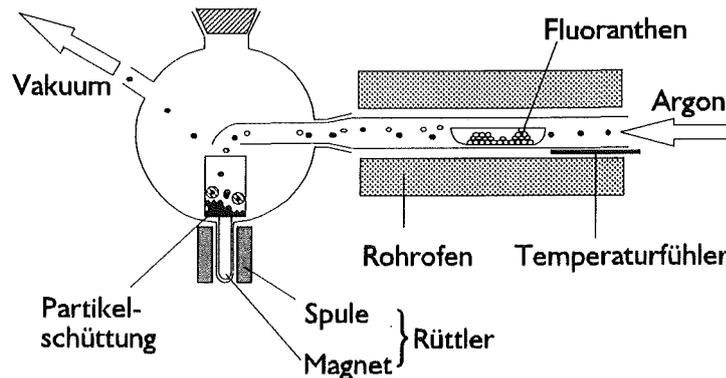


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Beschichtung von Partikeln mit organischen Substanzen (z.B. PAH's).

Abb. 4.1 zeigt die Apparatur, die zur Beschichtung von Partikeln mit organischen Substanzen aufgebaut wurde. Die Glasapparatur wird auf ungefähr $1 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert, die SiO_2 -Mikropartikel werden durch einen Rüttler in der Schwebelage gehalten und das Fluoranthren im Rohröfen bei einer Temperatur von 180°C verdampft. Mittels des durchgeleiteten Argonstroms von $150 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ (mit einem Schwebekörperdurchflußmesser bestimmt) wird das Fluoranthren aus dem Ofen getragen und setzt sich auf den SiO_2 -Partikeln ab. Nach Abkühlen und Belüften der Anlage werden die beschichteten Partikel in einem Gefäß unter Luftabschluß gelagert, um jegliche weiteren Umwelteinflüsse auszuschalten.

4.1.3 Probenpräparation

Die Probenpulver wurden zur Messung in Indiumfolie eingepresst und auf einem Probenträger mit einer Tantalmaske fixiert. Die Maskenöffnung erlaubt die Analyse einer $0,38 \text{ cm}^2$ großen Fläche. 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.
- Indium ist ein elektrischer Leiter, d.h. die Aufladung der Probe durch Ionenbeschuß wird minimiert.
- Indium besitzt nur zwei Isotope bei relativ hohen Massen (113 bzw. 115 D); somit treten kaum Überlagerungen mit Probensignalen auf. Andererseits sind indiumhaltige Spezies anhand dieses Isotopenmusters in Spektren leicht erkennbar.

4.1.4 Aerosolpartikel

4.1.4.1 Probennahme

Die Aerosolpartikel wurden mit einem kommerziell erhältlichen BERNER-Kaskadenimpaktor (Firma GIV, Breuberg) gesammelt [20]. Pro Minute wurden $0,15 \text{ m}^3$ Luft angesaugt, um die darin enthaltenen Partikel auf den fünf Trennstufen zu deponieren. Der Luftstrom wird durch Düsen beschleunigt und nach der Beschleunigung umgelenkt. Ein Partikel sollte dann auf einer Trennstufe haften bleiben, wenn es zu träge ist, dem Luftstrom zu folgen. Bei Überschreitung des kritischen Trägheitsparameters ϕ_K kann das Partikel dem Luftstrom nicht mehr folgen.

$$\phi_K \propto D_P^2 \cdot \rho_P \cdot U_G$$

Gl. 4.1

D_P : aerodynamischer Partikeldurchmesser

ρ_P : Partikeldichte

U_G : Geschwindigkeit des Gasstroms

Von Trennstufe zu Trennstufe erhöht sich durch Verringerung des Düsendurchmessers die Geschwindigkeit des Gastroms, wodurch von Stufe zu Stufe kleinere Partikel dem Luftstrom nicht mehr folgen können und auf der Trägerfolie deponiert werden. Allerdings haben die Partikel beim Aufprall so viel Energie, daß morphologische Veränderungen nicht auszuschließen sind.

Da die Abscheidung der Partikel nicht nur proportional zur Dichte, sondern vor allem zum Quadrat des Durchmessers der Partikel ist (s. Gl. 4.1), ergibt sich im wesentlichen eine Trennung nach dem Durchmesser der Partikel. Vom Hersteller werden folgende, mit Latexkugeln bestimmte Trenndurchmesser angegeben:

Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5
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 Prallflächen rotieren mit 3 upm unter den spiralförmig angeordneten Düsen, so daß das Partikelmaterial auf einem homogen bedeckten Kreisring mit 80 mm Außendurchmesser und 6-7 mm Breite abgeschieden wird. Die Beckungsdichte wurde mit der Sammelzeit so eingestellt, daß die Beckung 50 % der Fläche nicht überstieg.

4.2 Analyseapparatur INA-3

4.2.1 Allgemeiner Aufbau

Für die Analysen wurde ein Ionen-Neutralteilchen-Analysator (INA-3) verwendet, der z. Zt. von der Firma SPECS, Berlin vertrieben wird. Mit diesem System ist die massenspektrometrische Analyse von

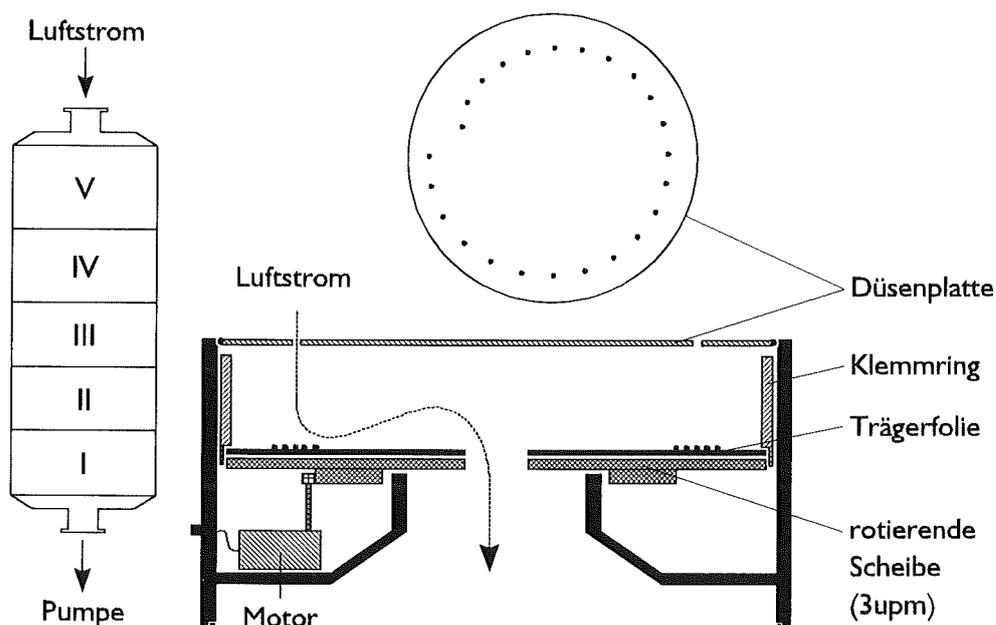


Abb. 4.2: Schematische Darstellung und Funktionsweise des BERNER-Kaskadenimpaktors.

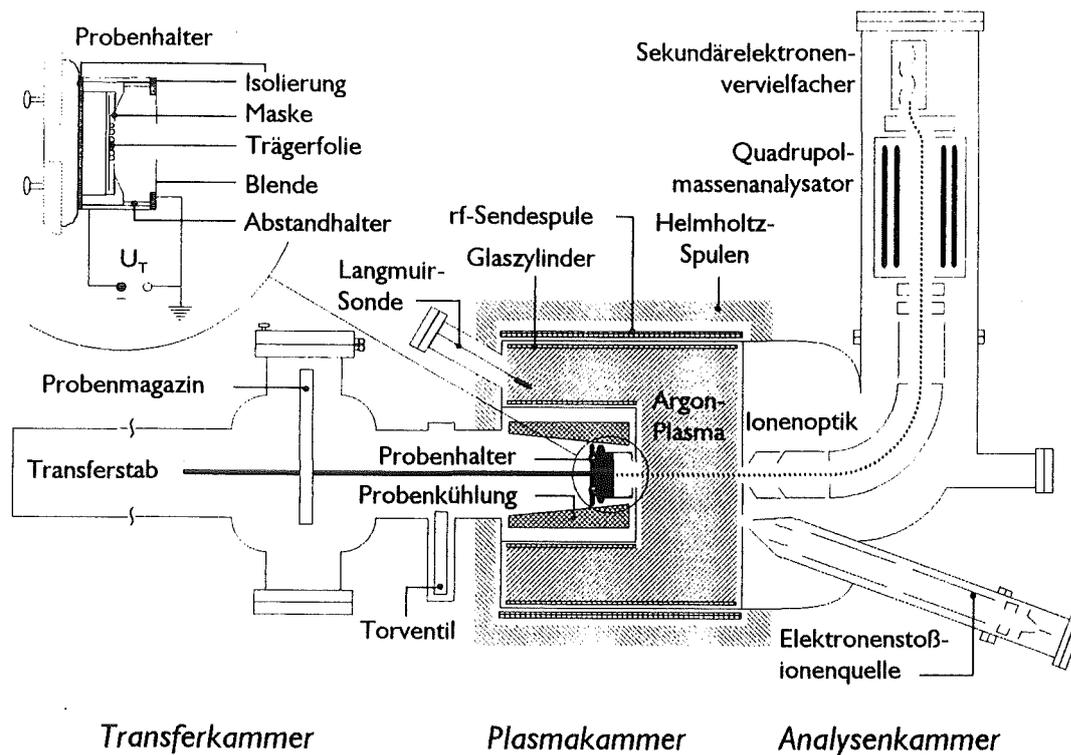


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Analyseapparatur INA-3 und der Probenanordnung

Sekundärionen (SIMS) und Sekundärneutralteilchen (SNMS) möglich. Eine ausführliche Beschreibung kann der Literatur entnommen werden [21].

Die getrennt gepumpte Transferkammer ermöglicht, eine Kassette mit bis zu fünf Probenhaltern zu wechseln, ohne das Plasma ausschalten oder die Analysenkammer belüften zu müssen. Die Kammer besitzt einen Basisdruck $< 1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Ein Transferstab überführt die Probenhalter jeweils rechnergesteuert zur Analysenposition vor die Plasmakammer. Der Probenhalter wird im SNMS-Betrieb über Kontaktschuhe mit flüssigem Stickstoff gekühlt, so daß die Betriebstemperatur $+10^\circ \text{C}$ nicht überschreitet.

Das Nachweissystem besteht aus einem ionenoptischen System mit Extraktionsoptik und Energiefilter, einem Quadrupolstabsystem als Massenfilter und einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV).

Zentrales Element der Ionenoptik ist ein simuliertes 90° Kugelkondensatorsegment, das zur Vermeidung von Streueffekten ohne reale Außenelektrode ausgeführt ist. Ein vorangestelltes Bremsfeld dient zusätzlich für die Unterdrückung von Teilchen geringer Energie, d.h. vor allem von Argonionen aus dem Plasma.

Die Justierung der Ionenoptik erfolgt anhand einer Standardprobe (Indiumfolie) folgendermaßen, daß die Zählrate des Untergrundsignals ≤ 10 cps beträgt. Gleichzeitig wird das Probensignal auf maximale ($\text{In} > 1 \cdot 10^6$ cps) und der Anteil an thermischen Teilchen auf minimale Zählraten ($\text{Ar} < 1 \cdot 10^5$ cps) eingestellt.

Das ionenoptische Linsensystem erfüllt folgende Aufgaben:

- Entfernung ungeladener Teilchen
- Abtrennung von thermischen Teilchen und gestreuten Primärionen, d.h. Diskriminierung von Teilchen unterhalb und oberhalb einer gewissen Energieschwelle
- Abbildung der selektierten Ionen in das Massenfilter und Energieanpassung

Zur Massentrennung der Ionen wird ein Quadrupolmassenfilter [22] benutzt, das Massen zwischen 1 D und 512 D mit einer Auflösung von 1 auftrennt. Solche Massensignale bezeichnet man als Nominalmasse. Aus dem Massenfilter kommend, werden die Ionen in einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) gelenkt. Der SEV arbeitet im Zählbetrieb mit einer maximalen Zählrate von ca. $5 \cdot 10^7$ cps und erzeugt ein Grundrauschen von 2 cps.

4.2.2 SNMS

4.2.2.1 Plasmaparameter

Das Plasma wird mit Argon-Gas (Reinheit > 99,999 %, MESSER-GRIESHEIM) bei einem Gasdruck von $1-3 \cdot 10^{-3}$ mbar in einer Plasmakammer betrieben. 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 Elektronen-Cyclotron-Wellen-Resonanz ein Plasma aufrechterhalten. Die mittlere Energie der Plasmaelektronen beträgt eindimensional etwa 4 eV (10^5 K) und ihre Dichte $2-6 \cdot 10^{10}$ cm⁻³ [23].

Das Argon-Plasma dient neben der Ionisation zerstäubter Neutralteilchen auch als Argonionen-Quelle für den Zerstäubungsprozeß selbst. An die Probe wird ein negatives Potential von 360 V (s. Kap. 4.2.2.2, S. 26) angelegt, welches Argonionen auf die Probe beschleunigt, die das Probenmaterial zerstäuben. Die Primärenergie der Argonionen ergibt sich aus der Summe von Plasmapotential (ca. 40 V, [23]) und der Beschleunigungsspannung.

Der Zustand des Plasma ist im wesentlichen durch die Elektronendichte n_e und die Elektronentemperatur T_e gegeben. Beide Größen werden mit einer Langmuirsonde bestimmt. Diese liefert zum einen das negative Langmuirpotential U_L , bedingt durch elektronenstoßinduzierte Aufladung. Zum anderen wird beim Anlegen eines Potential von -80 V an die Sonde der Langmuirstrom I_L gemessen, der durch auftreffende Ar⁺-ionen verursacht wird. Es gelten folgende Proportionalitäten [24]:

$$I_L \propto n_e \cdot \sqrt{T_e} \quad \text{Gl. 4.2}$$

$$U_L \propto T_e \quad \text{Gl. 4.3}$$

Die HF-Sendeleistung, der Argon-Gasdruck im Plasma und der Spulenstrom der Helmholtzspule bestimmen T_e und n_e und somit den Plasmazustand [25].

Parameter	Symbol	Wert
HF-Leistung	P_{HF}	180–220 W
Argondruck in der Plasmakammer	p_{Pl}	$1-3 \cdot 10^{-3}$ mbar
Helmholtz-Spulenstrom	I_{H}	5.3–5.7 A
Langmuirpotential	U_L	8.0–9.5 V
Langmuirstrom	I_L	0.15–0.21 mA
Elektronentemperatur	T_e	ca. $1 \cdot 10^4$ K
Elektronendichte	n_e	ca. $2 \cdot 10^{10}$ cm ⁻³

Tab. 4.2: In dieser Arbeit benutzte Einstellungen und Plasmaparameter für Plasma-SNMS mit der INA-3-Anlage.

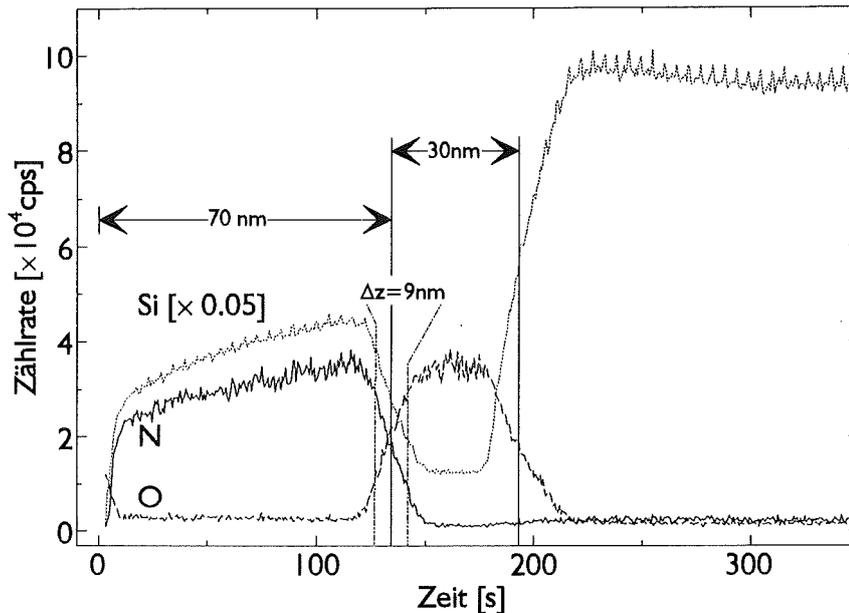


Abb. 4.4: SNMS-Zeitprofil eines Si-Wafers mit einer 30 nm dicken SiO_2 - und einer 70 nm dicken Si_3N_4 -Schicht.

Die effektive Ionisierungswahrscheinlichkeit α der Sekundärneutralteilchen im Plasma steigt mit der Elektronentemperatur T_e und der Elektronendichte n_e im Plasma [26]. T_e lässt sich durch Erniedrigung des Plasmadrucks, d.h. Verringerung des Argongasdrucks in der Plasmakammer p_{PI} , 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 engen Grenzen nachgestellt werden kann. In Tab. 4.2 sind die Einstellungen und entsprechenden Plasmaparameter aufgeführt, die bei den Messungen standardmäßig angewandt werden.

4.2.2.2 Tiefenauflösung

Ein oberflächenparalleler Abtrag und die dadurch erreichbare optimale Tiefenauflösung ist vor allem eine Funktion des Abstands zwischen Probenoberfläche zur Plasmagrenze und des Probenpotentials [23]. Der in dieser Arbeit benutzte Abstand von Probenoberfläche zur geerdeten Blende über der Probe direkt vor dem Plasma betrug 3.6 mm und ist der Abstand für die beste erreichbare Tiefenauflösung bei den gegebenen Parametern [27]. Um die Tiefenauflösung zu bestimmen, wurde das Tiefenprofil der Elemente O, N und Si in einem $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiO}_2 / \text{Si}$ -Wafer mit einer 70 nm dicken Si_3N_4 - und einer 30 nm SiO_2 -Schicht bei den beschriebenen Operationsparametern aufgenommen. Aus der Breite des Abfalls (16 %–84 %) der Si-Intensität am Übergang von Si_3N_4 zu SiO_2 ergibt sich die Tiefenauflösung $\Delta z = 9$ nm (Abb. 4.4). Die hohe Tiefenauflösung zeigt die laterale Homogenität des Beschusses.

4.2.2.3 Primärstromdichte

Für die Bestimmung der Anzahl der auf die Probenoberfläche pro Zeit- und Flächeneinheit treffenden Primärionen wurde vor jeder Meßreihe eine Kupferfolie gesputtert. Aus dem Massenverlust, der Zerstäubungszeit (ca. 1 h) und der bekannten Sputterausbeute ($Y(\text{Cu}) = 1,8 \pm 40$ %; [28]) wurde die Primärstromdichte i_p bestimmt:

$$i_p = \frac{\Delta m \cdot F}{\Delta t \cdot M \cdot A}$$

Gl. 4.4

- Δm : Massenverlust
 Δt : Zerstäubungszeit
 M : Molmasse
 F : Faraday-Konstante
 A : Maskenöffnung der Blende.

Sie betrug für alle Messungen $i_p = 0.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (ca. $5 \cdot 10^{15} \text{ Ionen} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$). Da zwischen Intensität und Primärstrom ein linearer Zusammenhang besteht (s. Gl. 3.5, S. 13), wurden alle Erosionsraten auf $i_p = 1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ korrigiert. Für den Primärstrom ergab sich bei allen Messungen innerhalb $\pm 10 \%$ des oben angegebenen Wertes eine gute Reproduzierbarkeit, womit die Konstanz der Primärstrombestimmung gezeigt werden konnte.

Wird die Probe nicht durch aus dem Plasma extrahierte Argonionen, sondern durch Beschuß mit einer der separaten Elektronenstoßionenquelle zerstäubt, so ergibt sich bei 5 keV Beschleunigungsspannung der primären Argonionen eine Primärstromdichte von $170 \mu\text{A cm}^{-2}$ (bestimmt mit einem FARADAY-Becher[29, 30]). Die genauen Parameter können Kap. 4.2.3 entnommen werden.

4.2.3 SIMS

4.2.3.1 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 [22] und wurde zur Erzeugung von Ionen mit einer Primärenergie von 5 keV eingesetzt. Um einen homogenen Beschuß zu erreichen, wurde der Ionenstrahl über eine Fläche von $2 \times 2 \text{ mm}$ gerastert. Darüber hinaus wurden die Sekundärionen aus der Randzone des Sputterbereichs elektronisch ausgeblendet, indem nur 80 % des Beschußfeldes zum Signal beitrugen. Der Winkel zwischen Quelle und Analysatorsystem beträgt 30° , wobei das Analysatorsystem in Richtung der Probenormalen gerichtet ist. Diese Geometrie kann nicht verändert werden (Abb. 4.5, S. 27).

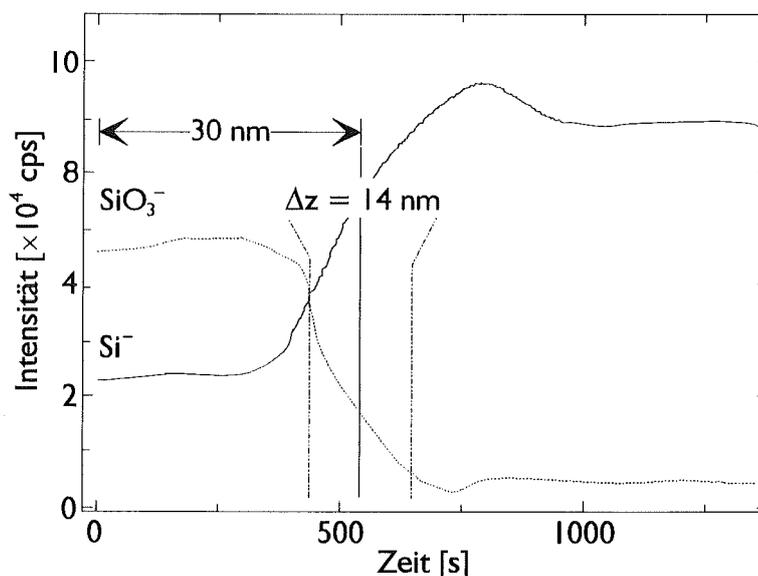


Abb. 4.5: SIMS-Zeitprofil eines Si-Wafers mit einer 30 nm dicken SiO_2 -Schicht.

4.2.3.2 Primärstromdichte

Der Primärstrom wurde mit einem FARADAY-Becher [29, 30] gemessen. Die Fokussierung des Ionenstrahls wurde so eingestellt, daß ein maximaler Primärstrom resultierte. Die Strahlbreite beträgt dann ca. 500 μm und die Primärstromdichte ca. $170 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($1\cdot 10^{15}$ Ionen $\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$).

4.2.3.3 Tiefenauflösung

Die Tiefenauflösung bei der SIMS-Analyse ist abhängig von der Homogenität des Beschusses. Zu deren Prüfung wurde ein Si-Wafer mit einer 30 nm dicken Schicht SiO_2 gesputtert und ein Zeitprofil aufgenommen. Aus der Breite des Abfalls (16 %–84 %) der SiO_3^- -Intensität am Übergang von SiO_2 zu Si ergibt sich die Tiefenauflösung $\Delta z = 14 \text{ nm}$ (s. Abb. 4.5, S. 27).

4.2.4 Steuerung und Datenbehandlung

Alle Komponenten der Analysenapparatur sind über eine *IEEE-488* Schnittstelle mit einem Laborcomputer (*HP600 A*, HEWLETT-PACKARD [32]) verbunden, auf dem das Betriebssystem *RTE-A* [31] läuft. Die Messungen und die Auswertung der Daten erfolgten mit Hilfe eines Softwarepakets (*DS100*, LEYBOLD-HERAEUS [33]), 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.

4.2.4.1 Auswertung von Massenspektren

Die Intensität in Massenspektren wird aus dem Maximum einer Parabel bestimmt, die an die Meßpunkte ($20\text{-}25 \text{ D}^{-1}$) des Signals angepaßt wird. Die Gesamtintensität eines Element- bzw. Clustersignals, d.h. die Summe der Zählraten aller entsprechenden Isotope, wird durch Einpassen der natürlichen Isotopenmuster in die entsprechenden Signalgruppen ermittelt. Um auch Überlagerungen von Isotopenmustern korrekt zu berechnen, können mit Hilfe der Auswertungssoftware bis zu 60 Elemente oder Cluster simultan den gemessenen Isotopenmustern eingepaßt werden, so daß die Gesamtsumme der berechneten Intensitäten maximal und die Einzelintensitäten nie größer als die gemessenen Intensitäten werden. Bei allen Intensitäten wurde ein in jedem Spektrum bestimmter konstanter Untergrund subtrahiert. Die so bestimmten Intensitäten können mit Hilfe bestimmter relativer Detektionsfaktoren in Atomprozent umgerechnet werden (s. Kap. 3.3, S. 13). Im Falle von SIMS wurden aus den Signalintensitäten die Nominalmassensignalhöhen angepaßt und diese einer multivariaten statistischen Auswertung zugeführt.

4.2.4.2 Auswertung von Zeitprofilen

Die Intensitäten der aufgenommenen Masse werden, wie oben beschrieben, ermittelt und die Gesamtintensität des Elements isotopenkorrigiert. Die Profile wurden eventuell geglättet und ein konstanter Untergrund subtrahiert. Mit relativen Detektionsfaktoren werden Intensitäten in relative Konzentrationen umgerechnet. Die Zerstäubungszeit wird mit Hilfe von Erosionraten bzw. aus den gemessenen SNMS-Intensitäten und dem bekannten Atomvolumen in Tiefenangaben konvertiert (s. Kap. 3.4, S. 14).

4.3 Analyseapparatur TOF-SIMS III

4.3.1 Allgemeiner Aufbau

Die Messungen wurden im Physikalischen Institut der Westfälischen-Wilhelms-Universität Münster durchgeführt. Eine genaue Beschreibung ist [35] zu entnehmen. Die Anlage besteht prinzipiell aus drei Komponenten (s. Abb. 4.6), der Flüssigmetallionenquelle (Liquid Metal Ion Source, LMIS), einem Flugzeit-Massenspektrometer (Time-Of-Flight, TOF) und der Datenverarbeitung.

4.3.1.1 Flüssigmetallionenquelle und Beschußbedingung

Die LMIS erzeugt Pulse aus Galliumionen mit Pulsbreiten von 80 ns und $500 \text{ Primärionen} \cdot \text{Puls}^{-1}$. 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. Die Anordnung erlaubt im Pulsbetrieb die Auflösung von ca. 300 nm. Für die Aufnahme von Bildern wird der Primärionenstrahl über einen rechteckigen Bereich gerastert, wobei jeder Pixel im Bild einem Analysenfleck auf der Probe entspricht.

4.3.1.2 Massenanalysator und Detektorsystem

Zur Massentrennung wird ein Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer [36] mit einer Transmission von 20–50 % bei hoher Auflösung durchgeführt. Die Winkelakzeptanz beträgt 70 mrad, die Energieakzeptanz bis 15 eV. Vor Eintritt in das TOF-MS werden die Sekundärionen gleichmäßig beschleunigt.

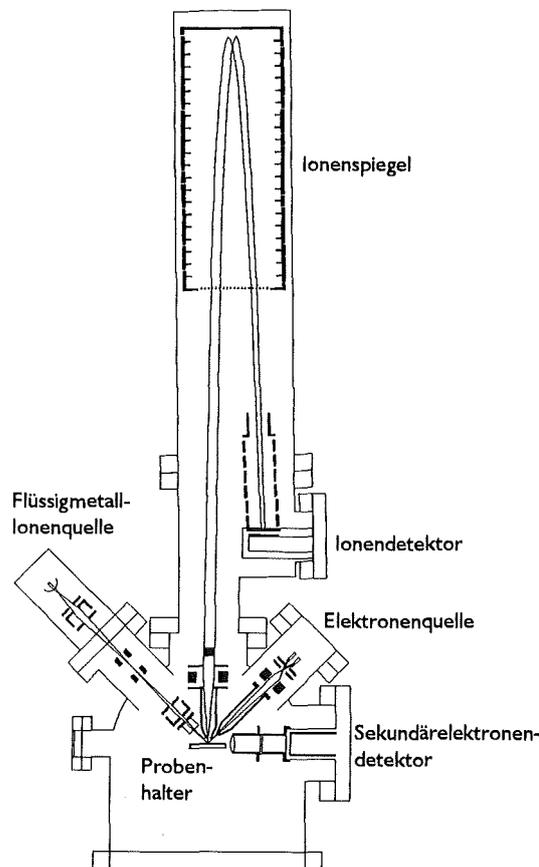


Abb. 4.6: Schematische Darstellung der lateral hochauflösenden Analyseapparatur TOF-SIMS III aus [34].

Die Energieverteilungen der Sekundärionen werden durch den Ionenspiegel kompensiert. Die Sekundärionen werden auf 10 keV nachbeschleunigt und mit einer Kanalplatten-Szintillator-Photomultiplier Kombination detektiert. Für die Einzelpartikelanalyse beträgt die Massenauflösung 12000, d.h. es können bis zur Nominalmasse 12000 Massenunterschiede von 1 D detektiert werden.

4.3.1.3 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 [37] 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 zu einem Partikel gehören, läßt sich aus dem Bild eines Elements erkennen, bei dem die Umrisse 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.

4.4 Laserinduzierte Fluorimetrie

4.4.1 Allgemeiner Aufbau

4.4.1.1 Anregung

Als Anregungslichtquelle dient ein Excimer-Laser EMG 50, der FIRMA LAMBDA PHYSICS, GÖTTINGEN [38], der mit XeCl-Strahlung der Wellenlänge 308 nm gepulst betrieben wird. Die Pulsenergie liegt bei 35 mJ mit einer mittleren Pulsdauer von 4 ns bei einer Repetitionsrate von 20 Hz. Der Laserstrahl wird über eine Irisblende und eine bikonkave Linse in eine Quarz-Lichtleiterfaser von 1.5 m Länge eingekoppelt und besitzt beim Austritt aus der Faser noch eine Pulsenergie von 3.5 mJ.

4.4.1.2 Spektrometer

Die Detektion des von der Probe emittierten Fluoreszenzlichtes erfolgt durch einen optischen Vielkanalanalysator (OMA) (OMA-III/1460, der Firma EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH, München [39]) mittels eines intensivierten Photodiodenarrays, der die simultane Bestimmung der Emission im interessierenden Spektralbereich (200-700 nm) ermöglicht. Dabei wird die Emission über sechs Quarz-Lichtleiterfasern auf den Eingangsspalt eines Polychromators projiziert und dann unter Wellenlängendispersion auf dessen Fokalebene abgebildet. Somit wird die spektrale Information in eine optische Ortsabhängigkeit transformiert. Jede Spektrallinie wird zur gleichen Zeit an einem anderen Ort abgebildet und danach mit einem linearen Photodiodenarray (1024 Kanäle) ausgelesen. Die Kalibrierung der Wellenlängenskala erfolgte anhand der Emissionslinien einer Quecksilberdampfampe. Dabei wurde eine Peakhalbwertsbreite von 9 nm für die $\gamma^{3/2}$ -Emissionslinie bei 546 nm erreicht. Die zeitliche Auflösung der Emission wird durch eine Mikrokanalplatte erhalten, die als ortsauflösender Restlichtverstärker fungiert und mit einer Zeitauflösung von 5 ns zeitlich an- und abschaltbar ist. Eine schematische Skizze des Versuchsaufbaus wird in Abb. 4.7, S. 31 gezeigt.

4.4.2 Probenvorbereitung

Fluoranthren-Maßlösungen wurden durch Lösen des Fluoranthrens in je 100 ml CCl_4 hergestellt. Das Fluoranthren auf den beschichteten Partikel wird durch Aufschlänmen in 100 ml CCl_4 in Lösung gebracht. Die SiO_2 -Partikel werden danach durch Filtrieren und Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt.

Die Feststoffproben wurden zur Messung in Indiumfolie eingepresst und diese auf einem Probenträger mit einer schwarzen Maske fixiert. Innerhalb der rechteckigen Maskenöffnung des Probenträger bleibt eine 1.5 cm^2 große Fläche zur Analyse frei (s. Abb. 4.7).

4.4.3 Datenbehandlung

Die Daten jeder Messung werden in Form einer Reihe von Intensitäten für jeden Kanal 0-1023 auf Diskette abgespeichert. Die Einpassung in den Spektralbereich erfolgte mittels Eichung des Spektrometers an den Emissionslinien einer Quecksilberdampfampe. Über eine serielle Schnittstelle kann der OMA nicht nur ferngesteuert, sondern die Daten auf einen PC übertragen werden.

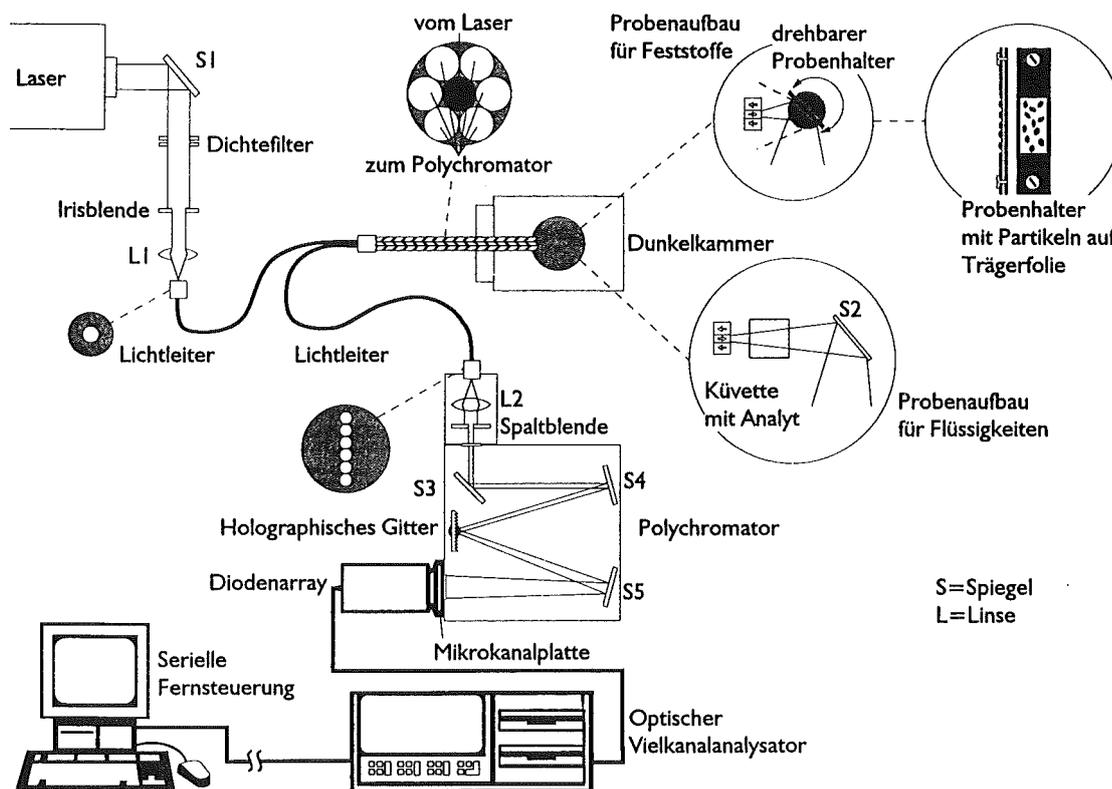


Abb. 4.7: Schematischer Aufbau der Laser-Induzierten-Fluorimetrie.

5 Modelluntersuchungen

5.1 Elementquantifizierung mit Plasma-SNMS

Sekundärneutralmassenspektrometrie ist besonders attraktiv, da zur tiefenauflösenden, empfindlichen Elementanalyse ohne aufwendige Probenvorbereitung innerhalb kurzer Zeit alle Elemente zu jeder Tiefe quantitativ in einem Schritt erfaßt werden können. Speziell für Proben komplexer Zusammensetzung kommt die SNMS-Analyse in Betracht, weil die Spektren linienarm sind und daher die Interpretation bei Anwesenheit vieler Elemente leicht fällt. Sie bestehen hauptsächlich aus atomaren Signalen der Probe (s. Abb. 5.1). Nur ein geringer Teil der Gesamtintensität wird aus Clustersignalen (CH, C₂) gebildet. Außerdem sind noch probenfremde Signale von der Trägerfolie (In, In_{1/2}, InO), von den Primärionen (Ar, Ar_{1/2}), von Maske und Wänden des Probenhalters (Ta, Ta_{1/2}, Cu) und von den Stahl- und Glaswänden der Plasmakammer (Al, Si, Fe) zu beobachten.

Zur Bestimmung der relativen Elementkonzentrationen werden die atomaren Intensitäten mit Hilfe von relativen Detektionsfaktoren umgerechnet. Zu Beginn dieser Arbeit lagen für organische Verbindungen nur wenige Detektionsfaktoren vor, die aufgrund der geringen Zahl der erfaßten Verbindungen eine große Unsicherheit aufwiesen. Außerdem wichen die Detektionsfaktoren zum Teil im erheblichen Maß von den theoretisch erwarteten Werten ab [40, 47]. Daher wurden die Detektionsfaktoren ergänzt, die bereits vorhandenen überprüft und, wenn nötig, verbessert.

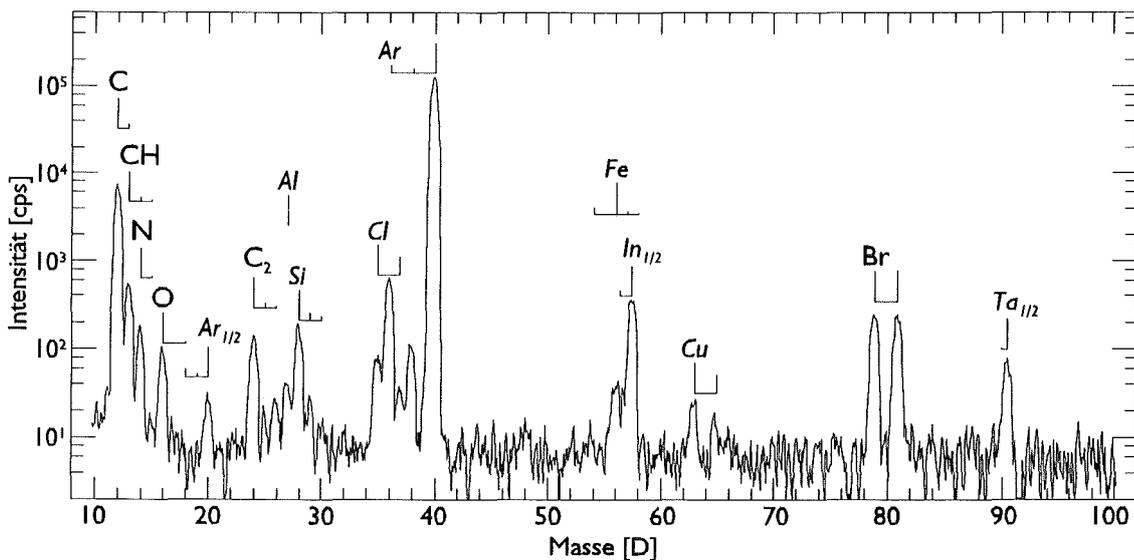


Abb. 5.1: SNMS-Spektrum von 2-Brom-7-nitrofluoren (Beschluß: Ar⁺, 400 eV, 1 mA·cm⁻²). Kursiv dargestellt sind Signale, die nicht von der Probe stammen (s. Text, Kap. 5.1, S. 33).

5.1.1 Bestimmung der Elementkonzentrationen

5.1.1.1 Relative Detektionsfaktoren

Zur Bestimmung der Detektionsfaktoren für 400 eV Argonionenbeschuß und den angegebenen Plasmabedingungen (s. Kap. 4.2.2.1, S. 25) wurden Reinsubstanzen gemessen (s. Tab. I.1, S. II). Die Berechnung des relativen Detektionsfaktors eines Elements ergibt sich aus dem Verhältnis der Signalintensität des Elements und der Signalintensität des Vergleichselements, korrigiert mit den stöchiometrischen Faktoren der Elemente (s. Gl. 3.8, S. 13). Dabei gilt folgende Bezeichnung:

$$D_R(A) = \frac{I(A) \cdot c_R}{I(R) \cdot c_A} \quad \text{Gl. 5.1}$$

- $D_R(A)$: relativer Detektionsfaktor von Element A bezogen auf Referenzelement R
 $I(A), I(R)$: Intensitäten von Element A und Referenzelement R
 c_A, c_R : atomare Konzentrationen von Element A und Referenzelement R, sind durch Stöchiometrie-
 verhältnisse in den Reinsubstanzen gegeben

Es wurden Detektionsfaktoren für die Elemente N, O, F, Na, S, Cl, K und Br bestimmt. Da alle organischen Substanzen auf einem Kohlenstoffgerüst aufgebaut sind, wird Kohlenstoff als Vergleichselement herangezogen. Zur Vergleichbarkeit mit Literaturwerten werden die Detektionsfaktoren auf deren Bezugselement AM (Average Metal) umgerechnet [27, 40, 47, 62, 68]. Sie unterscheiden sich nur um den konstanten Faktor $D_{AM}(C) = 0.16$ [27], von den nach Gl. 3.8, S. 13 berechneten:

$$D_{AM}(A) = D_C(A) \cdot D_{AM}(C) \quad \text{Gl. 5.2}$$

Tab. 5.1 gibt die mittleren Detektionsfaktoren $D_C(A)$ und $D_{AM}(A)$ an, die für den Beschuß mit 400 eV Primärenergie und $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ Primärstromdichte bestimmt wurden. Dargestellt ist der Mittelwert und die Standardabweichung der Variation der jeweiligen Detektionsfaktoren eines Elements in einer einzelnen Verbindungen. Jede Substanz wurde mindestens 5 mal gemessen, wobei sich eine Reproduzierbarkeit der Detektionsfaktoren für die jeweilige Verbindungen besser als 10 % ergab. Die Signale wurden erst dann zur Auswertung herangezogen, wenn die Signalverhältnisse konstant waren, d.h. sich beim Sputtervorgang ein Gleichgewicht eingestellt hatte. Dies war nach ca. 10-30 s der Fall (s. Kap. 5.1.4, S. 46).

Element	Anzahl Subst.	D_C	D_{AM}	Standardabweichung
N	14	0.37	0.06	37%
O	18	0.44	0.07	35%
F	1	0.059	0.0095	–
Na	3	8.9	1.42	22%
S	3	2.26	0.36	30%
Cl	8	3.82	0.61	35%
K	1	7.15	1.14	–
Br	5	1.55	0.25	35%

Tab. 5.1: Relative Detektionsfaktoren (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Um für Proben unbekannter Zusammensetzung zuverlässig Elementquantifizierung betreiben zu können, ist es notwendig, daß der Detektionsfaktor des zu bestimmenden Elements $D_C(X)$ von der chemischen Umgebung weitgehend unabhängig ist. Für die Elemente N, O, Cl, Br wird dieser sogenannte Matrixeffekt in Abb. 5.2, S. 35, graphisch dargestellt. Zur Berechnung des relativen Detektionsfaktors $D_C(N)$ jeder Reinsubstanz mit Stickstoff wurde der Signalanteil des CH_2 -Clusters auf der Nominalmasse 14 D von dem Stickstoffsignalanteil subtrahiert (s. Kap. 5.1.1.2, S. 35). Die Mittelwerte der einzelnen Detektionsfaktoren jeder Verbindung sind durch Balken, der Mittelwert über alle Verbindungen als Linie kenntlich gemacht. Zusätzlich wurde für jeden Detektionsfaktor einer einzelnen Verbindung die Standardabweichung, d.h. die Reproduzierbarkeit, als Fehlerbalken angegeben. Es ergibt sich für alle vier Detektionsfaktoren eine Standardabweichung von etwa $\pm 35\%$. Die Maximalwerte unterscheiden sich dabei um nicht mehr als den Faktor 3. Es ergibt sich ein Matrixeffekt, der um ein Mehrfaches größer ist als der Fehler bei wiederholten Messungen. Zur Klärung wurden weitere Untersuchungen durchgeführt.

5.1.1.2 Informationen von Clustersignalen

Wie in Abb. 5.1, S. 33 gezeigt, treten im SNMS-Spektrum zusätzlich Signalintensitäten auf, welche durch Cluster verursacht werden, die zur weiteren Charakterisierung des Erosionsflusses herangezogen werden. Cluster sind mehratomare Spezies im Erosionsfluß, die die Quantifizierung erschweren können, wenn sie Signale von Elementen überlagern. Außerdem enthalten sie Atome, die in den atomaren Signalen fehlen und so zu Fehlern in der Quantifizierung führen könnten. Cluster können auch noch Informationen aus der Ursprungsverbindung enthalten. Es sollte der Frage nachgegangen werden, ob Cluster nur durch Überlagerung oder auch als Defizit in atomaren Signalen stören. Daher wurde mittels der chemischen Eigenschaften der zu analysierenden Verbindung versucht eine Erklärung der im Spektrum gefundenen Clusterintensitäten zu finden. EWINGER [40] konnte zeigen, daß bei organischen Substanzen biatomare Cluster, wie CH und C_2 , etwa einige Prozente der Gesamtintensität ausmachen, drei- und vieratomige Cluster dagegen im sub-Prozentbereich liegen. Die Reinsubstanzspektren organischer Verbindungen ergaben, daß die Intensität des CH_2 -Clusters für alle gemessenen organischen Verbindungen mit einer Variationsbreite von $\pm 34\%$ etwa 1% des

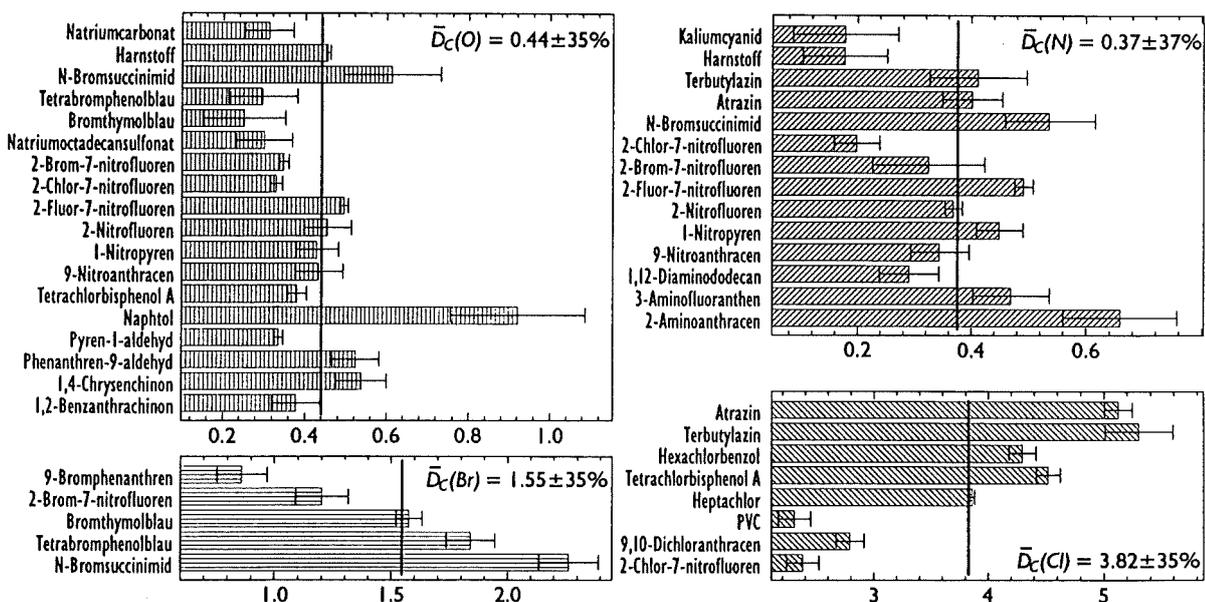


Abb. 5.2: Relative Detektionsfaktoren von O, N, Cl, Br (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, 1 $mA \cdot cm^{-2}$). Abhängigkeit von der chemischen Umgebung.

Kohlenstoffsignals beträgt. Für Halogenide und Oxide konnte gezeigt werden, daß Cluster aus Atomen mit größerer Massendifferenz bevorzugt emittiert werden [43]. Dies kann auch für organischen Verbindungen bestätigt werden, da CH im allgemeinen eine höhere Signalintensität als C_2 aufweist.

5.1.1.2.1 Der CH-Cluster

Die Bestimmung des Wasserstoffs in organischen Verbindungen ist über das CH-Clustersignal möglich. Der Vorteil ist, daß nur der Wasserstoff in molekularer Nachbarschaft von Kohlenstoff nachgewiesen wird. Wasserstoffatome, die nicht in molekularer Nachbarschaft von Kohlenstoff im Molekülverband vorliegen, können nicht als CH-Cluster emittiert werden (z.B. aus Hydrogensulfat) und stören daher nicht die Quantifizierung des „organischen“ Wasserstoffs. In vorhergehenden Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß das Intensitätenverhältnis des CH-Clusters zum C-Atom eine Proportionalität zum stöchiometrischen Verhältnis H zu C aufweist [40]. In Abb. 5.3 wurde das korrigierte CH/C-Intensitätenverhältnis in Abhängigkeit des H/C-Stöchiometrieverhältnisses dargestellt. Jeder Punkt im Diagramm ist ein Mittelwert des CH/C-Intensitätenverhältnis für verschiedene Messungen einer Substanz abzüglich des CH/C-Intensitätenverhältnisses von Na_2CO_3 . Diese Subtraktion des Intensitätenverhältnisses von Na_2CO_3 war notwendig, um den schwankenden Basiswert des Wasserstoffs zu berücksichtigen. Auch Kohlenstoffsubstanzen ohne Wasserstoff, wie Graphit, Cyanide und Carbonate erzeugen ein kleines CH-Signal zwischen 0.1 % und 6 % des Kohlenstoffsignals. Jede Substanz wurde mindestens 3 mal gemessen und die Reproduzierbarkeit, die für alle Verbindungen besser als 10 % ist, wurde als relative Standardabweichung in Form eines Fehlerbalkens eingetragen. Als gestrichelte Linie wurde das Vertrauensintervall gekennzeichnet, das den Bereich einer zu 95% genauen Schätzung des Stöchiometrieverhältnisses aus dem Intensitätenverhältnis angibt. Vor jeder Meßreihe wurde Na_2CO_3 als Standard gemessen, um den derzeitigen CH/C-Untergrund zu bestimmen. Die Regressionsgerade hat eine Steigung von $m_{HC} = 0.078 \pm 6\%$ und ist genauso groß wie das Verhältnis der effektiven atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeiten von $H/C = 0.004/0.048 = 0.08$.

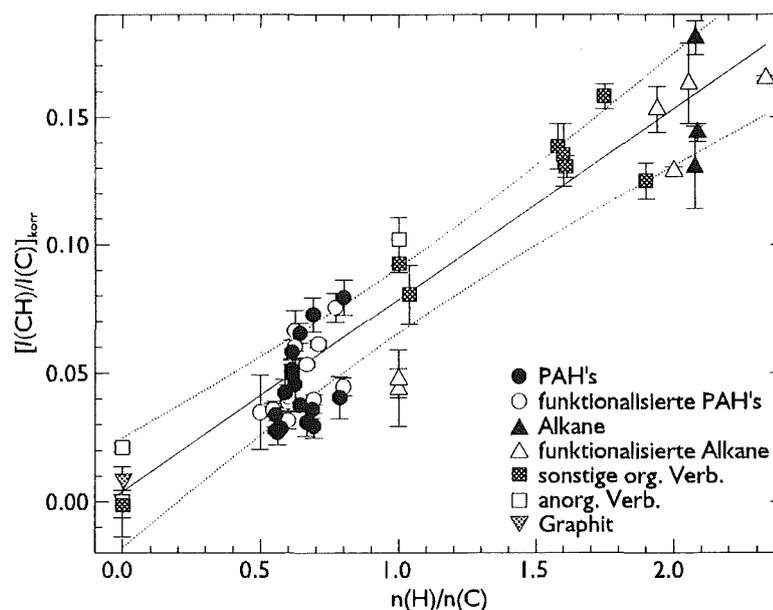


Abb. 5.3: Abhängigkeit des CH/C-Intensitätenverhältnisses von der H/C-Molekülstöchiometrie (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Steigung der Regressionsgeraden $m_{HC} = 0.078 \pm 6\%$; gestrichelte Linien zeigen das 95% Vertrauensintervall. Für jede Substanz ist die Standardabweichung bei verschiedenen Messungen als Fehlerbalken angegeben.

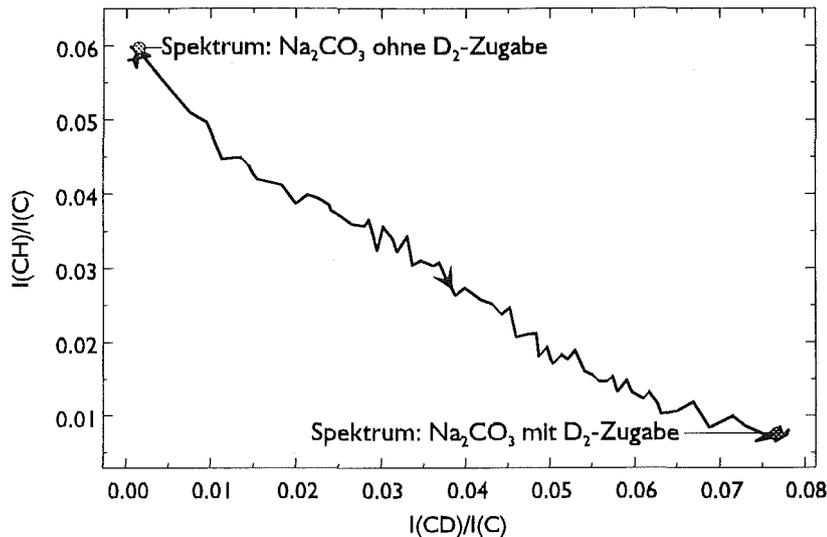


Abb. 5.4: Intensitätsveränderung im SNMS-Zeitprofil von Na_2CO_3 während der Zugabe von D_2 (Beschuss: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Damit wird nahezu die gleiche Empfindlichkeit wie bei der Messung des atomaren Signals von Wasserstoff erreicht.

Somit kann anhand des CH/C-Intensitätenverhältnisses die Stöchiometrie von Wasserstoff in molekularer Nachbarschaft von Kohlenstoff mit einer Genauigkeit von 31% bestimmt werden.

Zur Erklärung des schwankenden CH-Untergrundes wurden Experimente mit Deuterium durchgeführt. Eine Bildungsmöglichkeit von CH-Clustern ist die Implantation von Wasserstoff aus dem Plasma im Target und die Zerstäubung als Cluster mit einem Kohlenstoffatom zusammen. Auf diese Weise könnte der CH-Cluster auch von Kohlenstoffverbindungen ohne Wasserstoff emittiert werden. Es sollte geklärt werden, ob durch die Zugabe von Deuterium zum Plasmagas Ar sich in den SNMS-Spektren kohlenstoffhaltiger Verbindungen ein CD-Clustersignal nachweisen läßt. Zunächst wurde während der Zugabe von D_2 ein Zeitprofil von Na_2CO_3 aufgenommen, der Substanz zur Bestimmung des CH-Untergrundes (s. Abb. 5.4). Aufgetragen wurde das CH/C-Intensitätenverhältnis gegen das CD/C-Intensitätenverhältnis. Die Zeitrichtung wurde als Pfeil eingezeichnet. Zusätzlich sind als Punkte die Werte der Spektren von Na_2CO_3 mit und ohne D_2 im Plasma eingetragen.

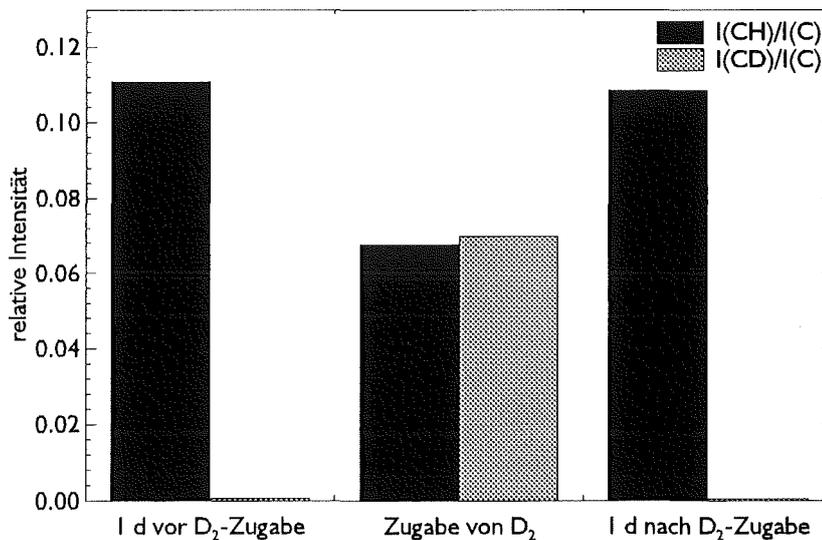


Abb. 5.5: relative SNMS-Intensitäten CH/C bzw. CD/C von Fluoranthen mit und ohne D_2 -Angebot (Beschuss: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Während der Aufnahme eines Zeitprofils von Na_2CO_3 wurde solange D_2 dem Plasmagas Argon beigemischt, bis der vierfache Partialdruck von H_2 im Plasma erreicht war (bestimmt mit einem Gas-massenspektrometer anhand der Massen bei 1, 2 und 4 D). Bei D_2 -Zugabe erhöht sich relativ zum Kohlenstoffsignal das CD-Clustersignal, während sich gleichzeitig das CH-Clustersignal relativ zum Kohlenstoff erniedrigt. Dabei sinkt das CH/C-Intensitätenverhältnis von 0.06 auf unter 0.01 ab, während das CD/C-Intensitätenverhältnis um etwa den gleichen Wert von 0.00 auf 0.07 steigt.

Ein ähnliches Experiment wurde mit Fluoranthen durchgeführt (s. Abb. 5.5). Es wurden SNMS-Spektren einen Tag vor, während und einen Tag nach der Exposition mit D_2 durchgeführt. Wiederum zeigt bei D_2 -Exposition das CD/C-Intensitätenverhältnis einen etwa 0.07 erhöhten Wert, während das CH/C-Intensitätenverhältnis einen von 0.11 um 0.05 erniedrigten Wert aufweist. Dabei werden bereits nach einem Tag ohne D_2 -Zugabe etwa die ursprünglichen Intensitätenverhältnisse erreicht. Das CH/C-Intensitätenverhältnis erreicht nahezu den Wert, der durch Abzug des CH/C-Intensitätenverhältnisses von Na_2CO_3 berechnet wird.

Damit ist anzunehmen, daß der schwankende Untergrund des CH-Clustersignals hauptsächlich durch aus dem Plasma implantierten Wasserstoff und wieder als CH gesputterten Clustern besteht. Dieser Untergrund verändert sich, je nachdem wieviel Wasserstoff, z.B. durch Zerstäubung, während Messungen bzw. durch Einschleusen von Proben in das Plasma abgegeben wird.

5.1.1.2.2 Der C_2 -Cluster

Die Emission eines C_2 -Clusters ist nur dann wahrscheinlich, wenn mehrere Kohlenstoffatome in molekularer Nachbarschaft vorkommen. EWINGER stellte fest, daß für Verbindungen mit singulären Kohlenstoffatomen das C_2 -Signal relativ zum C-Signal im Mittel etwa 1% und für organische Verbindungen etwa 3% beträgt [47].

Untersuchungen organischer Reinsubstanzen, die hauptsächlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, ergaben, daß mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nicht nur ein kleineres C_2/C -Intensitätenverhältnis, sondern auch ein größeres CH/C-Intensitätenverhältnis beobachtet wird. Abb. 5.6, S. 38

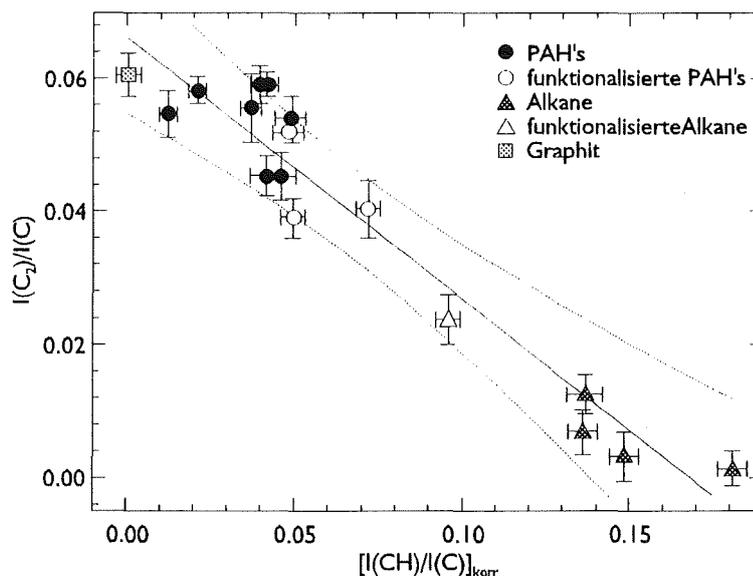


Abb. 5.6: Abhängigkeit des C_2/C -Intensitätenverhältnisses vom korrigierten CH/C-Intensitätenverhältnis; Steigung der Regressionsgeraden $m_{\text{CH}} = -0.4 \pm 8\%$, Ordinatenabschnitt $a_{\text{CH}} = 0.066 \pm 8\%$; gestrichelte Linien zeigen das 95% Vertrauensintervall. Für jede Substanz ist die Standardabweichung bei verschiedenen Messungen als Fehlerbalken angegeben (Beschluß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

zeigt das C_2/C -Intensitätenverhältnis als Funktion des CH/C -Intensitätenverhältnisses. Jeder Punkt des Diagramms stellt den Mittelwert aus mindestens 3 Messungen der gleichen Substanz dar. Die Standardabweichung, die für alle Verbindungen kleiner $\pm 10\%$ war, wurde als Fehlerbalken eingetragen. Die Gerade ist das Ergebnis linearer Regression. Zusätzlich wurde das Vertrauensintervall für eine zu 95 % genaue Schätzung des C_2/C -Intensitätenverhältnisses aus dem CH/C -Intensitätenverhältnis eingetragen. Die Abweichung der C_2/C -Intensitätenverhältnisse von der Regressionsgeraden beträgt im Mittel $\pm 21\%$. Anhand der Regressionsgeraden läßt sich die C_2 -Intensität mit der C- und der CH-Intensität aus SNMS-Spektren organischer Verbindungen nach Gl. 5.3 berechnen:

$$I(C_2) = \left(a_{CH} + m_{CH} \cdot \left[\frac{I(CH)}{I(C)} \right]_{\text{korr}} \right) \cdot I(C) \quad \text{Gl. 5.3}$$

a_{CH} : Ordinatenabschnitt bei der Bestimmung des Intensitätenverhältnisses $I(C_2)/I(C)$ aus dem Intensitätenverhältnis $I(CH)/I(C)$; Wert: 0.066

m_{CH} : Steigung bei der Bestimmung des Intensitätenverhältnisses $I(C_2)/I(C)$ aus dem Intensitätenverhältnis $I(CH)/I(C)$; Wert: -0.4

Werden bei organischen Verbindungen Wasserstoffvalenzen durch Kohlenstoffvalenzen ersetzt, so werden beim Sputtern mit der Abnahme der Wasserstoffkonzentration weniger CH-Cluster aber dafür mehr C_2 -Cluster emittiert. Dieser funktionale Zusammenhang gilt jedoch nur für organische Substanzen, da Na_2CO_3 sowohl ein kleines CH/C -, als auch ein kleines C_2/C -Intensitätenverhältnis besitzt. Substanzen mit singulärem Kohlenstoff werden daher nicht berücksichtigt.

Bei unbekanntem Proben mit hohen Konzentrationen von C und H_C kann das Mg-Atomsignal vom C_2 -Clustersignal überlagert sein. Daher läßt sich anhand des korrigierten CH/C -Intensitätenverhältnisses das C_2 -Clustersignal nach Gl. 5.3 errechnen und damit eine Fehlquantifizierung durch Überlagerung vermeiden.

5.1.2 Überprüfung der Elementquantifizierung mit Standardproben

Drei zertifizierte Umweltstandardproben mit organischen Substanzen in unterschiedlicher Art und Matrix wurden benutzt, um die Elementquantifizierung mit SNMS an komplexem Material zu prüfen und die Bestimmungsgrenzen zu ermitteln. Im einzelnen wurden Heupulver (CRM 129), gemahlene Kokskohle (BCR 181) und Fahrzeugabgaspartikel (NIST 1633) ausgewählt. Für die Standardproben wurden vom Vertreiber für jedes zertifizierte Element Massenkonzentrationen angegeben. Vor der Aufnahme des Spektrums wurde 100 s vorgespüttet, um zu garantieren, daß die Probe sich im Sputtergleichgewicht befindet. Jede Probe wurde in einer Meßreihe fünfmal gemessen, die Massenkonzentrationen je Messung berechnet und über die fünf Messungen gemittelt. Vor jeder Meßreihe wurden zur Untergrundbestimmung eine In-Folie und eine Na_2CO_3 -Probe gemessen. Die Berechnung der Massenkonzentrationen ist möglich, weil im SNMS-Spektrum alle Elemente einer Standardprobe gefunden und in die Auswertung einbezogen werden (s. Gl. 5.4). Zur Umrechnung von Signalen wurden die mittleren relativen Detektionsfaktoren für organische Substanzen aus Tab. 5.1, S. 34 und, sofern nicht vorhanden, ergänzend Literaturwerte [27] verwendet.

$$c_m(A_i) = \frac{\frac{I(A_i) \cdot M(A_i)}{\bar{D}_{AM}(A_i)}}{\sum_i \left(\frac{I(A_i) \cdot M(A_i)}{\bar{D}_{AM}(A_i)} \right)} \quad \text{Gl. 5.4}$$

$c_m(A_i)$: Massenkonzentration von Element A_i

$I(A_i)$: isotopenkorrigierte Intensität von Element A_i

$M(A_i)$: Molmasse von Element A_i

$\bar{D}_{AM}(A_i)$: mittlerer relativer Detektionsfaktor von Element A_i

Die Berechnung der Massenkonzentration des „organischen“ Wasserstoffs wird über die in Kap. 5.1.1.2.1, S. 36, beschriebene Art aus der Signalintensität des CH-Clusters nach Gl. 5.5 durchgeführt:

$$c_m(H_C) = \left(\frac{I_{\text{Std}}(\text{CH})}{I_{\text{Std}}(\text{C})} \right)_{\text{kor}} \cdot \frac{M(H)}{m_{\text{HC}}} \cdot \frac{I_{\text{Std}}(\text{C})}{\bar{D}_{AM}(\text{C})} \quad \text{Gl. 5.5}$$

$$\text{mit } \left(\frac{I_{\text{Std}}(\text{CH})}{I_{\text{Std}}(\text{C})} \right)_{\text{kor}} = \frac{I_{\text{Std}}(\text{CH})}{I_{\text{Std}}(\text{C})} - \frac{I_{\text{Na}_2\text{CO}_3}(\text{CH})}{I_{\text{Na}_2\text{CO}_3}(\text{C})} \quad \text{Gl. 5.6}$$

$c_m(H_C)$: Massenkonzentration von „organischem“ Wasserstoff

$I_{\text{Std}/\text{Na}_2\text{CO}_3}(\text{C})$: isotopenkorrigierte Intensität von Kohlenstoff im Standard bzw. Na_2CO_3

$I_{\text{Std}/\text{Na}_2\text{CO}_3}(\text{CH})$: isotopenkorrigierte Intensität des CH-Clusters im Standard bzw. Na_2CO_3

m_{HC} : Steigung aus Abb. 5.3, S. 36, $I(\text{CH})/I(\text{C}) = f(n_{\text{H}}/n_{\text{C}})$; Wert: 0.078

$M(H)$: Molmasse von Wasserstoff

$\bar{D}_{AM}(\text{C})$: mittlerer relativer Detektionsfaktor von Kohlenstoff

Dabei wurde für das Intensitätenverhältnis ein Wert von $[I(\text{CH})/I(\text{C})]_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.06 \pm 40\%$ benutzt.

Da alle Standards einen hohen Prozentsatz an kohlenstoffhaltigen Verbindungen aufweisen, wird durch die Signalintensität des C_2 -Clusters die Quantifizierung von Mg bzw. durch die Signalintensität des CH_2 -Clusters die Quantifizierung von N gestört, da die Signalintensitäten sich auf der Masse 24 D bzw. 14 D überlagern. Daher wurde nach Gl. 5.3, S. 39 die Intensität des C_2 -Clusters berechnet und dann die Intensität von Mg korrigiert. Von der Stickstoffintensität wurde für alle organischen Verbindungen der konstante Signalanteil des CH_2 -Clusters subtrahiert (s. Kap. 5.1.1.2, S. 36).

In Abb. 5.7 werden die bestimmten Massenkonzentrationen in Abhängigkeit der zertifizierten Massenkonzentrationen gezeigt. Die Standardabweichung pro Element innerhalb der fünf Messungen wird als Fehlerbalken dargestellt. Die mittlere Abweichung der gefundenen Konzentrationen von den Sollwerten ist kleiner 31%. Diese Überprüfung ist zugleich ein Test für alle Detektionsfaktoren der bei der SNMS-Messungen gefundenen Elemente sowie für das Verfahren zur Bestimmung des „organischen“ Wasserstoffs und zeigt die Güte der Elementquantifizierung.

Die Bestimmungsgrenze ist definiert als die Signalintensität des häufigsten Isotops, die größer ist als die Untergrundintensität + 3 · Streuung des Untergrunds [44]. Damit ein Signal berücksichtigt wird, muß es mindestens eine Zählrate von 15 cps haben, da der Rauschuntergrund 5 cps betrug. Aus den zertifizierten Konzentrationen der Standardproben lassen sich für voll bedeckte Trägerfolien mittlere Bestimmungsgrenzen für die Elemente nach Gl. 5.7 errechnen:

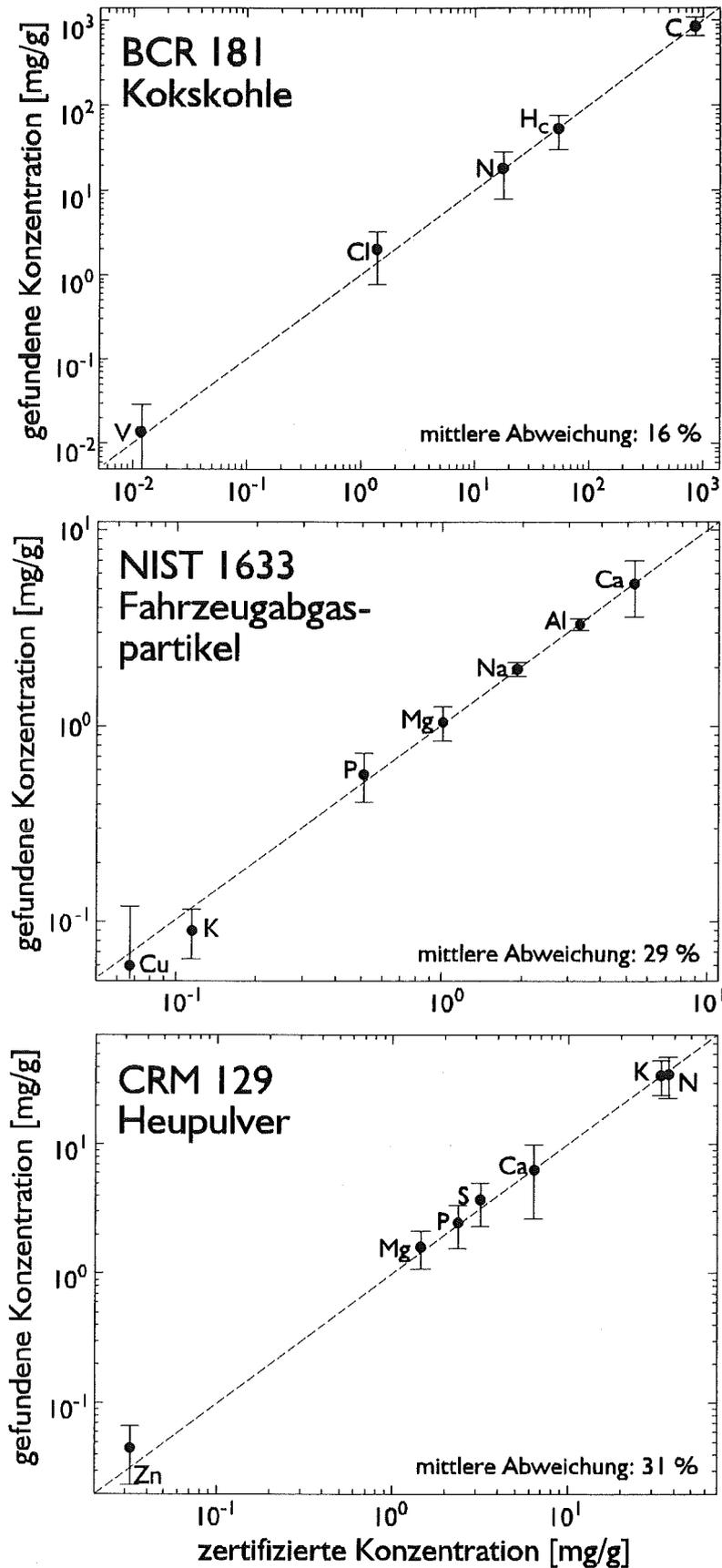


Abb. 5.7: Überprüfung der relativen Detektionsfaktoren an umweltrelevanten Standardproben (Beschuss: Ar⁺, 400 eV, 1 mA·cm⁻²). Angabe der mittleren Abweichung der gefundenen von den zertifizierten Konzentrationen.

$$c_{\text{BG}}(\text{A}) = c_{\text{zert}}(\text{A}) \cdot \frac{I_{\text{BG}} \cdot \vartheta_{\text{Tr}}}{\hat{I}(\text{A})}$$

Gl. 5.7

- $c_{\text{BG}}(\text{X})$: Bestimmungsgrenzkonzentration für Element A bei voller Bedeckung der Trägers
 $c_{\text{zert}}(\text{A})$: Massenkonzentration von Element A
 I_{BG} : Untergrundintensität + 3 · Streuung des Untergrunds; Wert: 15 cps
 $\hat{I}(\text{A})$: Intensität des häufigsten Isotops von Element A
 ϑ_{Tr} : Bedeckungsgrad der Trägerfolie (nach Gl. 3.12)

Tab. 5.2 zeigt die Mittelwerte der Bestimmungsgrenzen aus den Messungen der drei Umweltstandards (s. Abb. 5.7). Die Standardabweichung zwischen den Werten aus verschiedenen Standardproben ist kleiner 35%.

Element	c_{BG} [ppm]	Element	c_{BG} [ppm]
H _C	300	S	200
C	320	Cl	250
N	1400	K	150
Na	70	Ca	50
Mg	70	V	30
Al	50	Zn	100
P	120	Cu	100

Tab. 5.2: Bestimmungsgrenzen c_{BG} (Massenkonzentrationen) errechnet aus drei Umweltstandardproben (Beschluß: Ar⁺, 400 eV, 1 mA·cm⁻²).

5.1.3 Diskussion

5.1.3.1 Matrixeffekt bei der Quantifizierung

Voraussetzung für die matrixunabhängige, quantitative Bestimmung von Elementen in einer unbekannt Probe mit SNMS ist, daß der erodierte Probenanteil überwiegend aus Atomen mit gleicher Energie- und Winkelverteilung besteht, wie auch immer die chemische Umgebung der Atome im Festkörper war. Die Empfindlichkeit des Nachweises eines Elements sollte dann vor allem von der effektiven Ionisierungswahrscheinlichkeit im Plasma abhängen. Treten Abweichungen im Nachweis eines Elements auf, so sind im Erosionsstrom entweder nichtatomare Anteile vorhanden, die von der chemischen Umgebung im gesputterten Feststoff abhängen, oder Energie und Winkelverteilungen der emittierten neutralen Atome hängen von der Matrix ab. Die effektiven atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeiten α sind unter Berücksichtigung von Streuprozessen im Plasma für die verwendete Analysenapparatur aus der empirischen Formel für Ionisierungsquerschnitte nach LOTZ [45, 46] von WUCHER [26] mit einer Genauigkeit von $\pm 40\%$ berechnet worden. Unter der Annahme einer für alle Massen konstanten Transmission des Quadrupols und einem Anteil neutraler Atome von $\beta \cong 1$ sollte nach den Gl. 3.6 und Gl. 3.7 eine lineare Beziehung zwischen D_{AM} und α bestehen. Dieser Zusammenhang wurde verifiziert, wobei aber gerade zu schwereren Elementen deutliche Abweichungen auftraten [30, 40]. SCHURICHT [27] konnte jedoch nachweisen, daß diese Abweichungen auf der Massenabhängigkeit der Transmission des Massenanalysatorsystems beruhen. Bei der verwendeten Einstellung der Anlage besteht eine umgekehrte Proportionalität des Quotienten $\alpha/\sqrt{D_{\text{AM}}} \propto 1/\sqrt{M}$

zur Wurzel der Molmasse besteht. Daher wurden alle Detektionsfaktoren anhand dieser Massenabhängigkeit korrigiert.

In Abb. 5.8 sind die transmissionskorrigierten, mittleren Detektionsfaktoren \bar{D}_{AM} gegen α aufgetragen. In dem doppelt logarithmischen Diagramm beträgt die Steigung der Regressionsgeraden $0.95 \pm 14\%$. Es besteht also zwischen \bar{D}_{AM} und α eine gute Proportionalität. Damit ist nachgewiesen, daß die Voraussetzung für Matrixunabhängigkeit, d.h. überwiegend atomare Emission, auch bei organischen Substanzen zumindest für den Beschuß mit Ar^+ -Ionen der Primärenergie $E_p = 400$ eV gegeben ist. Die Abweichung von der Geraden beträgt linear im Mittel $\pm 34\%$. Die Abweichung liegt damit im Größenbereich des Matrixeffekts, der auch bei der Bestimmung der einzelnen, mittleren relativen Detektionsfaktoren gefunden wurde.

Auch Abb. 5.9 zeigt, daß organisches Material wie anorganisches Material betrachtet werden kann. Die Steigung der Regressionsgeraden im doppelt logarithmischen Diagramm beträgt $0.94 \pm 11\%$, bei einer mittleren Abweichung von der Geraden von $\pm 26\%$ im linearen Fall. D.h. die Matrixabhängigkeit der Elementdetektionsfaktoren für den Nachweis organischer Verbindungen ist nicht größer als die anorganischer Verbindungen. Mit Gl. 5.2, S. 34, läßt sich der Detektionsfaktor für das Element Kohlenstoff bezogen auf AM als Abszissenabschnitt durch bestimmen. Der Wert $\bar{D}_{AM}(C) = 0.16$, der nur aus Carbonaten bestimmt wurde [27], verändert sich unter Einbeziehung aller gemessenen, organischen Verbindungen mit Heteroelementen auf $\bar{D}_{AM}(C) = 0.1$. Damit wäre der Nachweis von Kohlenstoff, gesputtert aus organischen Verbindungen, entweder unempfindlicher, d.h. β wäre für C_{org} kleiner als 1, oder $\bar{D}_{AM}(C)$ für Carbonate wäre zu hoch, was bedeuten würde, daß Kohlenstoff aus Carbonaten auf eine andere Art nachgewiesen würde als aus organischen Verbindungen.

Wäre für organische Verbindungen $\beta \ll 1$, so würde dies bedeuten, daß eine große Anzahl von Kohlenstoffatomen die Probe nicht als neutrales Atom verläßt. Diese Emissionen könnten Cluster sein, deren Emission aber verbindungsabhängig ist, wie die Proportionalität des CH/C-Intensitätenverhältnisses zu dem H/C-Intensitätenverhältnis zeigt (s. Kap. 5.1.1.2.1, S. 36). Die Bildung eines Cluster

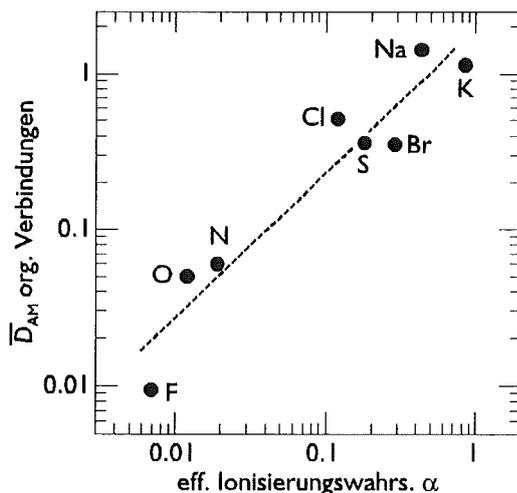


Abb. 5.8: Vergleich der für organische Verbindungen bestimmten Detektionsfaktoren mit effektiven Ionisierungswahrscheinlichkeiten [26] (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Steigung der Regressionsgeraden $0.95 \pm 14\%$.

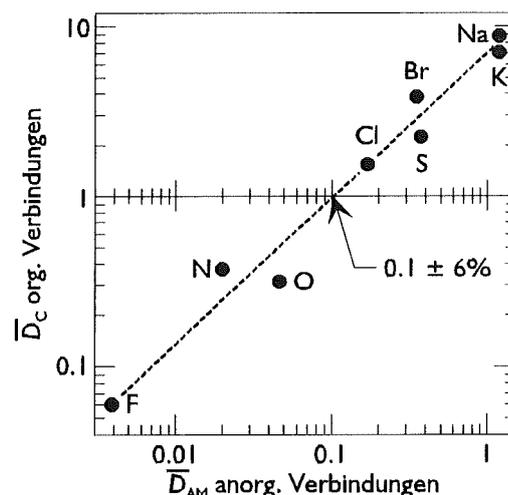


Abb. 5.9: Bestimmung von $\bar{D}_{AM}(C)$ organischer Verbindungen durch Auftragung von $\bar{D}_C(A)$ organischer Verbindungen als Funktion von $\bar{D}_{AM}(A)$ anorganischer Verbindungen [27] (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Steigung der Regressionsgeraden $0.94 \pm 11\%$.

kann auf zwei Arten erfolgen, zum einen durch direkte Emission aus dem Festkörper, zum anderen durch Kombination nahe beieinander liegender Atome, die in den gleichen Raumwinkelsektor emittiert werden. Da alle Kohlenstoffverbindungen die Proportionalität zur Molekülstöchiometrie zeigen, scheint der CH-Cluster durch Atomkombination gebildet zu werden (s. Gl. 3.5, S. 11). Bei Harnstoff, einem Molekül, das keine direkte CH-Bindung besitzt, kann der CH-Cluster nur durch Atomkombination gebildet werden. Dieser zeigt aber gegenüber allen anderen organischen Verbindungen ein relativ zu kleines CH/C-Intensitätenverhältnis. Daher wird wohl ein Teil der emittierten CH-Cluster bei anderen organischen Verbindungen durch Fragmentierung gebildet. Die mittlere Abweichung von der Regressionsgeraden für Bestimmung der H/C-Stöchiometrie (s. Abb. 5.5, S. 36) beträgt $\pm 19\%$ und unterliegt damit geringeren Variationen als bei atomaren Signalen. Größere Abweichungen treten nur bei Harnstoff (s. oben), Lindan, PVC auf. EWINGER hatte bereits vermutet, daß der zu geringe Nachweis von CH bei Lindan durch eine Eliminierung von HCl während des Sputtervorgangs induziert werden könnte [47]. Diese These wird dadurch gestützt, daß bei PVC nahezu die gleiche Fehlquantifizierung zu beobachten ist.

Das zweite in dieser Arbeit untersuchte Kohlenstoffcluster C_2 zeigt eine gute, umgekehrte Proportionalität zwischen dem C_2/C -Intensitätenverhältnis und dem CH/C-Intensitätenverhältnis für organische Verbindungen. Die mittlere Abweichung von der Regressionsgeraden beträgt $\pm 11\%$.

Wenn die Emissionen von Kohlenstoffclustern ein Defizit im atomaren Kohlenstoffsignal verursachen, so müßte mit der Abnahme des atomaren Kohlenstoffsignals eine Zunahme der Clustersignale beobachtet werden können. Daher wurde der Zusammenhang zwischen dem relativem Detektionsfaktor $\bar{D}_O(C)$ und den relativen Detektionsfaktoren $\bar{D}_O(CH)$ bzw. $\bar{D}_O(C_2)$ aller sauerstoffhaltigen, organischen Verbindungen untersucht. Da keine Korrelationen gefunden werden konnten, stellen die Clustersignale kein Defizit für das atomare Kohlenstoffsignal dar.

Ein weiteres Problem stellt die Fehlquantifizierung atomarer Signale bei Überlagerungen mit Clustersignalen dar. Der C_2 -Clustersignal macht nur wenige Prozent der Gesamtintensität aus. Daher ist seine Quantifizierung, wenn komplexe, heterogene Mischungen, bzw. organische Substanzen nur in Spuren vorliegen, nicht möglich. Außerdem führt in Mischungen das Vorhandensein von Mg zu einer Überlagerung auf der Nominalmasse 24 D. Wenn nun wenig Mg neben einer großen Menge organischer Verbindungen vorliegt, kann dies zu erheblichen Quantifizierungsfehlern von Mg führen. Wie in Kap. 5.1.1.2.2, S. 38, gezeigt, kann dieser Fehler durch Entflechtung des C_2 - und Mg-Signals behoben werden. Eine ebensolche Überlagerung existiert auf der Masse 14 D für das CH_2 -Clustersignal und das atomare Stickstoffsignal. Auch hier kann durch Entflechtung eine Fehlquantifizierung vermieden werden. Dadurch kann die Quantifizierung von N und Mg in Gegenwart organischer Substanzen erheblich verbessert werden.

Damit sind nicht Clusteremissionen, sondern ein andersartiger Nachweis des Kohlenstoffes, emittiert aus organischen Verbindungen, für diesen Matrixeffekt verantwortlich, der auf verschiedenen Ursachen beruhen kann.

Untersucht man β in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung, so läßt sich die Matrixabhängigkeit der Detektionsfaktoren abschätzen. Dies wurde an N, O, Cl und Br gemessen (Abb. 5.2, S. 35). Es ergibt sich eine Standardabweichung der Detektionsfaktoren von etwa $\pm 35\%$. Die Konzentrationen, die in den Umweltproben bestimmt wurden, zeigen Abweichungen von $< \pm 31\%$ gegen über den zertifizierten Konzentrationen. Auch bei anorganischen Matrices konnte eine Variation von $\pm 35\%$ für den Matrixeffekt gefunden werden [27].

Eine Ursache könnte sein, daß statt Atomen Ionen die Probe verlassen. Die Ladung dieser Ionen wäre dann von der Elektronennegativität des entsprechenden Elements abhängig. Da in Abb. 5.8 sich sowohl elektropositive wie -negative Elemente proportional zu α verhalten, muß der Anteil an zerstäubten Ionen unerheblich sein ($\beta \approx 1$).

Die Variation der Winkelverteilung der emittierten Teilchen stellt eine weitere Ursache für den Matrixeffekt dar. Pulverproben bestehen aus einer großen Anzahl an kleinen, irregulären 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 Nachweissystems gleichberechtigt vorhanden sein. Eine von der Matrix abhängige unterschiedliche Winkelverteilung der Probenkomponenten sollte bei Pulverproben daher keinen Einfluß auf die Empfindlichkeit haben.

Die Unterschiede der Energieverteilung der emittierten Teilchen stellt eine weitere mögliche Ursache für die Matrixabhängigkeit der Empfindlichkeit dar. Neutralteilchen haben beim Verlassen der Probe eine Energieverteilung, deren Form und mittlere Energie auch von der chemischen Matrix abhängig ist [49]. Dadurch wird zum einen die Flugzeit eines Teilchens durch das Plasma und damit auch seine Ionisierungswahrscheinlichkeit beeinflusst, zum anderen ist die untere Schwelle des Energiefilters so eingestellt, daß thermische Teilchen nicht in das Spektrometer gelangen ($< 0,5$ eV), 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. Selbst wenn alle Teilchen das Energiefenster der Ionenoptik passieren würden, kann eine Verschiebung der Energieverteilung über die Grenzen des Fensters der Ionenoptik hinaus einen Matrixeffekt verursachen.

5.1.3.2 Bestimmungsgrenzen

Bestimmungsgrenzen für Plasma-SNMS mit hoher Tiefenauflösung werden in der Literatur bei Metallen mit einer Massenkonzentration von 50-100 ppm angegeben [50]. Diese Werte wurden für elektrisch leitende Proben mit glatter Oberfläche bestimmt (z.B. Stähle und Halbleiter).

Anhand zertifizierter Umweltstandardproben wurden Bestimmungsgrenzen für Elemente in organischen Matrices bei verwendeten Betriebsparametern (d.h. Ar^+ , $E_p=400$ eV) ermittelt (s. Tab. 5.2, S. 42). Wie sich zeigt, können auch für Proben mit irregulären Oberflächen, ähnliche Werte erzielt werden, da aufgrund der Analysengeometrie keine Abschattungseffekte auftreten. Bei analogen Meßbedingungen konnte SCHURICHT [27] in anorganischen Pulvern Bestimmungsgrenzen vergleichbarer Größenordnung erreichen.

Die Detektionsfaktoren variieren zwischen etwa 0.01 und 10. Besitzt nun ein Element einen kleinen Detektionsfaktor, so erreicht man eine Bestimmungsgrenze von etwa 1.4 ‰. Dies gilt für N. Dieses Element ist jedoch in organischem Probenmaterial natürlichen Ursprungs in Häufigkeiten von mindestens 0.5 % vorhanden [53, 56, 57, 58, 59]. Alkali- und Erdalkalimetalle haben eine Bestimmungsgrenze von besser als 140 ppm, schwerere Metallatome von besser als 100 ppm. Bei Halogenen erreicht man eine Bestimmungsgrenze von 300 ppm. Diese Angaben gelten für die Oberfläche der analysierten Mikropartikel. Wenn daher ein Element in einer Probe schichtartig vorliegt, so kann seine Volumenkonzentration durchaus weit geringer sein.

5.1.4 Tiefenskalierung

Zeichnet man atomare SNMS-Signale als Funktion der Beschußzeit auf, so erhält man ein Abbild des Konzentrationsverlaufs der Elementen mit zunehmender Tiefe (s. Abb. 5.10). Für die Umrechnung der Zeit in eine Zerstäubungstiefe werden zwei Möglichkeiten gezeigt:

- *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 für die Primärenergie $E_p = 400$ eV mit der Pulvermethode (s. Kap. 3.4.1, S. 14) und für die Primärenergie $E_p = 5$ keV mit der SNMS-Methode (s. Kap. 3.4.2, S. 16) bestimmt.
- *interne Skalierung.* Aus der Zählrate der Elemente wird auf die Anzahl der Atome geschlossen, die von der Probe zerstäubt wurden. Mit dieser atomaren Erosionsrate und dem Volumen der emittierten Atome, das diese in der Probe einnahmen, und der Kenntnis der gesputterten Oberfläche kann auf das zerstäubte Gesamtvolumen pro Zeiteinheit, und durch Integration auf die jeweilige Erosionstiefe, geschlossen werden. Hierfür muß der absolute Empfindlichkeitsfaktor bekannt sein (s. Kap. 3.4.3, S. 17).

5.1.4.1 Erosionsraten und Sputterausbeuten für die Beschußenergie von 400 eV

Für elektrisch isolierende Materialien, wie organische Verbindungen, wurden Erosionsraten mit der Pulvermethode bestimmt (s. Kap. 3.4.1, S. 14). Außerdem entspricht die Morphologie der Pulver den Partikelproben aus der Umwelt. Für die Bestimmung der Erosionsraten wurden von jeder Substanz 8-10 Pulverproben mit unterschiedlicher Bedeckung in In-Folie eingepreßt und SNMS-Zeitprofile aufgezeichnet. Im allgemeinen waren bei organischen Verbindungen nach $t = 10$ -30 s die Intensitätsverhältnisse konstant, d.h. das Sputtergleichgewicht eingestellt (s. Abb. 5.10). Damit kann erst nach dieser Anlaufzeit in einer unbekanntenen Probe eine genaue Quantifizierung der Intensitäten durchgeführt werden. Aus der Beschußzeit $t = 2000$ -3000 s und dem durch Wägung bestimmten Massenverlust Δm wurde die Gesamtmassenabtragsrate \dot{m} berechnet und gegen die gemessenen In-Intensitäten aufgetragen.

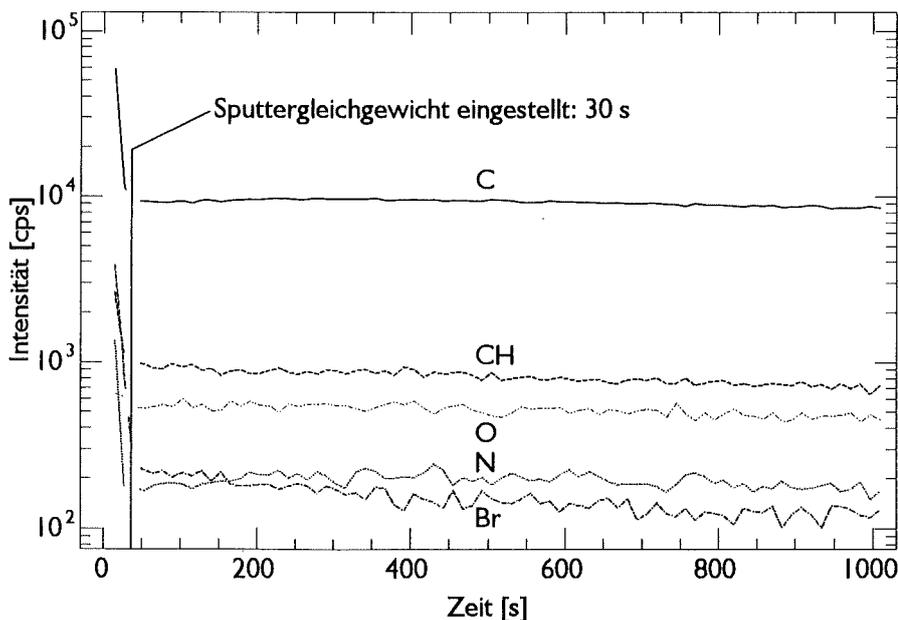


Abb. 5.10: SNMS-Zeitprofil von 2-Brom-7-nitrofluoren auf In-Folie (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

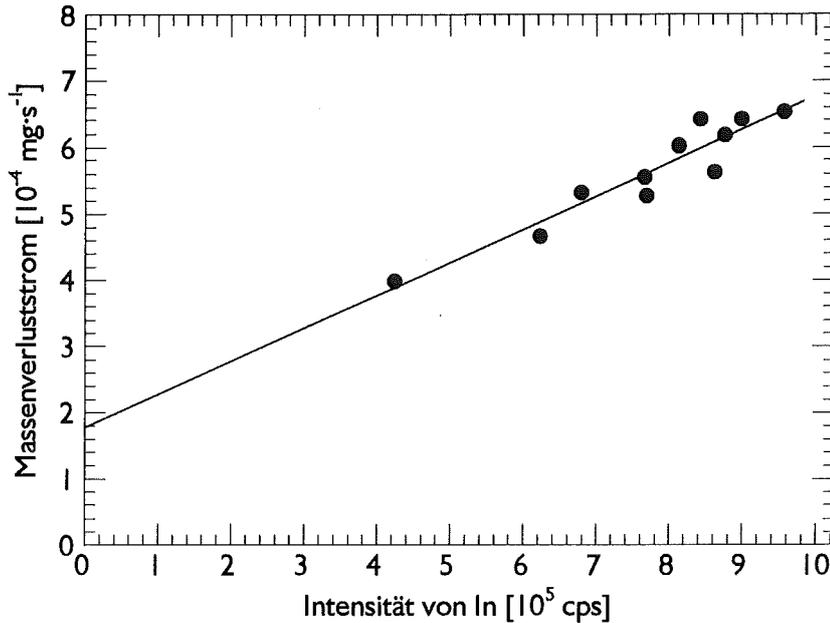


Abb. 5.11: Bestimmung der Massenabtragsrate von Atrazin auf In-Folie (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Die Gerade entstand durch lineare Regression.

Nach Gl. 3.14, S. 15, ist der durch Regression berechnete Ordinatenabschnitt in Abb. 5.11 gleich dem Massenverluststrom für das reine Pulver \dot{m}_p^0 , d.h. die In-Intensität = 0 (Bestimmung s. Abb. 5.11). Die in Tab. 5.3 aufgeführten Erosionsraten \dot{z} und Sputterausbeuten Y wurden mit Gl. 3.15 und Gl. 3.16, S. 15 unter der Annahme berechnet, daß ein Pulverkorn wie eine Halbkugel etwa die doppelte Oberfläche im Vergleich zur belegten Oberfläche aufweist $f_A = 2$.

Der Fehler in Tab. 5.3 zur Beurteilung der Aussagekräftigkeit der Messungen ist der Fehler der linearen Regression. Da die Bestimmung des Primärstroms bereits $\pm 40\%$ Schwankung mit sich bringt, erhöht sich der Gesamtfehler im allgemeinen auf etwa 50% . Für die Verhältnisse untereinander gilt allerdings $\pm 40\%$ als Unsicherheit. Die Erosionsraten variieren mit $\pm 50\%$ einen Mittelwert von $\dot{z} = 2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Damit kann in einer unbekannt organischen Probe die Zerstäubungszeit mit

Verbindung	Massenabtragsrate $\dot{m} [10^{-7} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}]$	Erosionsrate $\dot{z} [\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}]$	Sputterausbeute $Y [\text{Atome}\cdot\text{Projektil}^{-1}]$	rel. St.abw. [%]
Graphit	1.25	1.02	3.68	23
Polyvinylchlorid	1.00	1.15	3.42	38
Triacosan	1.64	1.34	12.71	20
2-Aminofluoranthen	1.17	1.59	5.43	29
Hexachlorbenzol	1.59	1.85	2.37	22
Terbutylazin	1.75	2.02	7.68	22
Atrazin	1.79	2.12	8.35	27
Coronen	1.73	2.30	7.23	18
Benzo[a]pyren	1.88	2.52	8.41	22
Fluoranthen	2.69	3.93	12.22	18

Tab. 5.3: Bestimmte Massenabtragsraten, Erosionsraten und Sputterausbeuten von Reinsubstanzen. Relative Standardabweichung aus der linearen Regression (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

etwa 50 % Unsicherheit in die Tiefe umgerechnet werden, wenn der Mittelwert benutzt wird.

Für organische Verbindungen werden im Vergleich zu anorganischen Verbindungen bei 400 eV hohe Sputterausbeuten von im Mittel $\bar{Y} = 7.5 \pm 50\%$ erzielt, d.h. es werden pro eintreffendes Projektil etwa 7-8 Atome emittiert.

5.1.4.2 Absolute Detektions- und G-Faktoren für die Beschußenergie von 400 eV

Anhand der Zählrate eines SNMS-Zeitprofils kann auf die Anzahl der zerstäubten Atome geschlossen werden (s. Gl. 3.24 und 3.25, S. 17). Damit ist es möglich, diese Anzahl mittels des Volumens der zerstäubten Atome direkt in die Erosionsrate einer Probe umzurechnen. Für diese interne Tiefenskalierung wurden zunächst absolute Detektionsfaktoren D^0 ermittelt, die die Anteile der zerstäubten Atomen angeben, die vom Detektor tatsächlich gezählt wurden. Nach Eliminierung der elementspezifischen Anteile, wie Ionisationswahrscheinlichkeit α im Plasma und Transmission T des Massenspektrometers, sollte ein für alle Elemente identischer Faktor G übrigbleiben, der im wesentlichen durch die Anlagenbedingungen bestimmt wird. Mit dieser elementunabhängigen Konstante und den für alle Elemente tabellierten α , der von SCHURICHT [27] unter gegebenen Analysebedingungen bestimmten Transmissionsfunktion des Massenspektrometers und den Atomvolumina kann aus den Intensitäten eines SNMS-Zeitprofils eine Erosionsrate berechnet werden (s. Gl. 3.26, S. 17).

Nach Gl. 3.22, S. 17, wurden aus Sputterausbeute, Primärstrom und Signalintensität die absoluten Detektionsfaktoren D^0 für jede Komponente der organischen Verbindungen berechnet (s. Tab. 5.4). Für Stickstoff wurden die Signale um den CH_2 -Clusteranteil gemäß Kap. 5.1.1.2, S. 35 korrigiert. Dafür wurden die Intensitäten der reinen Pulverkomponenten analog der Bestimmung des Massenverluststroms des reinen Pulvermaterials aus verschiedenen bedeckten In-Folien ermittelt. Mit Gl. 3.12, S. 14 gilt:

$$\Theta_T = \frac{I_T}{I_T^0} \quad \Theta_P = \frac{I_P}{I_P^0} = 1 - \Theta_T = \frac{I_T^0 - I_T}{I_T^0} \quad \text{Gl. 5.8}$$

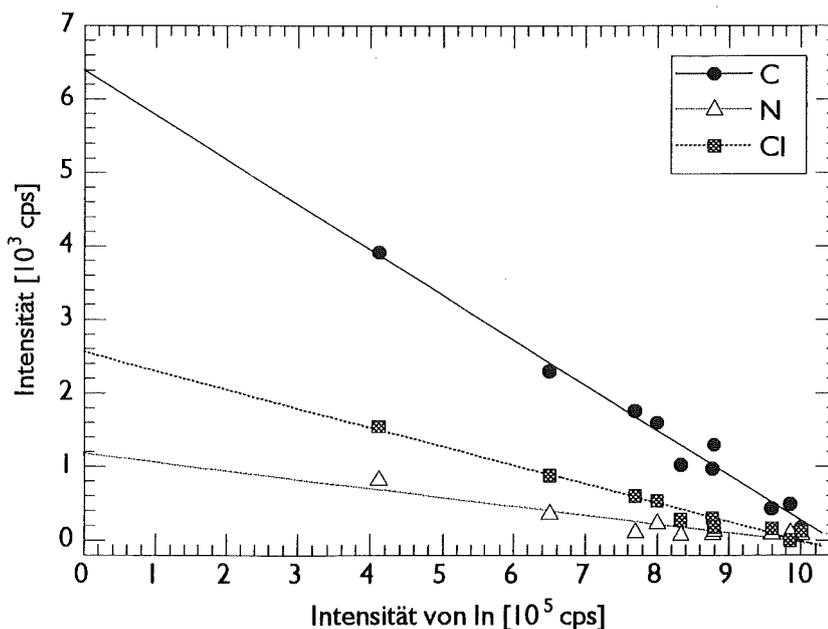


Abb. 5.12: Bestimmung der Intensitäten C, N und Cl für eine vollständig mit Atrazin bedeckte In-Folie (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Die Geraden wurden durch lineare Regression berechnet.

I_T, I_P : gemessene Intensität von Trägerfolie bzw. eines Elements der Pulverprobe
 I_T^0, I_P^0 : Intensität der reinen Trägerfolie bzw. Der vollständig mit Pulver bedeckten Oberfläche

Durch Extrapolation der für verschiedene Bedeckungen gemessenen Intensitäten von Trägerfolie und Pulverkomponenten auf $I_T = 0$ erhält man die gesuchten Intensitäten der reinen Pulverkomponente (s. Abb. 5.12). Die Sputterausbeuten wurden in Kap. 5.1.4.1 (s. Tab. 5.1, S. 34) bestimmt. Die Detektionsfaktoren liegen zwischen $2 \cdot 10^{-13}$ und $9 \cdot 10^{-12}$, d.h. von etwa 10^{12} zerstäubten Teilchen wird etwa eins nachgewiesen.

In D^0 sind noch elementabhängige Größen, wie die effektive Ionisierungswahrscheinlichkeit α , die Transmission T und möglicherweise der Neutralanteil β enthalten. Da fast ausschließlich neutrale Atome ($\beta \approx 1$) emittiert werden (s. Kap. 5.1.3.1, S. 42) und da das Quadrupolmassenfilter eine massenabhängige Transmission $T \propto \sqrt{M}$ aufweist [27], kann aus D^0 ein ionisations- und transmissi-
 onsunabhängiger Faktor G berechnet werden.

$$G = \frac{D^0}{\alpha} \cdot \sqrt{M} \quad \text{Gl. 5.9}$$

Da die Meßparameter sich nicht absolut konstant halten lassen, zeigen sich auch Variationen im G -Faktor. Die Höhe der Intensitäten wird vor allem durch die Einstellung des Energiefilters in der Ionenoptik verändert. Daher wurden die G -Faktoren durch die Intensität der mitgemessenen reinen In-Folie I_{In}^0 korrigiert und mit dem Mittelwert einer In-Folie bei Standardbedingungen \tilde{I}_{In}^0 multipliziert.

$$G_{\text{korrr}} = \frac{G}{I_{In}^0} \cdot \tilde{I}_{In}^0 \quad \text{Gl. 5.10}$$

Die korrigierten G_{korrr} -Faktoren sind in Tab. 5.4 aufgelistet. Die angegebenen Fehler wurden anhand einer Fehlerverfolgung mit den Fehler für die Bestimmung der Sputterausbeute Y , der Regression zur Bestimmung der Intensitäten der organischen Pulver I_P^0 und der effektiven Ionisierungswahrscheinlichkeit α berechnet.

Substanz	absolute Detektionsfaktoren D^0 [10^{-12}]			G-Faktoren G_{korrr} [10^{-10} (g·Mol ⁻¹) ^{1/2} ·s]			rel. St.abw. [%]
	N	Cl	C	N	Cl	C	
Graphit			3.71			5.78	10
Benzo[a]pyren			2.23			1.54	23
Fluoranthren			0.69			1.33	19
Triacosan			3.64			5.13	19
Coronen			9.42			9.79	13
Polyvinylchlorid		3.23	1.29		7.99	8.92	16
Hexachlorbenzol		6.40	1.58		3.56	2.54	37
3-Aminofluoranthren	1.75		3.17	5.42		6.41	11
Terbutylazin	0.21	4.71	0.89	1.21	3.81	2.01	20
Atrazin	0.26	1.18	3.49	1.29	2.79	2.66	21

Tab. 5.4: Absolute Detektions- und G_{korrr} -Faktoren von Reinsubstanzen (Beschluß: Ar⁺, 400 eV, 1 mA·cm⁻²). Die Fehlerangabe bezieht sich auf die relative Standardabweichung der Regression.

Für alle 10 Substanzen und die drei bestimmten Elemente ergibt sich ein mittlerer korrigierter \bar{G}_{korrr} -Faktor mit dem Wert $\bar{G}_{\text{korrr}} = 4 \cdot 10^{-10} (\text{g} \cdot \text{Mol}^{-1})^{1/2} \cdot \text{s} \pm 31 \%$.

Nach Kenntnis der Gerätekonstanten \bar{G}_{korrr} und den effektiven Ionisierungswahrscheinlichkeiten α benötigt man zur Berechnung des Tiefenvorschubs noch die Elementvolumina. Die mittleren Elementvolumina \bar{V} wurden als Würfel mit der Kantenlänge des Elementradien \bar{r} berechnet. Da die Elementvolumina von Bindungsart und Koordination abhängen, wurden mittlere Radien aus tabellierten Werten berechnet [61]. In Tab. 5.5 werden die benutzten Radien angegeben, die bei N, S und P die Kovalenzradien sind. Für O, Cl und Br werden Mittelwerte aus den Ionen- und dem Kovalenzradien gebildet. Bei Na und K wurde der Ionenradien verwendet.

Da in organischen Verbindungen zwischen den Molekülen Räume im Kristallgitter vorliegen, wurden C und H anders behandelt. Es wurden die tatsächlichen Verbindungsvolumina nach Gl. 5.11 berechnet und diese auf die Kohlenstoffanzahl bezogen. Die daraus resultierenden, korrigierten Kohlenstoffradien wurden für verschiedene organische Verbindungen gemittelt und in Tab. 5.5 angegeben. Dabei wurde angenommen, daß der Wasserstoff in diesen Zwischenräumen residiert, d.h. es wurde kein explizites Elementvolumen berechnet.

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. 5.13 das mittlere Verbindungsvolumen \bar{V}_{Vbdg} einiger Substanzen, das zum einen mit dem Mittelwert der aus [54, 55, 61] entnommenen Kohlenstoffradien für Einfach-, Zweifach- und Dreifachbindungen ($\bar{r} = 87 \text{ pm}$) und zum anderen mit dem in Tab. 5.5 angegebenen, korrigierten Kohlenstoffradius berechnet wurde, gegen das tatsächliche Volumen V_p aufgetragen, das aus der Dichte ρ , der Molmasse M und der Avogadro-Konstante N_A berechnet wurde:

$$V_p = \frac{M}{\rho \cdot N_A} \quad \text{Gl. 5.11}$$

Abb. 5.13 zeigt, daß das Volumen organischer Verbindungen nur dann exakt beschrieben werden

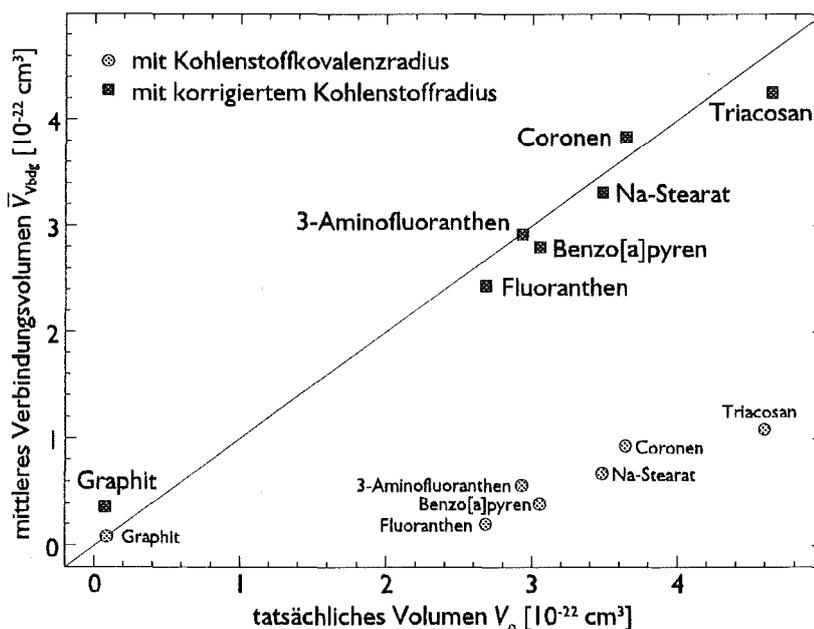


Abb. 5.13: Vergleich des tatsächlichen mit dem mittleren Verbindungsvolumen (berechnet anhand tabellierter Kohlenstoffkovalenzradien (⊙) [54, 55, 61] und korrigierter (■) Kohlenstoffradien) verschiedener, organischer Reinsubstanzen. Die Gerade markiert Übereinstimmung.

Element	\bar{r} [pm]	Element	\bar{r} [pm]
C	163	Cl	99
N	70	Br	114
O	95	Na	128
P	110	K	164
S	104		

Tab. 5.5: Radien der Elemente in organischen Verbindungen. Die Schwankung um den Mittelwert beträgt $\pm 40\%$.

kann (mittlere Abweichung von den tatsächlichen Radien von $\pm 12\%$), wenn das mittlere Verbindungsvolumen \bar{V}_{vbdg} mit dem korrigierten Kohlenstoffradius aus Tab. 5.5 berechnet wird. Verwendet man den Mittelwert der Kovalenzradien, so erhält man bis auf Graphit wesentlich zu kleine Verbindungsvolumina.

Gl. 3.26, S. 17, ergibt sich unter Berücksichtigung der Massenabhängigkeit der Transmission $T \propto \sqrt{M}$ der Anlage und der Normierung der Gerätekonstanten auf die Intensität der unbedeckten Trägerfolie I_{In}^0 und die Standard In-Folie \bar{I}_{In}^0 die Erosionsrate $\dot{z}_v(t)$ zu jeder Zeit t .

$$\dot{z}_v(t) = k \cdot \sum_i \frac{I(X, t) \cdot \bar{V}(X) \cdot \sqrt{M(X)}}{\alpha(X) \cdot \Theta_T(t)} \quad \text{mit} \quad k = \frac{\bar{I}_{\text{In}}^0}{f_A \cdot A \cdot \bar{G}_{\text{korrr}} \cdot I_{\text{In}}^0} \quad \text{Gl. 5.12}$$

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

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

$M(A)$: Molmasse von Element A

$\alpha(A)$: effektive Ionisierungswahrscheinlichkeit von Element A [62]

f_A : Flächenfaktor $f_A = 2$ für Pulverproben

A : Beschußfläche

$\Theta_T(t)$: Stromanteil berechnet aus $I_{\text{In}}(t)$ mit Gl. 3.12, S. 14

\bar{G}_{korrr} : mittlerer, transmissionskorrigierter Geometriefaktor; Wert: $4 \cdot 10^{-10} (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2} \cdot \text{s}$

I_{In}^0 : In-Intensität einer leeren In-Folie gemessen unter identischen Bedingungen

Verbindung	\dot{z} [$\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$]	\dot{z}_v [$\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$]	$ \Delta \dot{z} /\dot{z}$ [%]
Graphit	1.02	0.83	19
Polyvinylchlorid	1.15	1.59	38
Triacosan	1.34	1.12	16
2-Aminofluoranthen	1.59	1.34	16
Hexachlorbenzol	1.85	1.66	11
Terbutylazin	2.02	2.11	5
Atrazin	2.12	2.34	11
Coronen	2.30	1.46	36
Benzo[a]pyren	2.52	3.23	29
Fluoranthen	3.93	4.73	20

Tab. 5.6: Vergleich der Erosionsraten aus externer und interner Tiefenskalierung. Die Unsicherheit beträgt für \dot{z} (s. Kap. 5.1.4.1) und \dot{z}_v im Mittel $\pm 20\%$.

Der Gesamtfehler bei der Berechnung der zeitveränderlichen Erosionsrate ergibt sich aus den Einzel Fehlern von $\bar{G}_{\text{korrr}} = 4 \cdot 10^{-10} (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2} \cdot \text{s} \pm 31\%$ und $\bar{V} = 40\%$ zu etwa 50%.

Zum Vergleich von Erosionsraten \dot{z} , die mit der Pulvermethode bestimmt wurden und Erosionsraten \dot{z}_V , die aus \bar{G}_{korrr} und entsprechenden Intensitäten berechnet wurden, sind beide in Tab. 5.6 für einige organische Verbindungen aufgeführt. Die Erosionsraten wurden nach Gl. 5.12 berechnet, wobei die Bedeckung als zeitlich konstant angenommen wurde. Die Erosionsraten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen von maximal $\pm 38\%$ gut überein.

5.1.4.3 Überprüfung mit laserinduzierter Fluorimetrie

Zur Überprüfung der Gültigkeit der in Kap. 5.1.4.1, S. 46 und Kap. 5.1.4.2, S. 48 bestimmten Tiefenvorschübe und mittleren \bar{G}_{korrr} -Faktors wurden LiChroSorb Si60™-Partikel, Fa. MERCK, Darmstadt, mit einem Partikeldurchmesser von $d_{90} = 5 \mu\text{m} \pm 12\%$ mit Fluoranthen beschichtet (Bedingungen s. Kap. 4.1.2.3, S. 21).

In Abb. 5.14 ist das SNMS-Tiefenprofil von mit Fluoranthen beschichteten SiO_2 -Partikeln zu sehen. Bei der Konzentrationsberechnung wurde das Signal der Trägerfolie miteinbezogen (s. Gl. 6.2, S. 82). Dadurch wird die Verkleinerung der Partikel im Zuge des Sputterns durch ein Sinken der Konzentrationen von den Partikeln sichtbar gemacht. Aus den Konzentrationen geht klar hervor, daß Fluoranthen nur zu etwa 20 % die Oberfläche bedecken kann, da bereits zu Beginn des Sputterereignisses die Si- und die O-Konzentration 80 % ihres Maximalwertes aufzeigen. Die Tiefenkalibrierung erfolgte sowohl mittels der Erosionsrate für Fluoranthen (Bild a; Tiefenvorschub s. Kap. 5.1.4.1, S. 46), als auch über die Umrechnung von Intensitäten in das gesputterte Volumen mittels des mittleren \bar{G}_{korrr} -Faktor von $4 \cdot 10^{-10} (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2} \cdot \text{s}$ (Bild b; interne Tiefenkalibrierung s. Kap. 5.1.4.2, S. 48). Der Radius von Si wurde aus [27] entnommen. Die mittlere Schichtdicke wurde bei 50 % der maximalen Kohlenstoffintensität bestimmt und beträgt in beiden Fällen ungefähr 300 nm. Bei homogen lateralem Beschuß während der SNMS-Messung müßte für eine scharfe Grenzschicht, d. h. eine exakte Schichtdicke von 300 nm, ein steiler Abfall des Kohlenstoffsignals zu beobachten sein. Da dies nicht der Fall ist, treten damit in der Schicht Fluoranthenaggregate auf, deren Größe um den Mittelwert der Dicke von 300 nm schwankt. Diese im Mittel 300 nm dicken Fluoranthenaggregate bilden einzelne „Inseln“, die etwa 20% der SiO_2 -Partikeloberfläche bedecken. In Abb. 5.14a fällt auf, daß die Partikel bereits

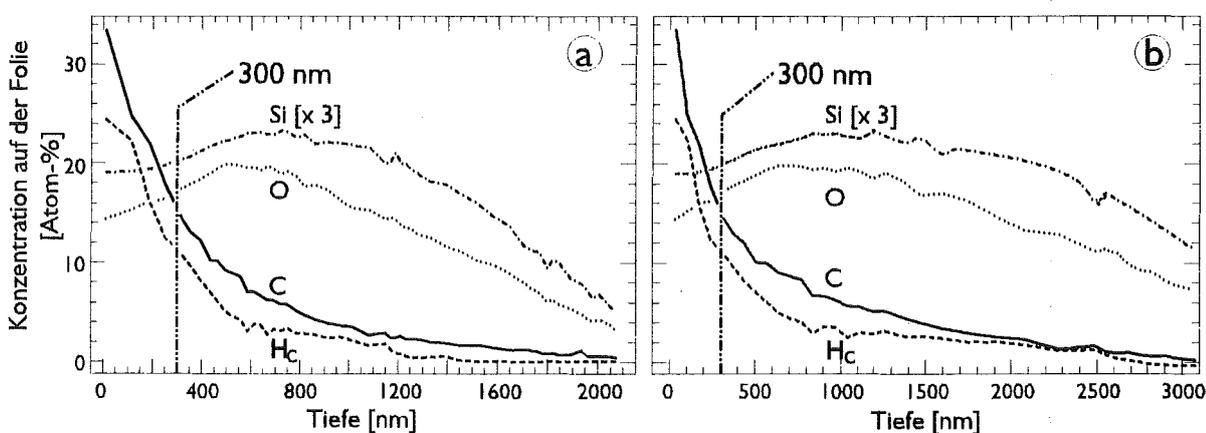


Abb. 5.14: SNMS-Tiefenprofile von SiO_2 -Partikeln mit Fluoranthenbeschichtung (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Der Durchmesser der Partikel ist $5 \mu\text{m} \pm 12\%$. In Bild a wurde die Abtragszeit mittels des in Kap. 5.1.4.1, S. 46 ermittelten Tiefenvorschubs von $3.93 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ in eine Tiefe umgerechnet. In Bild b wurde die Zeitskala über die Signalintensitäten mittels Elementvolumina in die Sputtertiefe konvertiert (s. Kap. 5.1.4.2, S. 48).

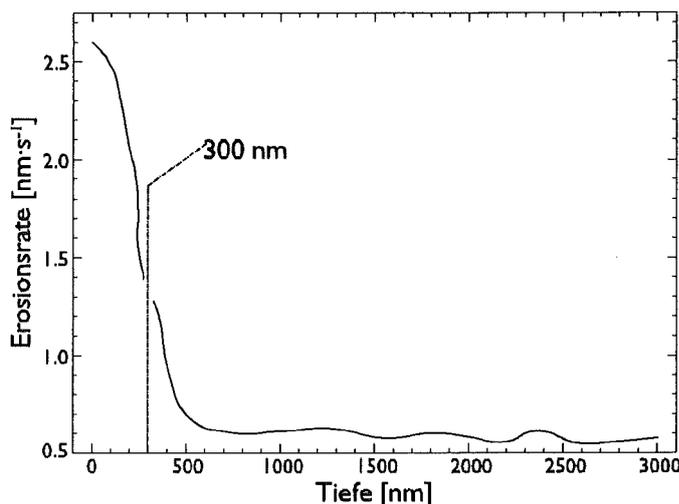


Abb. 5.15: Verlauf der Erosionsrate im SNMS-Tiefenprofil von SiO_2 -Partikeln mit Fluoranthenbeschichtung (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) berechnet durch interne Tiefenkalibrierung (s. Kap. 5.1.4.2, S. 48).

nach $2 \mu\text{m}$ Abtrag vollständig zerstäubt sein müßten. Dies liegt daran, daß SiO_2 unter gegebenen Bedingungen nur eine Erosionsrate von $\dot{z} = 0.5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ besitzt. Daher wurde mit der Erosionsrate von Fluoranthen ein falscher Wert für die SiO_2 -Partikel errechnet. Mit der Tiefenkalibrierung über extern bestimmte Erosionsraten kann der Sputterabtrag nur für Systeme mit gleichartigen Abtragseigenschaften exakt wiedergegeben werden.

Ein besseres Ergebnis liefert die interne Tiefenkalibrierung in Abb. 5.14 b. Dies wird deutlich, wenn man sich den Verlauf der Erosionsrate über die Tiefe betrachtet (s. Abb. 5.15). Zu Anfang zeigt die Erosionsrate einen hohen Wert von $2.6 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Auch hier wird deutlich, daß Fluoranthen keine geschlossene Schicht auf der Oberfläche bilden kann, da der Anfangswert des Tiefenvorschubs nur 60% des Fluoranthenwertes aufweist. Die Erosionsrate sinkt innerhalb der nächsten 300 nm und besitzt im inneren der Partikel den Wert von SiO_2 . Wiederum kann eine 300 nm dicke Schicht festgestellt werden. Die interne Tiefenkalibrierung berücksichtigt die Änderung der Erosionsrate und gibt den Abtrag korrekt für das ganze Partikel wieder.

Laserinduzierte Fluoreszenz eignet sich zur Quantifizierung von PAH's [87]. Daher wurde zur Überprüfung der Tiefenkalibrierung mit einer unabhängigen Analysenmethode versucht, das Volumen des Fluoranthen der aufgedampften Schicht nach dem Ablösen zu bestimmen und daraus die ursprünglich Schichtdicke zu berechnen.

Anhand von Maßlösungen mit bekannten Konzentrationen wurde für LIF eine Eichgerade erstellt (s. Abb. 5.16). Dann wurde das Fluoranthen durch Aufschlännen der beschichteten SiO_2 -Partikel gelöst (s. Kap. 4.1.2.3, S. 21). Über die Eichgeraden wurde die Konzentration auf $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ bestimmt und nach folgendem Verfahren mit Gl. 5.16 die Dicke berechnet.

Das Einzelpartikelvolumen ist bei einem kugelförmigen Partikelkern (Lichrosorb-Partikel) durch den bekannten Radius r_p charakterisiert:

$$v_p = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3$$

Gl. 5.13

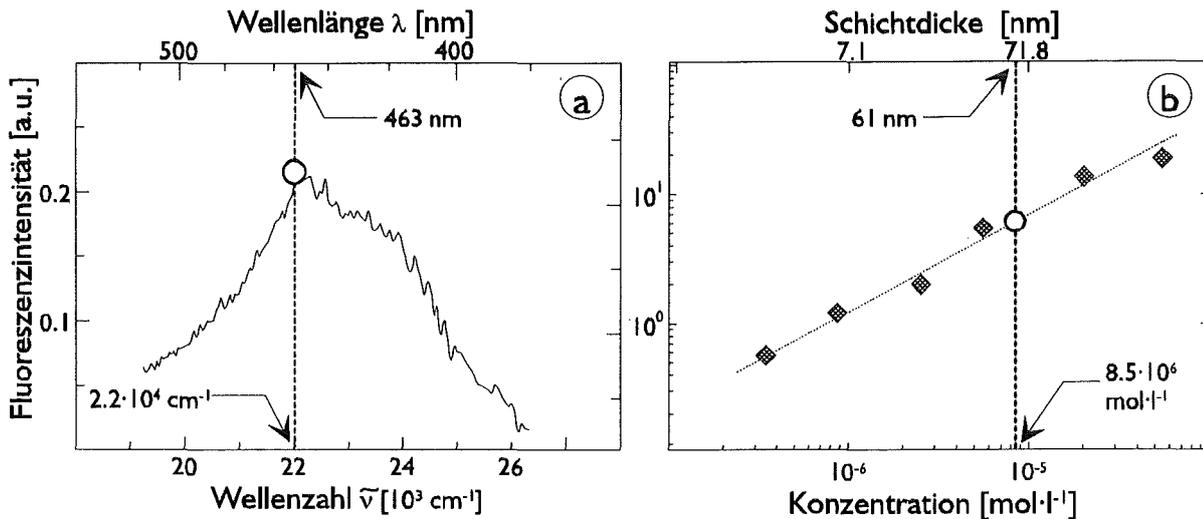


Abb. 5.16: Bestimmung der Fluoranthenschichtdicke durch LIF an dem von den Partikeln abgelösten Fluoranthen. Die Peakmaxima (Abb. a: Beispiel eines Spektrums von Fluoranthen in CCl_4 , $c = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) sind aufgetragen gegen die Konzentrationen der Eichlösungen. Den Konzentrationen werden die entsprechenden, mittleren Schichtdicken bei vollständiger Oberflächenbedeckung gegenübergestellt (Abb. b).

- v_p : Volumen des einzelnen Partikelkerns
- r_p : Radius des Partikelkerns
- π : Konstante (3,1415...)

Geht man davon aus, daß der kugelförmige Partikelkern von einer homogenen organischen Schicht vollkommen bedeckt wird, so gilt für die Schichtdicke d folgende Beziehung:

$$d = \left[\frac{3}{\pi \cdot 4} \cdot (v_p + v_s) \right]^{1/3} - r_p \quad \text{Gl. 5.14}$$

v_s : Volumen der Schicht auf einem Partikelkern

Das Einzelschichtvolumen läßt sich mit der eingewogenen Menge bedeckter Partikel und der durch LIF-Messungen bestimmten Masse der Schicht in folgende Beziehung setzen:

$$v_s = \frac{m_s}{\rho_s} = \frac{1}{N} \cdot \frac{m_s^g}{\rho_s} = \frac{m_p}{m_p^g} \cdot \frac{m_s^g}{\rho_s} = \frac{\rho_p \cdot v_p}{m_p^g} \cdot \frac{m_s^g}{\rho_s} = \frac{\rho_p \cdot v_p}{m_e - m_p^g} \cdot \frac{m_s^g}{\rho_s} \quad \text{Gl. 5.15}$$

- m_s : Masse der Schicht auf einem Partikelkern
- m_p : Masse eines Partikelkerns
- m_s^g : Masse der Schicht auf allen Partikelkernen
- m_p^g : Masse aller Partikelkerne
- m_e : eingewogene Menge beschichteter Partikel
- ρ_s : Dichte der Schicht
- ρ_p : Dichte des Partikelkerne
- N : Zahl aller Partikel

Setzt man Gl. 5.13 und Gl. 5.15 in Gl. 5.14 ein und setzt sowohl die Masse gleich dem Produkt aus Molzahl und Molmasse $m_s^g = n_s^g \cdot M_s$, als auch die Konzentration gleich Verhältnis aus Molzahl und Volumen des Lösungsmittels $c_s^g = n_s^g \cdot V_L^{-1}$, so ergibt sich die Dicke in einer Form mit bekannten bzw. bestimmbareren Größen. ϑ ist dabei der Grad der Oberflächenbedeckung, der aus der SNMS-Messung (s. Abb. 5.16) entnommen werden kann.

$$d = \frac{r_p}{\vartheta} \cdot \left[\left(1 + \frac{\rho_p}{\rho_s} \cdot \frac{c_s^g \cdot V_L \cdot M_s}{m_e - c_s^g \cdot V_L \cdot M_s} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad \text{Gl. 5.16}$$

- ϑ : Oberflächenbedeckungsgrad
 c_s^g : Konzentration des gesamten Schichtmaterials
 V_L : Volumen des Lösungsmittels
 M_s : Molmasse des Schichtmaterials

Mit der Annahme vollständiger Bedeckung der Partikel durch das Fluoranthren ergibt sich eine Dicke von $d = 61$ nm (s. Abb. 5.16). Berücksichtigt man die in der SNMS-Messung abgeschätzte, unvollständige Bedeckung von etwa 20 %, so berechnet sich die Dicke zu $d = 305$ nm, was mit dem Ergebnis der Tiefenskalierungen für SNMS-Zeitprofile übereinstimmt. Auf der Oberfläche der SiO_2 -Mikropartikel befinden sich offenbar einzelne „Fluoranthreninseln“ der mittleren Dicke von 305 nm. Damit ist sowohl der Tiefenvorschub aus Kap. 5.1.4.1, S. 46 als auch der mittlere \bar{G}_{kor}^- -Faktor aus Kap. 5.1.4.2, S. 48 verifiziert.

5.1.4.4 Erosionsraten und Sputterausbeuten für die Beschußenergie von 5 keV

Bei dem Beschuß der Probe mit einer Primärenergie von $E_p = 5$ keV bei einem Winkel von 30° zur Detektorrichtung ist der erzielte Primärstrom von $i_p = 80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ um etwa einen Faktor 12 kleiner als der bei einer Primärenergie von $E_p = 400$ eV. Selbst bei einer leicht erhöhten Sputterausbeute Y müßte man damit die 10fache Zeit für die Zerstäubung des Probenmaterials verwenden, um einen meßbaren Probenabtrag zu erreichen. Daher wurde ein Verfahren verwendet, bei dem zur Bestimmung der Erosionsrate organischer Verbindungen die atomaren Zählraten der SNMS-Messungen der zu untersuchenden Verbindung mit der von Graphit [66, 67] verglichen wurden. Graphit wurde als Referenzsubstanz gewählt, da aus der Literatur die Sputterausbeute bekannt ist [28], und da Graphit als Pulver eine ähnliche Morphologie wie die untersuchten Stoffe aufweist und nicht zuletzt, da bei Verbrennungsprozessen graphitähnliche Kohlenstoffsubstanzen in die Umgebung emittiert werden [73]. Bei identischen Meßbedingungen kann die Sputterausbeute der zu charakterisierenden Verbindung aus dem Vergleich mit der Sputterausbeute für Kohlenstoff aus Graphit nach Gl. 3.20, S. 17 unter Berücksichtigung der Molekülstöchiometrie abgeleitet werden:

$$Y_{\text{tot}}(C_{\text{sub}}) = \frac{I^0(C_{\text{sub}})}{I^0(C_{\text{Gr}})} \cdot Y_{\text{tot}}(C_{\text{Gr}}) \cdot \frac{\alpha(C_{\text{Gr}})}{c(C_{\text{Gr}}) \cdot \alpha(C_{\text{sub}})} \quad \text{Gl. 5.17}$$

- $Y_{\text{tot}}(C_{\text{Sub/Gr}})$: Sputterausbeuten für die zu bestimmende Substanz/Graphit
 $I^0(C_{\text{Sub/Gr}})$: atomare Zählraten bei vollständiger Bedeckung für die zu bestimmende Substanz/Graphit
 $c(C_{\text{Sub}})$: atomare Konzentration von C in der zu bestimmende Substanz
 $\alpha(C_{\text{Sub/Gr}})$: effektive Ionisierungswahrscheinlichkeit [26] von Kohlenstoffatomen für die zu bestimmende Substanz/Graphit

Da für alle Substanzen die Ionisierungswahrscheinlichkeit von Kohlenstoff betrachtet wird und das Plasma als Ionisierungsmedium für alle Kohlenstoffatome unverändert bleibt (s. Kap. 3.4.2, S. 16), wird angenommen, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeiten für Referenz- und zu charakterisierende Substanz gleich sind, d.h. $\alpha(C_{\text{Sub}}) = \alpha(C_{\text{Gr}})$.

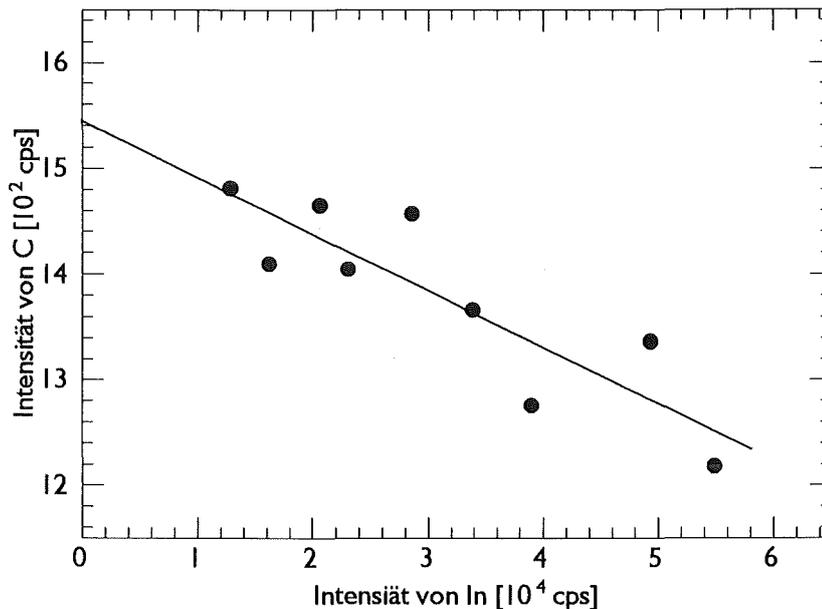


Abb. 5.17: Bestimmung der Intensität von C für eine mit Atrazin vollständig bedeckte In-Folie (Beschluß: Ar⁺, 5 keV, 80 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Die Substanzen wurden bei mindestens acht verschiedenen Bedeckungsgraden der Trägerfolie gemessen und als Funktion der jeweiligen Zählrate der In-Folie aufgetragen. Daraus wurden die Zählraten von Kohlenstoff $I^0(\text{C})$ bei vollständiger Bedeckung durch Extrapolation auf $I(\text{In}) = 0$ cps bestimmt (s. Abb. 5.17).

In Tab. 5.7 werden die Sputterausbeuten Y und Erosionsraten \dot{z} angegeben, die mit Gl. 3.21, S. 17 unter der Annahme berechnet wurden, daß ein Pulver mit einer rauhen Oberfläche etwa die doppelte Grundfläche wie eine glatte Oberfläche aufweist $f_A = 2$. Mittels der weiteren Annahme, daß sich eine rauhe Oberfläche durch eine Halbkugel beschreiben läßt, kann für dieses Pulver ein mittlerer Inzidenzwinkel von 60° berechnet werden [67]. Die Sputterausbeuten wurden mit der empirischen Formel nach Zalm (s. Gl. 3.3, S. 10 [63]) auf senkrechten Inzidenzwinkel korrigiert.

Der Fehler in Tab. 5.7 zur Beurteilung der Aussagekräftigkeit der Messungen ist der Fehler der linearen Regression. Selbst im schlechtesten Fall war eine gute Bestimmung der reinen atomaren Kohlenstoffzählrate möglich (s. Abb. 5.17). Da die Literaturangabe der Sputterausbeute von Kohlen-

Verbindung	Erosionsrate für Beschlußbedingungen \dot{z} [$\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$]	normierte Erosionsrate \dot{z} [$\text{nm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot(\text{s}\cdot\text{mA})^{-1}$]	Sputterausbeute Y [Atome·Projektil ⁻¹]	Fehler [%]
Graphit	0.11	1.44	5.60	12
Stearinsäure	0.46	5.78	20.32	29
2-Aminofluoranthen	0.24	3.11	10.76	16
Heptachlor	0.46	5.81	9.18	30
Atrazin	0.52	6.45	21.80	42
Coronen	0.23	2.95	6.35	13
Fluoranthen	0.47	5.89	18.21	17

Tab. 5.7: Bestimmte Erosionsraten und Sputterausbeuten von Reinsubstanzen. Fehler aus der linearen Regression (Beschluß: Ar⁺, 5 keV, 80 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

stoff bei Graphit bereits 50 % Schwankung mit sich bringt, erhöht sich der Gesamtfehler im allgemeinen auf etwa ± 50 %. Die Erosionsraten haben eine Variationsbreite von ± 45 % um den Mittelwert $\bar{z} = 4.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ bei einer Primärstromdichte $i_p = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (d.h. $\bar{z} = 0.35 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ für $i_p = 80 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Damit kann bei einer Beschußenergie von $E_p = 5 \text{ keV}$ in einer unbekannt organischen Probe die Zerstäubungszeit mit ± 45 % Unsicherheit in die Tiefe umgerechnet werden.

Für organische Verbindungen werden hohe Sputterausbeuten von im Mittel $\bar{Y} = 13 \pm 45\%$ erzielt, d.h. es werden pro eintreffendes Projektil etwa 13 Atome emittiert.

5.1.4.5 Überprüfung an beschichteten Mikropartikeln

Um die Tauglichkeit der Tiefenskalierung an Mikropartikeln zu überprüfen wurden als Modellsystem beschichtete Mikropartikel für die Flüssigchromatographie der Firma MERCK, Darmstadt, benutzt. Die Partikel des Fabrikats Purospher RP-18[®] haben einen kugelförmigen SiO_2 -Kern ohne Poren mit einem Durchmesser von $d_{90} = 5 \text{ } \mu\text{m}$, d.h. im Mittel weichen die Durchmesser der Partikel um weniger als 10 % vom angegebenen Durchmesser ab. An der SiO_2 -Oberfläche ist eine deckende Schicht von Stearinsäure über die Säuregruppierungen kovalent gebunden, so daß die aliphatischen Enden der Stearinsäure nach außen zeigen. Die Dicke dieser Schicht läßt sich aus dem Kovalenzradius von Kohlenstoff $r_k = 77 \text{ pm}$ und dem Tetraederwinkel für sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff $\alpha_T = 104,5^\circ$ auf etwa $d_{\text{sch}} = 2 \text{ nm}$ abschätzen. Abb. 5.18 zeigt ein $n\text{SIMS}$ -Tiefenprofil dieser Partikel auf In-Folie. Die Zeit wurde mit der mittleren Erosionsrate $\bar{z} = \text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$ aus Kap. 5.1.4.4, S. 55, für die angegebenen Beschußbedingungen in Tiefenwerte konvertiert.

Dieses $n\text{SIMS}$ -Tiefenprofil wurde ausgewählt, da $n\text{SIMS}$ für Kohlenstoffverbindungen hohe Empfindlichkeit aufweist (s. Kap. 5.2, S. 61) und da hier die gleichen Beschußbedingungen verwendet wurden wie bei der Bestimmung der Erosionsraten in Kap. 5.1.4.4, S. 55. In Abb. 5.18 ist zu Beginn des Tiefenprofils ein steiler Abfall der C_2^- -Intensität, verbunden mit einem Anstieg der Si^- -Intensität, zu beobachten. Die organische Obeflächenschicht wurde bei 50 % des Abfalls der C_2^- -Intensität bestimmt. Die Schichtdicke beträgt 2 nm. Diese Dicke stimmt mit der Berechnung von oben überein und rechtfertigt die Annahme, daß die Alkylgruppen sich rechtwinklig zur Oberfläche des Partikels anordnen. Damit ist die Bestimmung der Erosionsraten über Signalvergleich aus Kap. 5.1.4.4, S. 55, verifiziert.

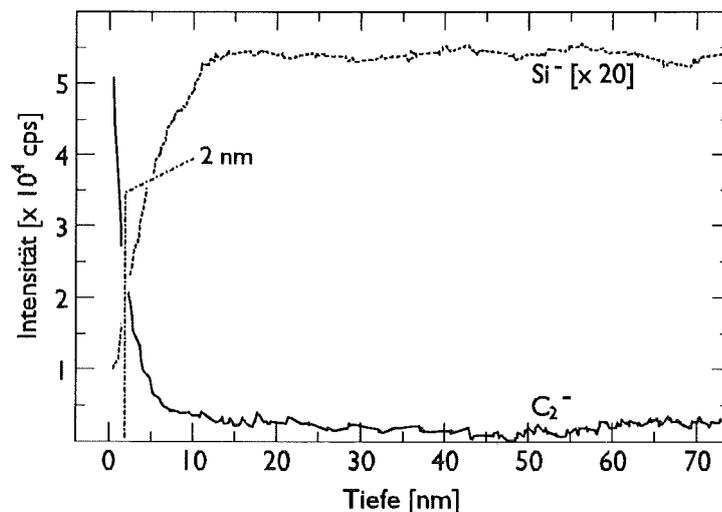


Abb. 5.18: $n\text{SIMS}$ -Tiefenprofil von Purospher RP-18[®]-Partikeln für die HPLC mit deckender Beschichtung kovalent angebundener Stearinsäure und einer Schichtdicke von ca. 2 nm (Beschuß: Ar^+ , 5 keV, $80 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Der Durchmesser der Partikel ist $5 \text{ } \mu\text{m} \pm 10$ %. Die Abtragszeit wurde mittels des in Kap. 5.1.4.4, S. 55 ermittelten, mittleren Tiefenvorschubs von $0.35 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ in eine Tiefe umgerechnet.

5.1.5 Diskussion

5.1.5.1 Tiefenskalierung für die Beschußenergie von 400 eV

Mit der Pulvermethode wurden Sputterausbeuten und Erosionsraten von 10 organischen Verbindungen bestimmt. Für alle gemessenen Substanzen ergibt sich eine mittlere Erosionsrate von $\bar{z}_{op} = 2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Die Variation der Erosionsraten der einzelnen Substanzen um diesen Mittelwert hat eine Standardabweichung von $\pm 50 \%$. Für organische Polymerschichten wird eine mittlere Erosionsrate $\bar{z}_{os} = 0.9 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ angegeben [64]. Diese Erosionsrate für organische Polymere liegt im Variationsbereich der mittleren Erosionsrate, für die in dieser Arbeit bestimmten Pulversubstanzen. Die in dieser Arbeit bestimmten Erosionsraten für die polymeren Substanzen Graphit und PVC liegen bei 1.02 und $1.15 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Da Pulver eine im Mittel höhere Beschußwinkel und auch eine größere Fläche aufweisen als Schichten, ist für Pulver auch erhöhtes Abtragsverhalten zu erwarten. In Kap. 5.1.4.3, S. 52, wurde außerdem die Richtigkeit des Tiefenvorschubs von Fluoranthen mit der unabhängigen Bestimmung durch LIF bewiesen.

Die mittlere Erosionsrate organischer Substanzen ist im Vergleich zu Literaturwerten um einen Faktor fünf höher als der angegebene Mittelwert $\bar{z}_{op} = 0.4 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ für anorganische Pulversubstanzen [27]. Organische Substanzen haben einerseits einen in der Regel erheblich höheren Dampfdruck als anorganischen Substanzen und zum anderen könnte ein Abtrag durch ultraviolettes Licht stattfinden [65]. Zur Überprüfung wurden der Massenverlust für Pulverschüttungen von Fluoranthen, Coronen und Graphit durch Auswiegen für ein Vakuum von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar bestimmt. Außerdem wurden die drei Verbindungen auf einem Probenträger in In-Folie eingepreßt, dem Plasmalicht ausgesetzt und ebenfalls durch Wägung der Massenverlust bestimmt. Dies wurde mit den Massenverlusten durch Sputtern aus Kap. 5.1.4.1, S. 46, in Beziehung gesetzt. Alle Werte sind auf eine typische Probenmasse von 5 mg und eine Verweilzeit im Vakuum von 2600 s bezogen.

Aus Tab. 5.8 erkennt man, daß der Massenverlust durch reines Abdampfen im Vakuum bzw. durch UV-Ablation für Fluoranthen um etwa zwei Dimensionen und für Coronen und Graphit sogar um drei Dimensionen kleiner ist als der Massenverlust, der nach dem Sputtern der Probe gemessen werden kann. Verdampfung und UV-Ablation kann man damit bei Berechnung des Massenverluststroms nach Gl. 3.14, S. 15, als Fehlerquelle vernachlässigen.

Auch für unbekannte, organischen Substanzen läßt sich damit anhand des mittleren Tiefenvorschubs $\bar{z} = 2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einer Unsicherheit von $\pm 50 \%$ die Zeit in die Tiefe umrechnen. Weiterhin bedeutet es, daß sich bei einer Probe mit Schichtaufbau aus wechselnd anorganischen und organischen Verbindungen starke Fehler in der Tiefenskalierung ergeben, falls mit einer mittleren Erosionsrate materialunspezifisch das Tiefenprofil skaliert wird. Hier bietet sich die Methode der internen Tiefenskalierung an.

Verbindung	$\Delta m_{\text{Verdampfung}}$ [mg·g ⁻¹]	$\Delta m_{\text{Plasmalicht}}$ [mg·g ⁻¹]	$\Delta m_{\text{Sputtern}}$ [mg·g ⁻¹]
Fluoranthen	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$9.2 \cdot 10^{-3}$	$6.9 \cdot 10^{-1}$
Coronen	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-1}$
Graphit	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$0.5 \cdot 10^{-1}$

Tab. 5.8: Massenverlust durch Verdampfung im Vakuum, Ablation durch die UV-Komponenten des Plasmalichtes und Sputtern mit Ar⁺-Ionen ($E_p = 400 \text{ eV}$).

Der Vorteil der internen Tiefenskalierung ist, daß direkt aus den gemessenen SNMS-Intensitäten unter einmaliger Bestimmung der Gerätekonstanten G die Tiefe zu jeder Zeit des Sputtervorgangs berechnet werden kann. Diese Gerätekonstante verbindet die Anzahl der gesputterten Atome mit den Intensitäten. Zur Berechnung der Tiefe werden dann nur noch für alle Elemente bekannte Größen benötigt. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Änderungen der Sputterausbeute beim Interfacedurchschreiten direkt berücksichtigt werden.

Zur Ermittlung der Gerätekonstanten G wurden zunächst für die 10 Substanzen mit bestimmten Massenverlustraten nach Gl. 3.22, S. 17, absolute Detektionsfaktoren bestimmt, die das Verhältnis der zerstäubten zu den letztendlich nachgewiesenen Atomen angeben. Die Detektionsfaktoren liegen zwischen $2 \cdot 10^{-13}$ und $9 \cdot 10^{-12}$. Aus diesen Werten ergibt sich ein mittlerer transmissionskorrigierter und auf In-Folie normierter Gerätefaktor mit dem Wert $\bar{G}_{\text{korrr}} = 4 \cdot 10^{-10} (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2} \cdot \text{s} \pm 31\%$. Dieser Faktor liegt im Variationsbereich des aus früheren Messungen bekannten G -Wertes für anorganische Verbindungen [27]. In Abb. 5.19 wird die Variation der Gerätekonstanten dargestellt, die nicht vom Aufbau herrühren kann, da die geometrischen Bedingungen für alle Messungen identisch waren.

Diese Abweichungen für ein und dasselbe Element müssen somit aus Unterschieden der Ionisierungswahrscheinlichkeit (Emission angeregter Atome) oder aus unterschiedlichen atomaren Anteilen im gesamten Emissionsstrom herrühren. Vergleichsweise hohe Werte haben der Kohlenstoff in Coronen und PVC als auch das Chlor in PVC. Entweder emittieren diese Substanzen beim Sputtern einen höheren Anteil neutraler Atome oder die Ionisierungswahrscheinlichkeit ist in diesem Fall größer, als die zur Berechnung verwendete. Eine weitere Möglichkeit wäre, daß die Teilchen angeregt emittiert und daher leichter nachionisiert werden. Hingegen zeigen Kohlenstoff in Benzo[a]pyren und Fluoranthen, bzw. Stickstoff in den Triazinen zu geringe Werte. Entweder werden hier zu wenig neutrale Atome oder ein Anteil thermischer Teilchen, die dann von der Ionenoptik diskriminiert werden, emittiert. Weiterhin könnten noch zusätzlich Cluster emittiert werden, die dann beim Nachweis der neutralen Atome fehlen. In Kap. 5.1.1.2, S. 35, wurde gezeigt, daß Kohlenstoffclu-

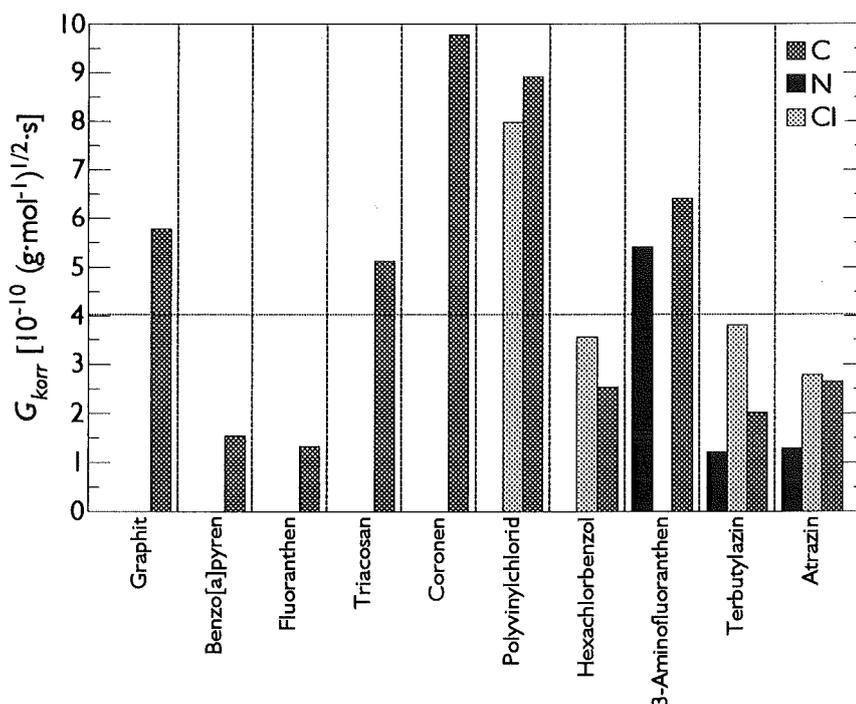


Abb. 5.19: Darstellung der G_{korrr} -Faktoren aus Tab. 5.4. Die Linie kennzeichnet den Mittelwert $\bar{G}_{\text{korrr}} = 4 \cdot 10^{-10} (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2} \cdot \text{s}$ (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

steremissionen kein Defizit im atomaren Signal bewirken. Daher kann dies nicht die Ursache der Abweichung sein. Ein weiterer Beweis für die richtige Bestimmung der Zahl der neutralen Atome sind die relativen Detektionsfaktoren mit denen eine richtige Quantifizierung durchgeführt werden kann (s. Kap. 5.1.2, S. 39). Eine genaue Klärung des Sachverhaltes kann nur mit erhöhtem Meßaufwand durch Aufnahme der Energieverteilungen der emittierten Spezies erreicht werden.

Trotz der beschriebenen Abweichung wurden mit der mittleren Gerätekonstanten gute Übereinstimmung der Tiefenbestimmung für Fluoranthren auf LiChroSorb™-Partikeln mit der Massenverlustmethode und der Methode mittels LIF gefunden (s. Kap. 5.1.4.3, S. 52). Außerdem ergibt sich der richtige Tiefenvorschub für SiO₂ im Grundpartikel (s. Abb. 5.14b, S. 52).

Der Gesamtfehler bei der Berechnung der zeitveränderlichen Erosionsrate ergibt sich aus den Einzel Fehlern der Gerätekonstanten \bar{G}_{kor} von $\pm 31\%$, der Zerstäubungsvolumina \bar{V} von $\pm 40\%$ und der Ionisierungswahrscheinlichkeit α von $\pm 40\%$ zu etwa $\pm 50\%$. Daher kann in unbekanntem pulverförmigen Feststoffen die Erosionszeit mit 50% Unsicherheit in die Sputtertiefe konvertiert werden.

5.1.5.2 Tiefenskalierung für die Beschußenergie von 5 keV

Über den Vergleich der Sputterausbeute organischer Verbindungen mit der von Graphit [28] bei identischen Meßbedingungen ($E_p = 5 \text{ keV}$, $i_p = 80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) werden bei organischen Verbindungen in Vergleich zu Metallen [28] hohe Sputterausbeuten von im Mittel $\bar{Y} = 13 \pm 45\%$ bestimmt, d.h. es werden pro eintreffendes Projektil etwa 13 Atome emittiert. Vergleicht man dies mit den Werten für organische Verbindungen bei einer Primärenergie $E_p = 400 \text{ eV}$, so stellt man eine Erhöhung der Sputterausbeuten um einen Faktor von nur 2-3 fest. Die Erhöhung der Sputterausbeute für Graphit selbst liegt bei einem Faktor von 10 [28]. Damit ist bei organischen Substanzen bei einer Erhöhung der Primärenergie die Zunahme der Sputterausbeute geringer als bei Graphit.

Für Coronen wurde an einer anderen Analysenanlage von SCHNEIDER [66] die Sputterausbeute mit Elektronenstrahl-SNMS zu $Y_{\text{Cor}} = 6.3 \pm 70\%$ bestimmt. Der in dieser Arbeit bestimmte Wert $Y_{\text{Cor}} = 6.35 \pm 40\%$ stimmt damit sehr gut überein. Hier zeigt sich wieder, daß das Plasmalicht keine Auswirkung auf den Materialabtrag beim Coronen haben kann. Für beide Fälle konnte ein identischer Tiefenvorschub $\dot{z} = 3.0 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ berechnet werden. Da diese Werte mit der gleichen Methode, aber bei unterschiedlichen Anlagengeometrien, Operationsparametern und Nachionisierungsarten bestimmt wurden, zeigt dies die Richtigkeit des bestimmten Tiefenvorschubes.

Die Erosionsraten zeigen eine Variation von $\pm 45\%$ um den Mittelwert $\bar{z} = 4.5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ bei einer Primärstromdichte von $i_p = 1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (d.h. $\bar{z} = 0.35 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ für $i_p = 80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Damit kann bei einer Beschußenergie von $E_p = 5 \text{ keV}$ in einer unbekanntem organischen Probe die Zerstäubungszeit mit 45% Unsicherheit in die Tiefe umgerechnet werden. Für Polystyrol wird für eine Primärenergie $E_p = 3 \text{ keV}$ eine Erosionsrate $\bar{z} = 1.6 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ angegeben [79]. Dieser Wert liegt am unteren Rand des Bereiches der in dieser Arbeit bestimmten Erosionsraten und stimmt gut mit der Erosionsrate von Graphit $\bar{z} = 1.44 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ überein. Dies erscheint plausibel, da bereits in Kap. 5.1.4.1, S. 46, festgestellt wurde, daß bei $E_p = 400 \text{ eV}$ der Tiefenvorschub von Polymeren (Graphit, PVC, Novolac®, etc.) kleiner ist, als der monomolekularer Substanzen.

Anhand dieses mittleren Tiefenvorschubs wurde in einem nSIMS-Zeitprofil von Purospher®-Partikeln die Zeit in eine Tiefe konvertiert (s. Kap. 5.1.4.5.2, S. 57). Die bestimmte Schichtdicke des organi-

schen Materials stimmt sehr gut mit dem berechneten Wert für eine Monolage Stearinsäure von 2 nm überein. Dies zeigt die Gültigkeit der bestimmten Erosionsraten.

5.2 Molekulare Charakterisierung mit SIMS

Zur weitergehenden Charakterisierung organischer Substanzen in einer komplexen Mischung, wie z.B. in Umweltpartikeln, ist es notwendig, Aussagen über das Kohlenstoffgerüst und die funktionellen Gruppen der organischen Verbindungen zu treffen. Wie bereits in Kap. 5.1, S. 33, gezeigt, eignet sich SNMS kaum zur Verbindungsquantifizierung, da hauptsächlich atomare und kaum Clustersignale zu finden sind. Die Massenspektrometrie negativer und positiver Sekundärionen (*n*SIMS bzw. *p*SIMS) im dynamischen Betriebsmodus ($i_p > 10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), d.h. bei substantiellem Massenabtrag, ist dazu weit mehr geeignet, da eine Vielzahl höhermolekularer Spezies zu beobachten ist (s. Abb. 5.20). Nach den Ausführungen von Kap. 3.2.4, S. 11, geben Clusterionen Informationen der näheren, chemischen Umgebung eines Atoms. Mit SIMS in statischen Betriebsmoden, d.h. bei sehr kleinen Primärstromdichten ($i_p < 10 \text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$), werden in der Literatur eine Vielzahl von Charakterisierungen organischer Substanzen beschrieben [z.B. 108, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117]. Hier wird jeweils versucht, Verbindungen durch Zuordnung von möglichst großen Molekülfragmenten zu Signalen zu erklären. Diese Methode ist jedoch bei Vorliegen einer komplexen Substanzmischung zur Substanzcharakterisierung ungeeignet, da gerade aufgrund der vielfachen Möglichkeiten der Überlagerung von Intensitäten bei der Anwesenheit verschiedener Verbindungen eine Substanz nicht mehr z.B. an ihrem Molekülpeak erkannt werden kann. Außerdem findet bei Primärstromdichten $i_p < 10 \text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ein Materialabtrag nur innerhalb der obersten Moleküllagen statt, so daß keine Tiefenanalyse möglich ist.

In dieser Arbeit wurden Clusterionen mit wenigen Atomen untersucht. Diese haben bei dem für die Tiefenanalyse notwendigen substantiellen Materialabtrag hohe Intensitäten (s. Abb. 5.20). Der analytische Einsatz solcher Ionen verspricht demnach hohe Empfindlichkeit. Weiterhin sind auch für komplexe Gemische nur geringe Überlagerungen bei Intensitätssignalen kleiner Massen zu erwarten.

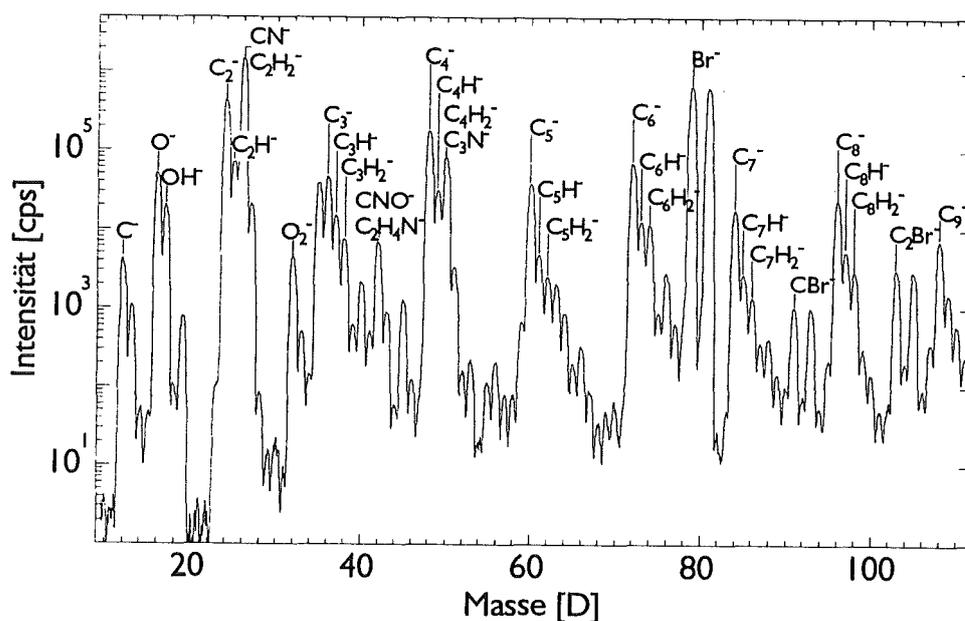


Abb. 5.20: *n*SIMS-Spektrum von 2-Brom-7-nitrofluoren (Beschluß: Ar^+ , 5 keV, $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Es wurde jeweils nur das häufigste Isotop einer Spezies benannt.

Da bei p SIMS-Spektren unbekannter Proben die Signale organischer Clusterionen starke Überlagerungen mit den Signalen von Metallionen bzw. Metalloxidclusterionen zeigen, wurden nur die n SIMS-Spektren zur Auswertung herangezogen.

5.2.1 Integrale Charakterisierung durch Clusterionen mit wenigen Atomen

In den Spektren negativer Ionen organischer Verbindungen sind Clusterionen der Art $C_nH_m^-$ mit $n=1,2,\dots,x$ und $m=1,2,\dots,6$ sowie Kohlenstoffclusterionen mit Atomen von Funktionsgruppen zu finden (s. Abb. 5.20).

Anhand der Untersuchung organischer Reinsubstanzen wird gezeigt, daß mit der Analyse kleiner negativ geladener Clusterionen eine empfindliche und tiefenauflösende Charakterisierung der chemischen Einbettung von Kohlenstoff und von Heteroatomen möglich ist. Durch Analyse von Reinsubstanzspektren wurden empirisch Intensitäten kleiner Massen ausgewählt, die es ermöglichen, organische Substanzklassen und Funktionsgruppen organischer Verbindungen zu erkennen. Dabei werden alle Substanzen in der Probe erfaßt. Gerade bei Umweltproben ist eine solche integrale Charakterisierung notwendig, um eine Aussage über Entstehung, Herkunft und Wirkung machen zu können. Für Substanzidentifizierungen müssen weitere Methoden, wie z.B. LIF für PAH's herangezogen werden.

5.2.2 Charakterisierung des Kohlenstoffgerüsts

Um die Gerüststruktur organischer Verbindungen zu charakterisieren, wurden die Intensitätssignale der Massen 12 D, 13 D, 24 D und 36 D verschiedener organischer Reinsubstanzen untersucht. Die zur Charakterisierung ausgewählten Intensitätssignale repräsentieren die Spezies C^- , CH^- , C_2^- und C_3^- . Zwanzig Reinsubstanzen wurden derart ausgesucht, daß polymere Schicht-, polyaromatische Zyklus-, Ketten- und singuläre Kohlenstoffstrukturen eine breite Auswahl für umweltrelevante, organische Substanzen bildeten. Die Liste der Substanzen ist in Tab. 9.1, S. II, gegeben.

Die Auswertung der n SIMS-Spektren dieser Modellschubstanzen ergab folgende Intensitätsmuster, die in Abb. 5.21 in einem dreidimensionalen Diagramm dargestellt sind. Dabei sind die Intensitäten $I(12\text{ D})$, $I(13\text{ D})$ und $I(36\text{ D})$ jeweils auf die Intensität $I(24\text{ D})$ normiert worden. Die Intensität $I(24\text{ D})$ wurde zur Normierung verwendet, da sie bei allen organischen Verbindungen meist mit dominierend vorkommt. Jede rechteckig unterlegte Zahl in diesem dreidimensionalen Intensitätenraum zeigt den Mittelwert aus mindestens drei Messungen des gleichen Kohlenwasserstoffs. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Intensitätenverhältnisse (Standardabweichung vom Mittelwert) wurde für Fluoranthren bei 20 Messungen zu $\pm 5\%$ und für Harnstoff bei 5 Messungen zu $\pm 9\%$ bestimmt. Für vier ausgewählte Substanzen mit Heteroelementen werden die Intensitätenverhältnisse durch eine mit einem Kreis unterlegte Zahl beschrieben. Der Name der Substanzen kann anhand der angegebenen Nummer Tab. 9.1, S. II, entnommen werden. Die genauen Intensitätenverhältnisse sind ebenfalls im Anhang in Tab. 10.1, S. V, angegeben.

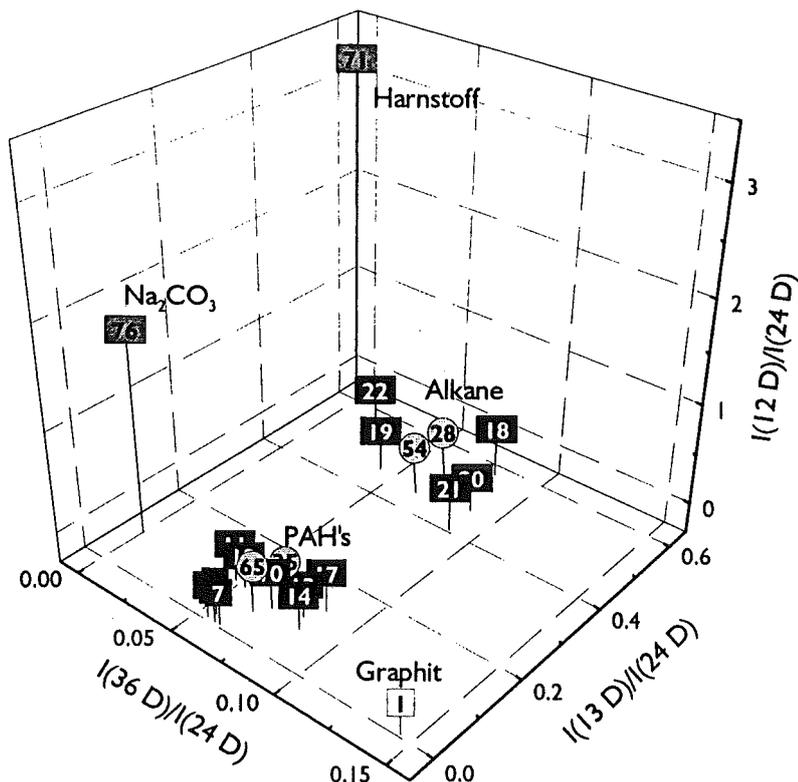


Abb. 5.21: Abhängigkeit der nSIMS-Intensitätenverhältnisse $I(12 D)/I(24 D)$, $I(13 D)/I(24 D)$ und $I(36 D)/I(24 D)$ vom Kohlenstoffgerüst (Beschluß: Ar^+ , 5 keV, $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Alle organischen Verbindungen zeigen Signalmuster des Typs C_nH_m^- (s. Abb. 5.20). Mit den Intensitätenverhältnissen $I(12 D)/I(24 D)$, $I(13 D)/I(24 D)$ und $I(36 D)/I(24 D)$ lassen sich klar vier Gruppen beschreiben: Graphit, PAH's, Alkane und Verbindungen mit singulären Kohlenstoffatomen. Diese Intensitätenverhältnissen charakterisieren somit die Verknüpfung der Kohlenstoffatome untereinander und ihre Ausrüstung mit Wasserstoff. Substanzen mit nur einem Kohlenstoffatom pro Molekül, wie

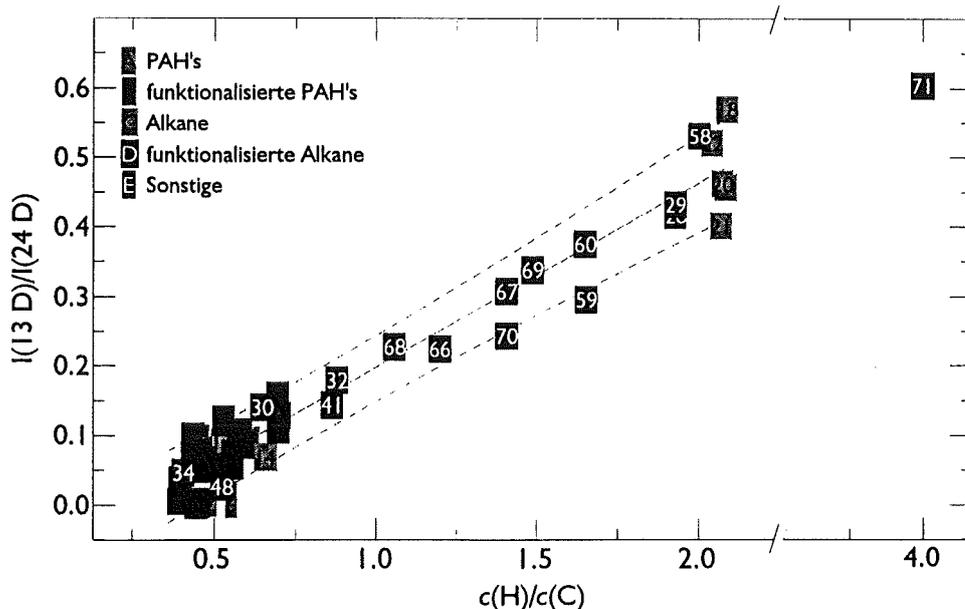


Abb. 5.22: Abhängigkeit des nSIMS-Intensitätenverhältnisses $I(13 D)/I(24 D)$ vom Konzentrationsverhältnis $c(\text{H})/c(\text{C})$ in organischen Substanzen. Die Gerade ist das Ergebnis linearer Regression; gestrichelte Linien zeigen das 95 % Vertrauensintervall. (Beschluß: Ar^+ , 5 keV, $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Na_2CO_3 **76** und Harnstoff **71**, zeigen C^- -Intensitäten, die höher als die C_2^- -Intensitäten sind. Da bei beiden Substanzen nur ein Kohlenstoffatom im Molekül existiert, muß die Emission von C_2^- durch Atomkombination erfolgen, es sei denn die beschußinduzierte Umwandlung in der Oberflächenzone führt schon vor der Emission zur Bildung von C_2 -Gruppierungen. Höhere C_2^- -Intensitäten werden bei Verbindungen mit mehreren verknüpften Kohlenstoffatomen pro Molekül gefunden, da bei diesen Molekülen die Clusterionen sowohl durch Atomkombination, als auch durch Fragmentierung entstehen können. Daher verhält sich bei allen organischen Verbindungen mit mehreren Kohlenstoffatomen pro Molekül dieses Intensitätenverhältnis umgekehrt. Ähnliches Verhalten wird auch für $I(36\text{ D})/I(24\text{ D})$ gefunden. So zeigt Graphit mit seiner Kohlenstoffschichtstruktur die höchsten Werte für $I(36\text{ D})/I(24\text{ D})$, während von singulären Kohlenstoffverbindungen nur sehr wenige C_3^- -Clusterionen emittiert werden, d.h. $I(36\text{ D})/I(24\text{ D})$ besitzt einen wesentlich kleineren Wert. Alle anderen bestimmten organischen Verbindungen liegen zwischen diesen Extrema von $I(36\text{ D})/I(24\text{ D})$.

Diese Charakterisierung des Kohlenstoffgerüsts kann auch für Substanzen mit Heteroelementen und Funktionsgruppen durchgeführt werden (mit Kreis unterlegte Zahlen in Abb. 5.21). Exemplarisch sollen hier die Signalmuster von fünf Verbindungen diskutiert werden. 2-Nitrofluoranthren **65** und 9,10-Dichloranthracen **35** weisen gleiche Muster wie PAH's auf. Stearinsäure **28** und 1,12-Diaminododecan **54** gruppieren sich mit ihrem Signalmuster zu den Alkanen. Dinoseb[®] **66** besitzt ein Signalmuster, das im Intensitätenraum zwischen PAH's und Alkanen zu liegen kommt. Dies bestätigt den Aufbau des Moleküls aus Phenylring und gesättigter, sekundärer Butylgruppe. Es ergeben sich die gleichen Intensitätenverhältnisse bei Substanzen mit und ohne Funktionsgruppen. Daher findet keine Störung der Kohlenstoffklassifizierung durch die Anwesenheit von Funktionsgruppen im Molekül statt.

Der Wasserstoffsättigungsgehalt spiegelt sich im Intensitätenverhältnis $I(13\text{ D})/I(24\text{ D})$ wider (s. Abb. 5.22). Die kettenartig aufgebauten Alkane mit hohem Wasserstoffgehalt emittieren eine grössere Menge von CH^- -Clusterionen als PAH's mit ihrer polykondensierten Gerüststruktur, die wenig

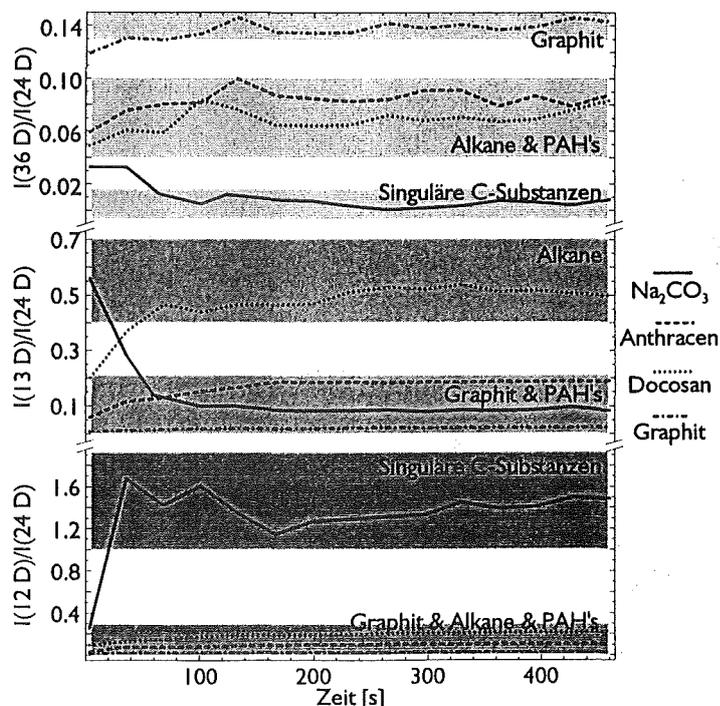


Abb. 5.23: Zeitliches Verhalten der Intensitätenverhältnisse zur Kohlenstoffgerüstcharakterisierung (Beschuß: Ar^+ , 5 keV, $80\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Schraffiert sind die Bereiche für die verschieden aufgebauten Kohlenstoffverbindungen.

Wasserstoff enthalten. Die gleiche Trennung findet man auch bei den singulären Kohlenstoffverbindungen Na_2CO_3 **76** und Harnstoff **71**. Daß bei Na_2CO_3 **76** überhaupt ein CH^- -Signal gefunden wird, könnte an der teilweisen Hydrolyse während der Lagerung bzw. der Präparation liegen. Da bei Harnstoff **71** keine CH^- - sondern nur NH -Bindungen im Molekül vorliegen, kann gefolgert werden, daß das CH^- -Clusterion nicht als Fragment, sondern durch Atomkombination gesputtert wird.

In Abb. 5.22 wird die Abhängigkeit des Intensitätenverhältnisses $I(13\text{ D})/I(24\text{ D})$ vom Konzentrationsverhältnis $c(\text{H})/c(\text{C})$ beschrieben. Damit läßt sich die Konzentration von Wasserstoff in organischen Verbindungen quantifizieren. Da die gleiche Abhängigkeit wie in SNMS (s. Kap. 5.1.1.2.1, S. 36) gefunden wird, scheint die Emission des C_2^- -Clusterions proportional der des neutralen Kohlenstoffatoms sein und daher den Kohlenstoff im Erosionsfluß repräsentieren.

Zur Beurteilung, ab welchem Zeitpunkt des Sputterereignisses eine tiefenaufgelöste chemische Charakterisierung möglich ist, wurde bei den verwendeten Signalverhältnissen die Einstellung des Sputtergleichgewichts untersucht. Bis zur Einstellung stationärer Verhältnisse im Sputtergleichgewicht werden Änderungen in der Signalhöhe durch beschußinduzierte Vorgänge in der Probe verursacht. Während dieser Einstellungszeit ist die Verwendung der Gleichgewichtssignalmuster unzuverlässig. Abb. 5.23 zeigt zu Beginn des Sputterereignisses die zeitliche Entwicklung der Intensitätenverhältnisse zur Charakterisierung des Kohlenstoffgerüsts bei der Primärenergie $E_p = 5\text{ keV}$ und der Primärstromdichte $i_p = 80\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nach einer Zeit von $\Delta t = 50\text{ s}$ werden stationäre Signalverhältnisse beobachtet, d.h. das Sputtergleichgewicht hat sich ausgebildet. Mit einem mittleren Tiefenvorschub von $\bar{z} = 0.35\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ entspricht das einer Tiefe von $z = 17\text{--}18\text{ nm}$. D.h. ab dieser Tiefe kann eine sichere, tiefenauflösende, chemische Charakterisierung durchgeführt werden.

5.2.3 Charakterisierung des Stickstoffs

Organische Stickstoffverbindungen weisen eine Vielzahl von Funktionsgruppen auf. Es gilt z.B. Amine, Amide, Nitroverbindungen und Stickstoffheterozyklen zu unterscheiden. Gerade in partikulärem Material aus der Umwelt befinden sich sowohl hoch toxische Nitroverbindungen als auch weniger bedenkliche N-Heterozyklen aus Verbrennungsprozessen sowie Amine und Amide aus biogenen Quellen [60]. Zur Charakterisierung des Stickstoffs in organischer Einbettung wurden die Intensitätssignale auf den Nominalmassen 24 D, 26 D, 32 D und 42 D in Spektren negativer Sekundärionen nach Einstellung des Sputtergleichgewichts untersucht.

Die ausgewählten Signale könnten sich dabei aus den in Tab. 5.9 aufgeführten Clusterionen zusammensetzen:

Signal bei	mögliche Molekülclusterionen
24 D	C_2^-
26 D	$\text{CN}^- + \text{C}_2\text{H}_2^-$
32 D	$\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{NO}^-$
42 D	$\text{CNO}^- + \text{C}_2\text{H}_4\text{N}^- + \text{C}_3\text{H}_6^- + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}^-$

Tab. 5.9: Molekülclusterionen, die zu den Signalen der ausgewählten Massen beitragen.

Zur Untersuchung wurden Reinsubstanzen derart ausgewählt, daß die verschiedenen, in der Umwelt gefundenen stickstofffunktionellen Gruppen, wie Amine, Amide, N-Heterozyklen, Nitroverbindungen sowie Harnstoff repräsentiert werden.

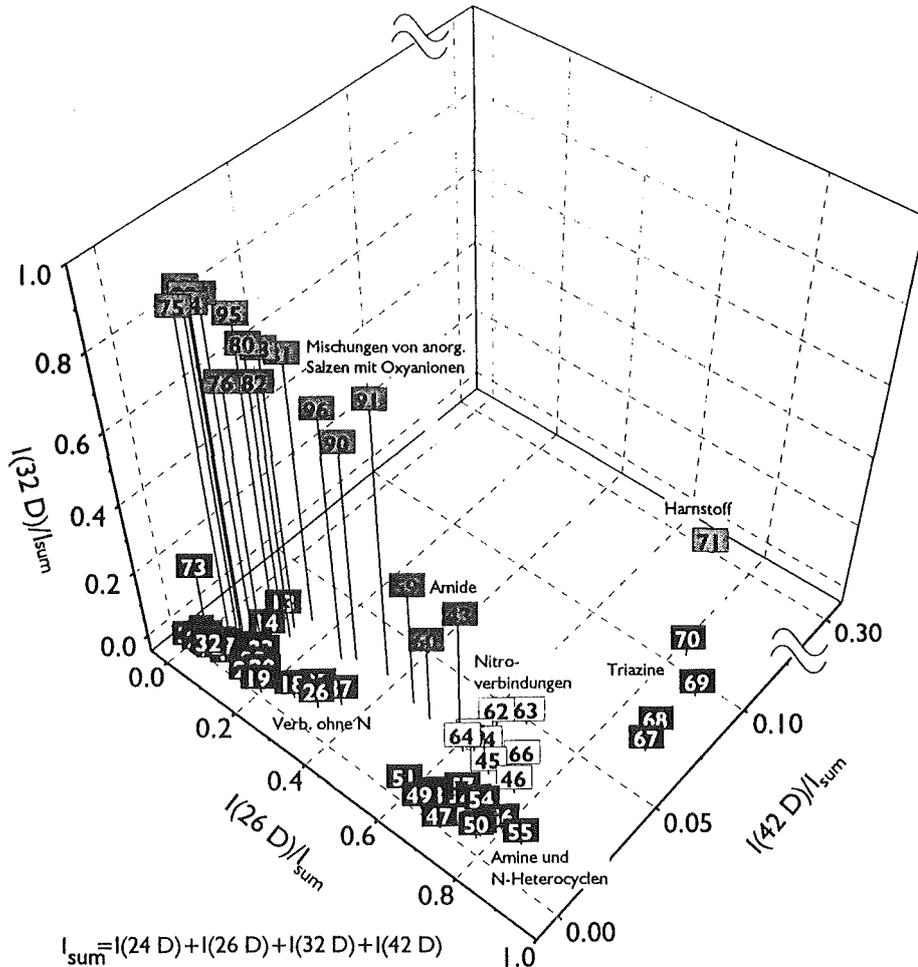


Abb. 5.24: Abhängigkeit der n SIMS-Intensitätenverhältnisse $I(26 D)/I_{\text{sum}}$, $I(32 D)/I_{\text{sum}}$ und $I(42 D)/I_{\text{sum}}$ von den N-organischen Verbindungen (Beschuß: Ar^+ , 5 keV, $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

In Abb. 5.24 ist das Ergebnis der Untersuchung in einem dreidimensionalen Signalmusterdiagramm dargestellt. Der Intensitätsraum wird aufgespannt durch die jeweils auf die Summe der Intensitäten (I_{sum}) von 24 D, 26 D, 32 D und 42 D bezogenen Intensitäten 26 D, 32 D und 42 D. Die Normierung wurde hier nicht nur auf $I(24 D)$ bezogen, da in Spektren N-organischer Verbindungen erhebliche Intensitäten bei den Nominalmassen 26 D und 42 D auftreten sowie in anorganischen Salzen mit Oxyanionen die Nominalmasse 32 D das höchste Signal zeigt. Daher ist mit der gewählten Signalmessung eine größere Auftrennung der Substanzklassen zu erreichen. Jede rechteckig unterlegte Zahl in diesem dreidimensionalen Intensitätenraum zeigt ein Signalmuster aus dem Mittelwert von mindestens drei Messungen der gleichen Substanz. Dabei beträgt die Reproduzierbarkeit der einzelnen Intensitätenverhältnisse (Standardabweichung vom Mittelwert) für 2-Aminofluoranthen **50** bei 4 Messungen $\pm 4\%$ und bei 2-Nitrofluoranthen **65** bei 5 Messungen $\pm 3\%$. Dieser Fehler ist dabei klein gegenüber der erreichten Auftrennung für die Substanzklassen. Die genauen Intensitätenverhältnisse sind im Anhang in Tab. 10.1, S. V, angegeben.

Alle organischen Verbindungen ohne N zeigen niedere Werte für $I(26 D)/I_{\text{sum}}$, $I(32 D)/I_{\text{sum}}$ und $I(42 D)/I_{\text{sum}}$. Für die Intensitätenverhältnisse $I(26 D)/I_{\text{sum}}$ und $I(42 D)/I_{\text{sum}}$ können nur die in Tab. 5.9 aufgeführten Clusterionen ohne Stickstoff verantwortlich sein. Da Intensitäten einer Nominalmasse eine Linearkombination der Intensitäten der einzelnen Clusterionen darstellen, werden offensichtlich geringere Mengen von Clusterionen ohne N als von Clusterionen mit N emittiert. Alle weiteren untersuchten organischen Verbindungen enthalten pro Molekül mindestens ein Stickstoffatom.

Abb. 5.24 zeigt, daß diese Verbindungen höhere Werte für $I(26 D)/I_{\text{sum}}$ besitzen. Dies kann durch die zusätzliche Emission des CN^- -Clusterions zum C_2H_2^- -Clusterion erklärt werden. Hierbei zeigt sich, daß die Verbindungen mit den höchsten N-Konzentrationen im Molekül auch die höchsten Werte für $I(26 D)/I_{\text{sum}}$ aufweisen (Atrazin und Derivate). Zur weiteren Charakterisierung stickstofforganischer Substanzen wird das Intensitätenverhältnis $I(42 D)/I_{\text{sum}}$ herangezogen. Nitroverbindungen und Amide besitzen höhere Werte für $I(42 D)/I_{\text{sum}}$ als Amine und N-Heterozyklen. Während bei Aminen und N-Heterozyklen die Intensität der Nominalmasse 42 D nur durch die Emission der Clusterionen C_3H_6^- bzw. $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^-$ erklärt werden kann, befindet sich mit der Nitro- bzw. der Amidgruppe bei Nitroverbindungen bzw. Amiden eine CNO-Gruppierung im Molekül, und es kann bevorzugt noch ein CNO^- -Clusterion beim Sputtern emittiert werden. Hiermit lassen sich die höheren Werte bei Nitroverbindungen bzw. Amiden für $I(42 D)/I_{\text{sum}}$ erklären. Amide lassen sich von Nitroverbindungen durch $I(32 D)/I_{\text{sum}}$ als drittes Klassifikationskriterium unterscheiden, da beim Sputtern ersterer offensichtlich mehr O_2^- emittiert wird. Die hohen Intensitätenverhältnisse für Triazinderivate kann man anhand der großen Zahl von Stickstoffatomen im Molekül erklären, d.h. durch die 3 CN-Gruppen im Ring ($I(26 D)/I_{\text{sum}}$) und die 2 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$ -Gruppen in den Aminoseitengruppen ($I(42 D)/I_{\text{sum}}$). Harnstoff **71** enthält neben der Carbonylgruppe kein weiteres Kohlenwasserstoffgerüst, das eine hohe C_2 -Intensität verursachen könnte. Als Folge der hohen „Konzentration“ der CN- und CNO-Gruppen und des singulären Kohlenstoffatoms im Molekül liegen die Werte der Intensitätenverhältnisse $I(26 D)/I_{\text{sum}}$ und $I(42 D)/I_{\text{sum}}$ für Harnstoff **71** entsprechend hoch. Für Mischungen von anorganischen Salzen mit Oxyanionen (Na_2CO_3 **76** mit NaNO_3 **75** und Na_2CO_3 **76** mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ **74**) zeigt sich ein extrem hoher Wert für das Intensitätenverhältnis $I(32 D)/I_{\text{sum}}$, da Oxyanionen stark O_2^- emittieren. Weiterhin wird auch hier nur ein singuläres Kohlenstoffatom gefunden, so daß kaum C_2^- -Clusterionen emittiert werden können. Damit lassen sich anorganische Salzmischungen von organischen Substanzen unterscheiden.

Mit Hilfe weniger Intensitäten aus *n*SIMS-Spektren gelingt somit eine Klassifizierung von Reinsubstanzen anhand ihrer Funktionalität in Substanzgruppen. Es können sechs Verbindungsklassen unterschieden werden:

- nicht stickstoffhaltige organische Substanzen
- Amine und N-Heterozyklen
- nitrosubstituierte organische Verbindungen
- Amide
- Triazinderivate
- Harnstoff.

5.2.3.1 Quantifizierung

Um den Gehalt organischen Stickstoffs in Umweltproben mit dynamischer SIMS negativer Sekundärionen quantifizieren zu können, benötigt man ein Maß für die Konzentration des organisch gebundenen Stickstoffs in einer Substanzmischung. Wie bereits angedeutet, wird in etwa ein um so höherer Wert für das Intensitätenverhältnis $I(26 D)/I_{\text{sum}}$ beobachtet, je höher die Konzentration von N im organischen Molekül ist. Hierfür wurden die Intensitäten $I(24 D)$ und $I(26 D)$ erprobt. In Kap. 3.2.4, S. 11, wurde ausgeführt, daß bei reiner Atomkombination die Intensität des Clustersignals proportional zum Produkt der Konzentrationen der Elemente ist, die an der Clusterbildung beteiligt sind, und es gilt:

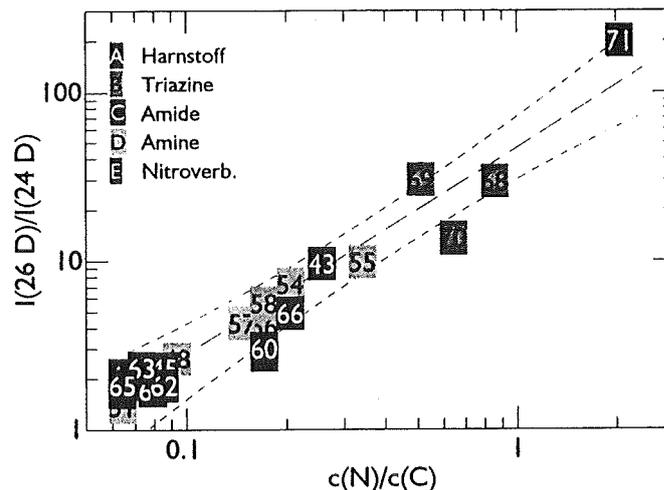


Abb. 5.25: Quantifizierung der Stickstoffkonzentration in organischen N-Substanzen anhand des Intensitätenverhältnisses $I(26 D)/I(24 D)$. Die gestrichelte Gerade entstand durch lineare Regression. Die gepunkteten Kurven zeigen das 95%-Vertrauensintervall (Beschluß: Ar^+ , 5 keV, $80 \mu A \cdot cm^{-2}$).

$$\frac{I(CN^-)}{I(C_2^-)} \propto \frac{c(C) \cdot c(N)}{c(C) \cdot c(C)} = \frac{c(N)}{c(C)}$$

Gl. 5.18

In Abb. 5.25 ist das $I(26 D)/I(24 D)$ -Intensitätenverhältnis gegen $c(N)/c(C)$ -Konzentrationsverhältnis in einem doppelt logarithmischen Diagramm aufgetragen. Die Ausgleichsgerade hat die Steigung $m = 1.08 \pm 7 \%$ und zeigt damit die lineare Abhängigkeit des $I(26 D)/I(24 D)$ -Intensitätsverhältnisses zum $c(N)/c(C)$ -Konzentrationsverhältnis. Der Regressionskoeffizient beträgt 0.98. In das Diagramm wurde auch das 95%-Vertauensintervall der Regression eingetragen (gepunktete Linien). Innerhalb dieses Bereiches befinden sich 95% der bestimmten Punkte. Die Standardabweichung für die Schätzung des Konzentrationsverhältnisses aus dem Signalverhältnis beträgt $\pm 15 \%$.

Es läßt sich somit bei einer unbekanntem Probe der Stickstoffgehalt organischer Verbindungen mit $\pm 15 \%$ Genauigkeit tiefenaufgelöst quantifizieren.

Da die Intensität $I(26 D)$ durch eine Linearkombination der Signale der Clusterionen $C_2H_2^-$ und CN^- gebildet wird, wurde untersucht, ob der Anteil der Intensität $I(26 D)$, der durch das Clusterion $C_2H_2^-$

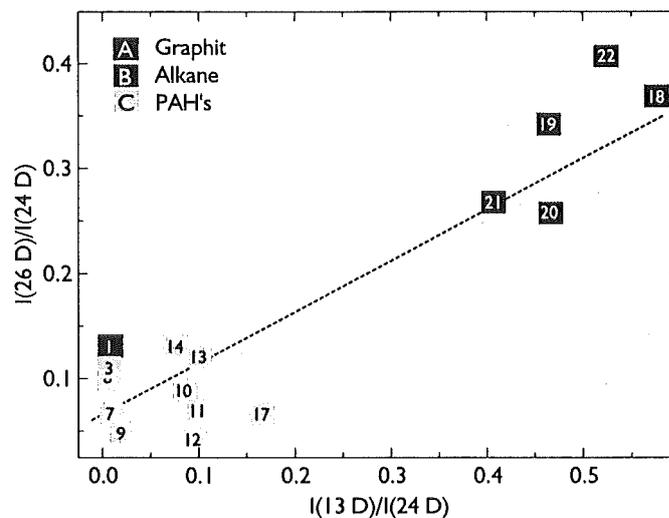


Abb. 5.26: Bestimmung des Intensitätenverhältnisses $I(26 D)/I(24 D)$ aus dem Intensitätenverhältnis $I(13 D)/I(24 D)$ bei reinen Kohlenwasserstoffen. Die Gerade entstand durch lineare Regression (Beschluß: Ar^+ , 5 keV, $80 \mu A \cdot cm^{-2}$).

verursacht wird, berechnet werden kann. Bei reinen Kohlenwasserstoffen liegen auf der Masse 26 D keine Überlagerungen vor, und es zeigt sich, daß das Intensitätenverhältnis $I(26\text{ D})/I(24\text{ D})$ durch das Intensitätenverhältnis $I(13\text{ D})/I(24\text{ D})$ bestimmt werden kann (s. Abb. 5.26). Lineare Regression ergibt die Geradengleichung $I(26\text{ D})/I(24\text{ D}) = 0.06 + 0.48 \cdot I(13\text{ D})/I(24\text{ D})$. Die Abweichung der Einzelwerte von der Geraden beträgt $\pm 35\%$. Damit läßt sich $I(26\text{ D})$ anhand des Intensitätenverhältnisses $I(13\text{ D})/I(24\text{ D})$ für reine Kohlenwasserstoffe indirekt zu berechnen. Da die Abweichung für die Bestimmung der C_2H_2^- -Intensität größer ist, als die Abweichung für die Bestimmung des N-Gehalts in organischen Verbindungen, läßt sich keine Verbesserung der Stickstoffquantifizierung erzielen. Die Restintensität auf der Nominalmasse 26 D wird dann durch das CN^- -Clusterion gebildet. Es ergibt sich, daß mindestens 75 % der Intensität $I(26\text{ D})$ durch das CN^- -Clusterion bei N-organischen Verbindungen verursacht werden. Bei einer typischen Signalhöhe von $1 \cdot 10^6$ - $1 \cdot 10^7$ cps für $I(26\text{ D})$ und $1 \cdot 10^5$ cps für $I(24\text{ D})$ folgt, daß der CN^- -Anteil von $I(26\text{ D})$ in jedem Fall größer ist als die Intensität $I(24\text{ D})$. Damit kann die Bestimmungsgrenze für Stickstoff in einer unbekanntem Mischung organischer Substanzen an der Intensität $I(24\text{ D})$ und dem Rauschpegel von ≤ 10 cps auf etwa 100 ppm abgeschätzt werden.

5.2.4 Charakterisierung von Halogenen

Von besonderem Interesse in umweltrelevanten Proben sind Organohalogenverbindungen. Diese Verbindungen werden hauptsächlich durch anthropogene Quellen in die Umwelt eingetragen und sind meist toxisch bzw. stellen unter atmosphärischen Bedingungen eine Quelle für Halogenradikale dar [1].

Zur Charakterisierung organischer Halogenverbindungen können die beim Sputtern emittierten CX^- -Clusterionen ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) herangezogen werden. Diese Clusterionen werden in $n\text{SIMS}$ -Spektren aller Organohalogenverbindungen gefunden. Organohalogenverbindungen können dann anhand $I(x\text{ D})/I(24\text{ D})$ -Intensitätenverhältnisses (mit $x=31, 47, 49$ für $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) erkannt werden. Diese einfache Charakterisierung wird nicht durch die Anwesenheit anderer Funktionsgruppen gestört. Nur für fluororganische Verbindungen wäre eine Störung durch phosphorhaltige Substanzen (Masse von $\text{P}^- = 31$) denkbar. Die in der Natur am häufigsten vorkommenden organischen Phosphate emittieren jedoch auch sauerstoffhaltige Cluster wie PO^- , PO_2^- und COP^- , was die Phosphorerkennung ermöglicht [119].

5.2.4.1 Quantifizierung

Die Bestimmung des Gehalts der Halogene Chlor und Brom in organischen Verbindungen kann anhand des CX^- -Clusterions erfolgen. Abb. 5.27 bzw. Abb. 5.28 zeigen die lineare Abhängigkeit zwischen dem $c(\text{Cl})/c(\text{C})$ - bzw. $c(\text{Br})/c(\text{C})$ -Konzentrationsverhältnis und dem Intensitätenverhältnis $I(47\text{ D})/I(24\text{ D})$ bzw. $I(91\text{ D})/I(24\text{ D})$.

Abb. 5.27 stellt ein doppelt logarithmisches Diagramm dar, um zu zeigen, daß die Quantifizierung von „organischem“ Chlor auch bei extrem kleinen Chlorkonzentrationen möglich ist. Es wurden außer Reinsubstanzen auch Pulvermischungen von Terbutylazin **69**:Naphthalin **15**=1:4 bzw. 1:9 gemessen. Dadurch werden die Konzentrationsverhältnissen (Atomkonzentrationen) $c(\text{Cl})/c(\text{C})=1/50$ bzw. $1/100$ erhalten. Diese Konzentrationen von Halogenen in organischer Matrix werden auch in Proben partikulären Materials der Umwelt gefunden [16, 17]. Die Steigung der Regressionsgeraden in

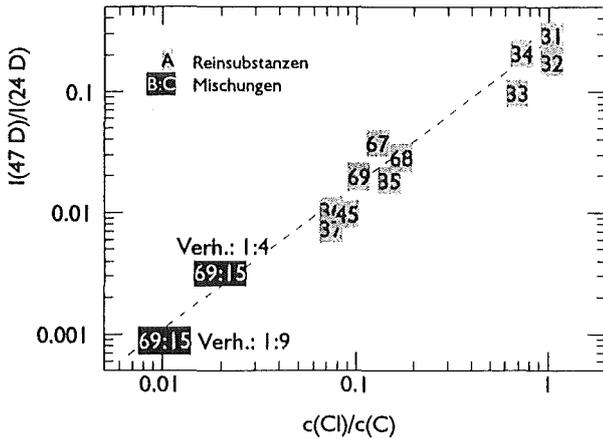


Abb. 5.27: Quantifizierung des Chlorgehalts in organischen Substanzen anhand des Intensitätenverhältnisses $I(47\text{ D})/I(24\text{ D})$. Die Gerade ist das Ergebnis linearer Regression. (Beschuß: Ar^+ , 5 keV, $80\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

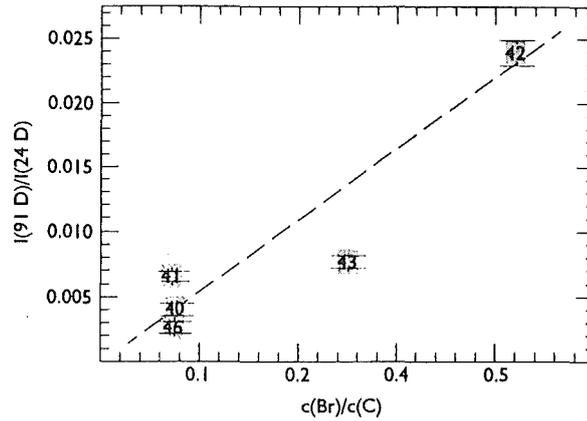


Abb. 5.28: Quantifizierung des Bromgehalts in organischen Substanzen anhand des Intensitätenverhältnisses $I(91\text{ D})/I(24\text{ D})$. Die Gerade ist das Ergebnis linearer Regression. (Beschuß: Ar^+ , 5 keV, $80\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Abb. 5.27 beträgt $1.08 \pm 9\%$ und zeigt die gute lineare Abhängigkeit über mehr als zwei Zehnerpotenzen. Weiterhin kann anhand der Intensität $I(47\text{ D})$ für die Mischung Terbutylazin **69**:Naphthalin **15** = 1:9 mit 200 cps und dem Rauschpegel von ≤ 10 cps die Bestimmungsgrenze für Chlor in organischen Verbindungen zu etwa 200 ppm abgeschätzt werden.

Abb. 5.28 zeigt die Bestimmung des $c(\text{Br})/c(\text{C})$ -Konzentrationsverhältnisses organischer Verbindungen mit dem Intensitätenverhältnis $I(91\text{ D})/I(24\text{ D})$. Es scheint ebenfalls näherungsweise lineare Abhängigkeit zu gelten. N-Bromsuccinimid **43** emittiert eine geringere Anzahl von CBr^- -Clusterionen, da in diesem Molekül das Bromatom nicht an Kohlenstoff, sondern an Stickstoff gebunden ist. Daher muß beim Sputtern CBr^- durch Atomkombination gebildet werden. Es wird auch eine vergleichbare Intensität von einem NBr^- -Clusterion beobachtet.

Es läßt sich somit bei einer unbekannt Probe der organisch gebundene Chlor- bzw. Bromgehalt in einer unbekannt Mischung organischer Verbindungen tiefenaufgelöst bestimmen.

5.2.5 Untersuchung von Störungen durch intermolekulare Clusterionen

Da in Umweltproben in der Regel Mischungen von Verbindungen vorliegen, stellt sich die Frage, inwieweit auch Cluster entstehen können, deren Atome von ursprünglich verschiedenen Verbindungen stammen. Diese Vermischungen können im wesentlichen durch zwei Effekte beim Sputtervorgang hervorgerufen werden. Zum einen werden Sekundärteilchen mit einer Kosinusverteilung in alle Raumrichtungen emittiert (s. Kap. 3.2.3, S. 10). Daher wird durch direktes Besputtern benachbarter und sich gegenüberstehender Flächen einer zerklüfteten Probenoberfläche Material wieder auf der Probe deponiert, dies jedoch an anderer Stelle. Dieser Vorgang wird als Redeposition bezeichnet. Desweiteren erzeugt auch das Zurückfallen von Ionen infolge Coulomb'scher Kräfte auf die elektrisch vorgespannte Probe Redepositionen. Zum anderen kann Mischclusterbildung durch Atomkombination immer dort geschehen, wo sich die Oberflächen zweier Substanzen berühren, z.B. an den Korngrenzen. Durch diese Mechanismen können dann beim weiteren Sputtervorgang intermolekulare Mischcluster emittiert werden. Diese intermolekularen Mischcluster täuschen eine andere

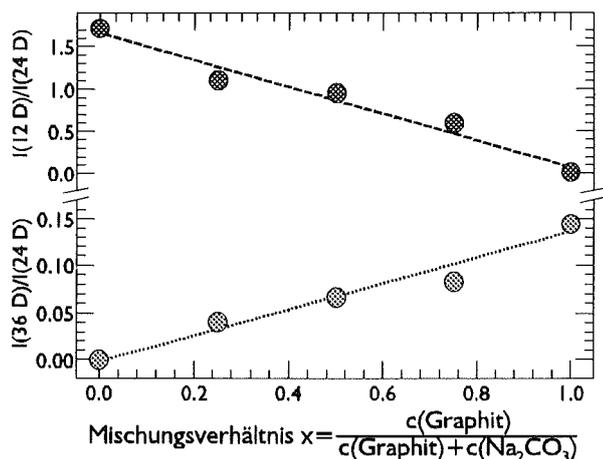


Abb. 5.29: Abhängigkeit der Intensitätenverhältnisse $I(12\text{ D})/I(24\text{ D})$ bzw. $I(36\text{ D})/I(24\text{ D})$ vom Molenbruch x der Mischung von Graphit mit Na_2CO_3 . Die Gerade ist das Ergebnis linearer Regression ($m_{12/24} = -1.7 \pm 10\%$; $m_{36/24} = 0.15 \pm 10\%$; Beschuß: Ar^+ , 5 keV, $80\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

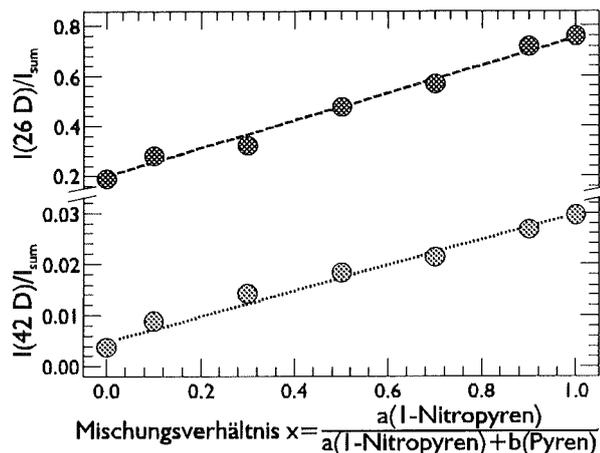


Abb. 5.30: Abhängigkeit der Intensitätenverhältnisse $I(26\text{ D})/I_{\text{sum}}$ bzw. $I(42\text{ D})/I_{\text{sum}}$ vom Molenbruch x der Mischung von Pyren mit 1-Nitropyren. Die Gerade ist das Ergebnis linearer Regression ($m_{26/\text{sum}} = 0.55 \pm 7\%$; $m_{42/\text{sum}} = 0.025 \pm 5\%$; $I_{\text{sum}} = I(24\text{ D}) + I(26\text{ D}) + I(32\text{ D}) + I(42\text{ D})$; Beschuß: Ar^+ , 5 keV, $80\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Verbindung vor als tatsächlich in der Probe vorhanden und stören somit die Verbindungscharakterisierung. Um die Charakterisierungsfähigkeit des Verfahrens für organische Substanzen in Mischungen zu bestimmen, wurden *n*SIMS-Spektren von Mischungen organischer und anorganischer Substanzen gemessen.

Als Modell für Systeme in denen mehrere organischen Substanzen nebeneinander vorliegen, wurden Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung von Na_2CO_3 mit Graphit und Pyren mit 1-Nitropyren untersucht.

Abb. 5.29 gibt exemplarisch die lineare Änderung der Intensitätenverhältnisse $I(36\text{ D})/I(24\text{ D})$ und $I(12\text{ D})/I(24\text{ D})$ gegenüber dem Molenbruch bei Mischungen von polykondensierten Schicht- und singulären Kohlenstoffstrukturen für Mischungen von Graphit **1** und Na_2CO_3 **76** wieder. Daher können die Signale $I(12\text{ D})$ bzw. $I(36\text{ D})$ als Linearkombination der emittierten Clusterionen C^- bzw. C_3^- der Mischungskomponenten betrachtet werden.

Analog wird in Abb. 5.30 die lineare Änderung der Intensitätsverhältnisse $I(26\text{ D})/I_{\text{sum}}$ und $I(42\text{ D})/I_{\text{sum}}$ (mit $I_{\text{sum}} = I(24\text{ D}) + I(26\text{ D}) + I(32\text{ D}) + I(42\text{ D})$) bei Mischungen von Polyaromaten und deren Nitroderivaten für Mischungen von Pyren und 1-Nitropyren dargestellt. Wiederum bilden die Intensitäten $I(26\text{ D})$ bzw. $I(42\text{ D})$ eine Linearkombination der Signale der reinen Komponenten.

Bei beiden Systemen korreliert die Veränderung der Intensitätenverhältnisse mit der Variation der Zusammensetzung einer Mischung verschiedener Kohlenstoffverbindungen. Bei beiden Fällen liegt keine gegenseitige Beeinflussung der Signale vor. Wird eine unbekannte Mischung organischer Verbindungen analysiert, so lassen sich die Anteile verschiedener Substanzklassen durch lineare Interpolation bestimmen.

Um die Bildungswahrscheinlichkeit intermolekularer Mischcluster zu prüfen, wurden *n*SIMS-Spektren von Mischungen organischer und anorganischer Substanzen gemessen. Mit den Mischungen von Na_2CO_3 mit Na_2NO_3 und Fluoranthen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wurden die relativen Intensitäten des inter-

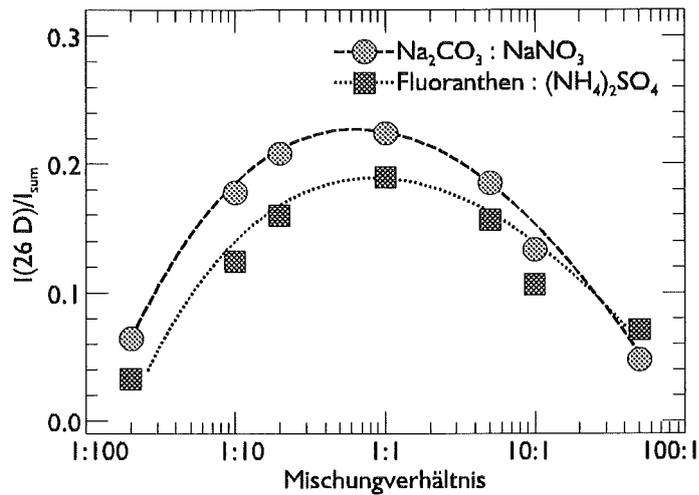


Abb. 5.31: Mischclusterintensitätenverhältnisse $I(26 D)/I_{\text{sum}}$ in Abhängigkeit der Konzentration der Mischungen von Na_2CO_3 mit NaNO_3 bzw. Fluoranthen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Die Kurven dienen der Orientierung ($I_{\text{sum}} = I(24 D) + I(26 D) + I(32 D) + I(42 D)$; Beschuss: Ar^+ , 5 keV, $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

molekularen Mischclustern CN^- , wie sie sich bei in der Umwelt auftretenden Systemen von Mischungen anorganischer und organischer Substanzen bilden können, bestimmt.

In Abb. 5.31 sind die Intensitätenverhältnisse des intermolekularen Clusters $I(26 D)/I_{\text{sum}}$ gegen das molare Mischungsverhältnis von Na_2CO_3 : NaNO_3 bzw. von Fluoranthen : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aufgetragen. Bei den 1:1-Mischungen nimmt die Intensität des intermolekularen Clusters CN^- den maximalen Wert an. Bei Überschüssen einer Substanz findet man kleinere Werte, d.h. die Bildung des störenden, intermolekularen Clusters ist immer von der Konzentration des kleineren Anteils der Mischung abhängig. Das Verhältnis von $I(26 D)/I_{\text{sum}}$ bei den Messungen reiner N-organischer Verbindungen beträgt mindestens 0.45. Das maximale Verhältnis bei den Mischungen war $\leq 0,22$ und ist daher höchsten halb so groß, als das Nutzsignal bei Reinsubstanzen. Außerdem erfolgt die Klassifizierung immer in Bereich von Verbindungen ohne N (s. Abb. 5.24, S. 66). Somit ist der störende Einfluß auf die Verbindungserkennung durch die Bildung von intermolekularen Mischclustern gering.

In realen Aerosolpartikel liegen sehr viele Substanzen nebeneinander vor [12], so daß in der Regel ein Verdünnungseffekt auftritt. Daher wurde untersucht, ob, unabhängig vom Bildungsmechanismus,

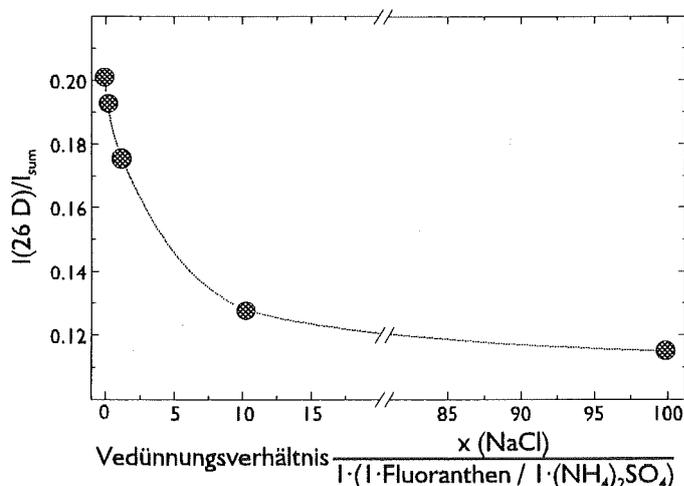


Abb. 5.32: Mischclusterintensitätenverhältnisse $I(26 D)/I_{\text{sum}}$ für Verdünnungen der Mischung von Fluoranthen : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1 : 1$ mit NaCl. Die Kurve dient der Orientierung ($I_{\text{sum}} = I(24 D) + I(26 D) + I(32 D) + I(42 D)$; Beschuss: Ar^+ , 5 keV, $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

durch Verdünnung der Probe mit einer dritten Substanz die Mischclusterbildung aus den beiden ursprünglichen Substanzen vermindert werden könnte. Denn die Redepositionsrates auf anderen Analytpartikeln sollte sinken, weil der mittlere Abstand von Partikeln des Analyten durch Verdünnung erhöht wird.

Um dies zu testen, wurde eine Mischung von Fluoranthen : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1 : 1$ mit NaCl verdünnt. Abb. 5.32 zeigt, daß die relative Intensität des störenden intermolekularen Clusters CN^- mit steigender Verdünnung stark abnimmt. Eine Verdünnung mit der dreifachen Menge an NaCl halbiert in diesem Fall die relative Intensität der intermolekularen Mischcluster. Damit können durch Verdünnung Signale von intermolekularen Mischclustern erkannt und Fehlinterpretationen vermieden werden.

5.2.6 Einzelpartikelanalyse

Um die Übertragbarkeit der entwickelten Methode zur Charakterisierung organischer Substanzen durch Analyse kleiner negativer Clusterionen bei Beschußbedingungen mit Ar^+ -Ionen der Energie 5 keV auf die Beschußbedingungen mit Ga^+ -Ionen der Energie 30 keV zu erproben, wurden typische Vertreter organischer Substanzklassen ausgewählt und untersucht. Wie bereits in Kap. 4.3, S. 29 beschrieben, wird zur Einzelpartikelanalyse die Probe mit Ga^+ -Primärionen einer Energie $E_p = 30$ keV und einer Stromdichte $i_p = 10 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ angeregt. Aufgrund der höheren Energie und Masse der Primärionen und aufgrund der Detektion mit einem TOF-Massenspektrometer ist die Ausbildung unterschiedlicher Signalmuster nicht auszuschließen. Daher wurden Intensitätenverhältnisse mit denen der Charakterisierung organischer Substanzen für den Beschuß mit Ar^+ -Ionen einer Primärenergie $E_p = 5$ keV und einer Primärstromdichte $i_p = 80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ verglichen. Im folgenden Kapitel wird zur leichteren Lesbarkeit nur noch von Ar- bzw. Ga-Beschuß gesprochen.

In Abb. 5.33 wird die Charakterisierung des Kohlenstoffgerüsts anhand der *n*SIMS-Intensitätenverhältnisse $I(12 \text{ D})/I(24 \text{ D})$, $I(13 \text{ D})/I(24 \text{ D})$ und $I(36 \text{ D})/I(24 \text{ D})$ für Ga-Beschuß dargestellt. Die numerierten Rechtecke stellen jeweils den Wert der Intensitätenverhältnisse im dreidimensionalen Intensitätenraum einer Messung einer organischen Reinsubstanz für Ga-Beschuß dar. Die Substanzzuordnung kann durch Tab. 9.1, S. 11, erfolgen. Als graue Bereiche sind die Intensitätenverhältnisse der Substanzklassen Na_2CO_3 , PAH's, Alkane und Graphit bei Ar-Beschuß dargestellt.

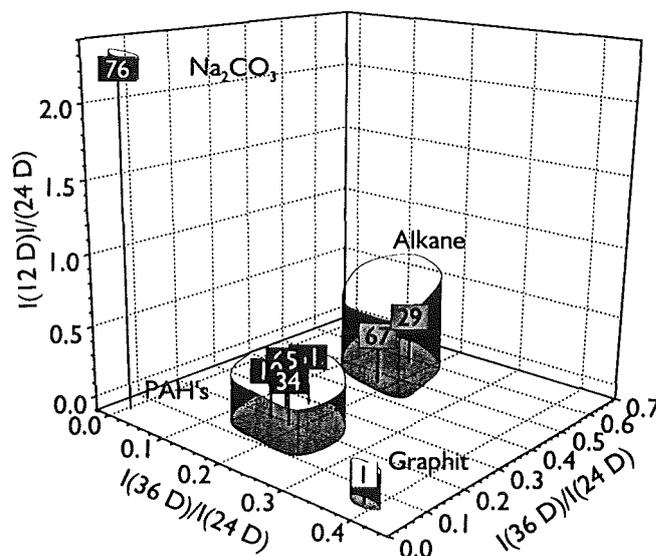


Abb. 5.33: Abhängigkeit der *n*SIMS-Intensitätenverhältnisse $I(12 \text{ D})/I(24 \text{ D})$, $I(13 \text{ D})/I(24 \text{ D})$ und $I(36 \text{ D})/I(24 \text{ D})$ vom Kohlenstoffgerüst (Beschuß: Ga^+ , 30 keV, $10 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

	$\frac{I(12 D)}{I(24 D)}_{Ga} / \sqrt{\frac{I(12 D)}{I(24 D)}_{Ar}}$	$\frac{I(13 D)}{I(24 D)}_{Ga} / \sqrt{\frac{I(13 D)}{I(24 D)}_{Ar}}$	$\frac{I(36 D)}{I(24 D)}_{Ga} / \sqrt{\frac{I(36 D)}{I(24 D)}_{Ar}}$
Graphit <u>1</u>	1.19	1.10	1.58
Na ₂ CO ₃ <u>76</u>	1.29	1.08	1.05
Natriumstearat <u>29</u>	1.49	1.37	1.04
Mittelwert	1.32 ± 12%	1.18 ± 13%	1.22 ± 25%

Tab. 5.10: Skalierungsfaktoren zur Übertragung der Kohlenstoffgerüstcharakterisierung mit nSIMS-Intensitätenverhältnissen von 5 keV Ar⁺- auf 30 keV Ga⁺-Beschuß

Es zeigt sich deutlich, daß das in Kap. 5.2.2, S. 62 entwickelte Charakterisierungsmodell für Kohlenstoffgerüststrukturen auch unter Bedingungen für Ga-Beschuß benutzt werden kann. Zur vollständigen Übertragung wurden für die Intensitätenverhältnisse anhand der Substanzen Graphit 1, Natriumstearat 29 und Na₂CO₃ 76 die Skalierungsfaktoren bestimmt (s. Tab. 5.10). Hierzu wurden die jeweiligen Intensitätenverhältnisse für Ga-Beschuß durch die bei Ar-Beschuß dividiert. Durch diese Faktoren lassen sich die mit Ar-Beschuß bestimmten Intensitätenverhältnisse auf die Intensitätenverhältnisse bei Ga-Beschuß mit ≤ 25% Fehler übertragen. Es fällt auf, daß die Skalenwerte bei Ga-Beschuß um 20-30% größer sind als bei Ar-Beschuß. Damit kann auch eine Übertragung für alle drei Intensitätenverhältnisse mit dem Faktor 1.25 und 30% Gesamtfehler vorgenommen werden.

In Abb. 5.34 wird die Charakterisierungsmethode für stickstofforganische Substanzen anhand der nSIMS-Intensitätenverhältnisse $I(26 D)/I_{sum}$, $I(32 D)/I_{sum}$ und $I(42 D)/I_{sum}$ dargestellt (I_{sum} : s. Abb. 5.24, S. 66). Die numerierten Rechtecke stellen jeweils den Wert der Intensitätenverhältnisse einer Messung einer organischen Reinsubstanz bei Ga-Beschuß dar. Die Substanzzuordnung kann durch Tab. 9.1, S. II, erfolgen. Gebiete von Signalmustern der Substanzklassen organischer Substanzen ohne N, anorganischer Salzmischungen mit Oxyanionen, Amine, Nitroverbindungen und Triazinderivaten bei Ar-Beschuß sind als graue Regionen dargestellt.

Das in Kap. 5.2.3, S. 65, vorgestellte Charakterisierungsmodell für organische Stickstoffverbindungen läßt sich auf die Charakterisierung bei Ga-Beschuß übertragen. Zur Quantifizierung des Transfers

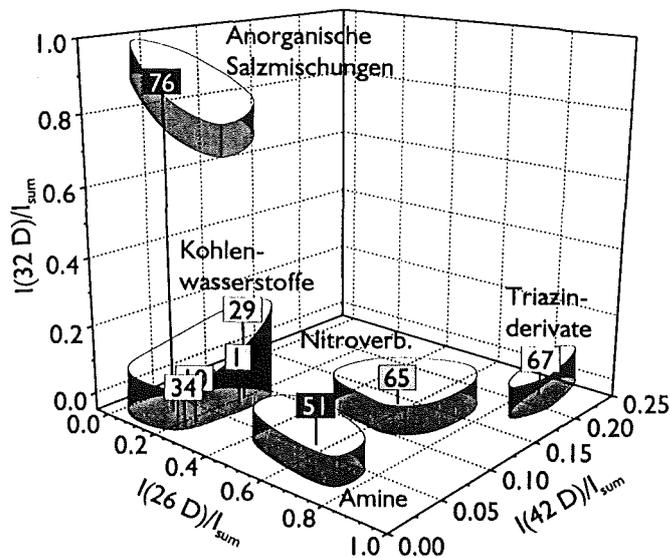


Abb. 5.34: Abhängigkeit der nSIMS-Intensitätenverhältnisse $I(26 D)/I_{sum}$, $I(32 D)/I_{sum}$ und $I(42 D)/I_{sum}$ von N-organischen Substanzklassen ($I_{sum} = I(24 D) + I(26 D) + I(32 D) + I(42 D)$; Beschuß: Ga⁺, 30 keV, 10 A·cm⁻²).

	$\left[\frac{I(26 D)}{I_{\text{sum}}} \right]_{\text{Ga}} / \left[\frac{I(26 D)}{I_{\text{sum}}} \right]_{\text{Ar}}$	$\left[\frac{I(42 D)}{I_{\text{sum}}} \right]_{\text{Ga}} / \left[\frac{I(42 D)}{I_{\text{sum}}} \right]_{\text{Ar}}$	$\left[\frac{I(32 D)}{I_{\text{sum}}} \right]_{\text{Ga}} / \left[\frac{I(32 D)}{I_{\text{sum}}} \right]_{\text{Ar}}$
Graphit 1	1.01	2.38	2.57
Na ₂ CO ₃ 76	0.89	2.14	2.48
Atrazin 67	0.93	2.30	2.89
Mittelwert	0.94 ± 7%	2.27 ± 5%	2.64 ± 8%

Tab. 5.11: Skalierungsfaktoren zur Übertragung der Charakterisierung N-organischer Substanzen mit nSIMS-Intensitätenverhältnissen von 5 keV Ar⁺- auf 30 keV Ga⁺-Beschluß

wurden für die Intensitätenverhältnisse anhand der Substanzen Graphit **1**, Atrazin **67** und Na₂CO₃ **76** wiederum Skalierungsfaktoren bestimmt (s. Tab. 5.11). Durch diese Faktoren lassen sich die mit Ar-Beschuß bestimmten Intensitätsverhältnisse auf die Intensitätsverhältnisse bei Ga-Beschuß mit ≤ 8% Fehler übertragen.

Tab. 5.12 zeigt die Skalierungsfaktoren zur Umrechnung des Intensitätenverhältnisses I(47 D)/I(24 D) bei Beschuß mit Ar⁺-Ionen in das Intensitätenverhältnis bei Beschuß mit Ga⁺-Ionen.

Wiederum kann mittels eines Faktors von 0.13 die Konversion mit 10 % Fehler vorgenommen werden.

Somit ist auch bei Beschuß von Ga⁺-Ionen einer Primärenergie $E_p = 30$ keV, einer Stomdichte $i_p = 10$ A·cm⁻² und Detektion mit einem TOF-Massenspektrometer die Charakterisierung organischer Substanzen durch Analyse kleiner Clusterionen in prinzipiell gleicher Weise wie bei 5 keV-Argonbeschuß möglich.

5.2.7 Diskussion

Die Messungen von Standardsubstanzen haben gezeigt, daß selbst unter dem für eine Tiefenanalyse notwendigen Beschuß mit hohem Primärstrom, mit Hilfe von Clusterionen aus wenigen Atomen eine Verbindungsanalyse nach Einstellung des Sputtergleichgewichts möglich ist. Nach ca. 50-100 s ist für die angewandten Bedingungen das Sputtergleichgewicht bei organischen Verbindungen eingestellt, d.h. für eine unbekannte Mischung organischer Substanzen kann nach 17-35 nm Abtrag (bestimmt anhand des mittleren Tiefenvorschubs von $\bar{z} = 0.35$ nm·s⁻¹, bei Beschuß mit Ar⁺-Ionen einer Primärenergie von $E_p = 5$ keV und einem Primärstrom von $i_p = 80$ μA·cm⁻²) eine sichere Verbindungsanalyse durchgeführt werden.

In Umweltproben existieren sehr viele unterschiedliche, organische Verbindungen mit z.T. ähnlicher

	$\left[\frac{I(47 D)}{I(24 D)} \right]_{\text{Ga}} / \left[\frac{I(47 D)}{I(24 D)} \right]_{\text{Ar}}$
Heptachlor 34	0.14
Atrazin 67	0.12
Mittelwert	0.13 ± 10%

Tab. 5.12: Skalierungsfaktoren zur Übertragung der Charakterisierung organischer Chlorverbindungen mit nSIMS-Intensitätenverhältnissen von 5 keV Ar⁺- auf 30 keV Ga⁺-Beschuß.

chemischer Struktur, die daher auf Basis weniger *n*SIMS-Signale nicht als Einzelsubstanzen erkannt werden können. Das Ziel der detaillierten Untersuchungen war daher die Erkennung einzelner Substanzmerkmale, um so eine integrale Aussage über das organische Verbindungsinventar treffen zu können. Daher wurden Signale einiger substanzspezifischer Clusterionen mit wenigen Atomen ausgewählt. Zum einen kann das Cluster direkt als Fragment der ursprünglichen Festkörperstruktur die Probe verlassen. Zum anderen können einzeln emittierte Atome kurz über der Festkörperoberfläche zu Clusterteilchen kombinieren. In jedem Fall werden jedoch molekulare Nachbarschaften detektiert.

So wurde anhand der Intensitätenverhältnisse $I(12\text{ D})/I(24\text{ D})$, $I(13\text{ D})/I(24\text{ D})$ und $I(36\text{ D})/I(24\text{ D})$ eine Musteranalyse für den chemischen Zustand von Kohlenstoff und Wasserstoff in Festkörperstrukturen erarbeitet. Hierbei gelingt die Auftrennung in Substanzklassen Graphit, PAH's, Alkane und Verbindungen mit singulären Kohlenstoffatomen. Diese Charakterisierung wird nicht durch die Anwesenheit funktioneller Gruppen gestört. Durch die Auswertung der Intensitätenverhältnisse $I(26\text{ D})/I_{\text{sum}}$, $I(32\text{ D})/I_{\text{sum}}$ und $I(42\text{ D})/I_{\text{sum}}$ (mit $I_{\text{sum}} = I(24\text{ D}) + I(26\text{ D}) + I(32\text{ D}) + I(42\text{ D})$) gelingt die Unterscheidung stickstofforganischer Substanzen von organischen Substanzen ohne N und anorganischen Stickstoffverbindungen mit Oxyanionen. Stickstofforganische Substanzen können noch weiter in Amine, Amide, Nitroverbindungen, Triazinderivate und Harnstoff differenziert werden. Diese Auftrennung basiert jedoch für Amine und N-Heterozyklen hauptsächlich auf der Konzentration des Stickstoffs im Molekül. Bei hohen Stickstoffkonzentrationen werden hohe Werte der Intensitätenverhältnisse $I(26\text{ D})/I_{\text{sum}}$ und $I(42\text{ D})/I_{\text{sum}}$ gefunden. Teilt man die hohen Intensitätenverhältnisse $I(26\text{ D})/I_{\text{sum}}$ und $I(42\text{ D})/I_{\text{sum}}$ der Triazinderivate durch die Anzahl der im Molekül vorhandenen Stickstoffatome, so erhält man Intensitätenverhältnisse, die vergleichbar mit denen von Aminen oder Acridin sind. Weitergehende chemische Information erhält man, wenn Sauerstoff als Bestandteil der Clusterions wie CNO^- und O_2^- zur Analyse verwendet wird. Dadurch können dann Verbindungen mit Nitrogruppen und Amidgruppen von anderen Stickstofffunktionsgruppen ohne Sauerstoff unterschieden werden. Anhand der Intensitätenverhältnisse $I(x\text{ D})/I(24\text{ D})$ (mit $x=31, 47, 91$) können halogenorganische Verbindungen mit Fluor, Chlor und Brom erkannt werden.

In Abb. 5.22, 5.25, 5.27 und 5.28 wurde die Quantifizierung von Elementen für H, N, Cl und Br in C-Verbindungen, d.h. in der Regel in organischer Matrix gezeigt. Diese Quantifizierung scheint für alle Substanzen in der gleichen Art abzulaufen. Ein spezieller Fall liegt für Harnstoff bei der H-Quantifizierung vor. Der Wasserstoff liegt im Molekül nur an N gebunden vor. Folglich kann ein CH^- -Clusterion nur durch Atomkombination gebildet werden. Für Harnstoff wird ein gegenüber der Erwartung zu niedriges Intensitätenverhältnis $I(13\text{ D})/I(24\text{ D})$ beobachtet. Da alle anderen Substanzen höhere Werte für dieses Intensitätenverhältnis aufweisen, liegt der Schluß nahe, daß bei diesen Substanzen Clusterionen durch Fragmentierung gebildet werden. Ähnliches gilt für die Br-Quantifizierung bei N-Bromsuccinimid **43** vor. Im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen ist dort Brom an Stickstoff und nicht an Kohlenstoff gebunden, was sich auch durch ein relativ kleines CBr^- - (s. Abb. 5.28) und zudem durch ein NBr^- -Signal im Spektrum ausdrückt. Dies legt wiederum den Schluß nahe, da bei den Substanzen mit C-Br-Bindungen ein höheres CBr^- -Clustersignal vorliegt, daß Cluster nicht nur durch Atomkombination, sondern auch durch Fragmentierung gebildet werden.

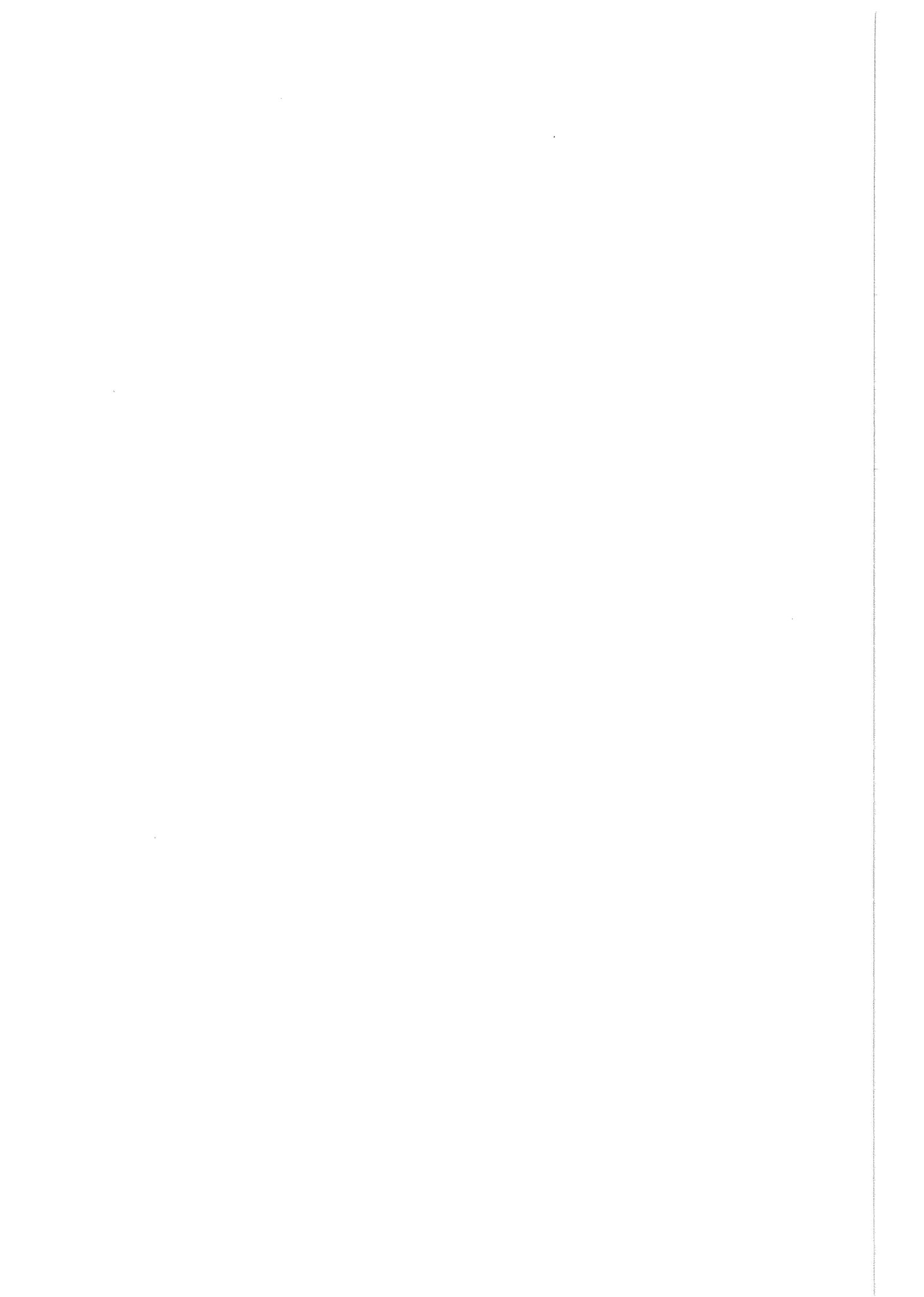
Die intensivsten Signale organischer Verbindungen waren das Signal bei $I(24\text{ D})$ für Kohlenwasserstoffe ohne N, das Signal bei $I(26\text{ D})$ für Kohlenwasserstoffe mit N, das atomare Kohlenstoffsignal für Substanzen mit singulärem Kohlenstoff und die Halogenelementsignale für halogenorganischen Verbindungen ($2\text{--}3 \cdot 10^6$ cps). Die bei der Kohlenstoffgerüstcharakterisierung betrachteten Intensitäten $I(12\text{ D})$, $I(13\text{ D})$, $I(24\text{ D})$ und $I(36\text{ D})$ lagen bei 1-50 % der jeweils höchsten Intensität einer Substanz.

Betrachtet man sich die niedrigere Intensität eines Intensitätenverhältnisses ($1 \cdot 10^4$ - $1 \cdot 10^6$ cps) und den Rauschuntergrund (≤ 10 cps), so ergibt sich die Nachweisgrenze für die Kohlenstoffgerüstcharakterisierung zu 10 ppm bis einige 100 ppm. Für die Bestimmung von N in organischer Matrix konnte die Nachweisgrenze zu etwa 100 ppm abgeschätzt werden (s. 5.2.3.1, S. 67). Die Intensität I(42 D) zur weitergehenden Charakterisierung stickstofforganischer Substanzen besitzt einen Anteil von 0.1-1% der Intensität I(24 D), d.h. die Nachweisgrenze beträgt einige 1‰. Für halogenorganische Substanzen konnte die Nachweisgrenze für Chlor anhand des I(47 D)-Clustersignals mit der Verdünnung von Terbutylazin in Naphtalin auf etwa 200 ppm abgeschätzt werden.

Anhand von Zweikomponentenmischungen konnte gezeigt werden, daß die Intensitätenverhältnisse der Mischungen sich als Linearkombination der Intensitätenverhältnisse der einzelnen Mischungspartner verhalten (s. Abb. 5.29 und 5.30). In heterogenen Gemischen, z. B. in Umweltproben, können daher mit *n*SIMS Aussagen über den Gehalt organischer Verbindungsklassen getroffen werden.

Die Messung von Mischungen zeigte weiterhin, daß die Bildungswahrscheinlichkeit von intermolekularen Clusterionen aus Komponenten beider Mischungspartner nicht mehr als 45 % des Nutzsignals erreicht. Dies bedeutet, daß bei einer Charakterisierung anhand des Intensitätenverhältnisses des intermolekularen Mischclusters keine Fehlklassifizierung erfolgt (vergleiche Abb. 5.31 und Abb. 5.32). Durch die Zugabe einer dritten Komponente konnte der Anteil an intermolekularen Clustern sogar noch gesenkt werden. Dadurch können eventuell auftretende Mischclustersignale erkannt und eine Fehlinterpretation vermieden werden.

Bei SIMS-Analyse mit Beschuß durch 30 keV Ga^+ -Ionen und Detektion mit TOF-Massenspektrometern werden ähnliche Verhältnisse wie durch den Beschuß mit 5 keV Ar^+ -Ionen gefunden. Eine Übertragung des für den Beschuß mit Ar^+ -Ionen einer Energie von 5 keV entwickelten Verfahrens der chemischen Verbindungscharakterisierung organischer Substanzen durch Analyse von Clusterionen weniger Atome auf die Verhältnisse für den Beschuß Ga^+ -Ionen einer Energie von 30 keV gelingt. Daher lassen sich gleichartige Klassifizierungen für Kohlenstoffgerüst, Stickstofffunktionen und Halogensubstanzen durchführen. Durch lineare Umskalierungen der charakterisierenden Intensitätenverhältnisse lassen sich die Ergebnisse der verschiedenen Beschußarten direkt ineinander überführen. Somit ist das Verfahren der Analyse kleiner Clusterionen zur Bestimmung des organischen Verbindungsinventars einer Probe bei unterschiedlichen Analysebedingungen anwendbar. Weitergehende Arbeiten sollten zeigen, inwieweit dieses Verfahren Allgemeingültigkeit besitzt.



6 Anwendungen

Die entwickelten analytischen Methoden wurden zur Untersuchung von Aerosolpartikeln aus Rauchfahnen von Bränden und der Außenluft angewandt. Sowohl die Sammlung der Außenluftaerosolpartikel aus Leopoldshafen, als auch die Analyse derselben erfolgte in Zusammenarbeit mit SCHURICHT [27]. Die Partikel sind mit einem 5-stufigen Kaskadenimpaktor größenklassiert auf Indiumfolie abgeschieden worden (Kap. 4.1.4.1, S. 22). Mit jeweils einer Probe jeder Korngrößenklasse wurden vier direkt aufeinanderfolgende SNMS-Spektren, ein SNMS-Zeitprofil, vier direkt aufeinanderfolgende p SIMS- bzw. vier direkt aufeinanderfolgende n SIMS-Spektren und ein p SIMS-Zeitprofil bzw. n SIMS-Zeitprofil aufgenommen. Die Meßbedingungen der SNMS- und SIMS-Analysen wurden so gewählt, daß eine möglichst gute Tiefenauflösung erreicht wurde.

6.1 Rauchanalyse von einem Zimmerbrandversuch

Bei Temperaturen über ca. 500°C, wie sie bei einem Brand entstehen, kommt es je nach Brandbedingungen zur Emission von Verbrennungsgasen und erheblichen Mengen an Rauchpartikeln. Dieses Brandaerosol aus Brandgasen, Tröpfchen und mitgetragenen Partikeln führt auch kondensierbare, gasförmige Verbrennungsprodukte mit sich, die sich im Verlauf der Abkühlung auf den Partikeln niederschlagen. Während die leichtflüchtigen Verbrennungsprodukte größtenteils in der Gasphase verbleiben, kondensieren schwerflüchtige Verbindungen im Verlauf der Partikelbildung und beim Abkühlen des Brandaerosols auf den Rauchpartikeln [73, 92]. Schwerflüchtige Verbindungen sind neben Paraffinen auch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) und deren Derivate, die wegen ihrer physiologischen Eigenschaften für die toxikologische Beurteilung des Brandaerosols ebenfalls von Bedeutung sind [1]. Für die Wirkung und die Reaktivität ist nicht nur die Konzentration der Substanzen, sondern besonders auch die Tiefenverteilung im Partikel wesentlich. Daher wurden Rauchpartikel mit tiefenauflösenden Methoden wie Plasma-SNMS und SIMS und unterstützend mit XPS und LIF auf ihr Element- und Verbindungsinventar untersucht.

In der Versuchshalle der Forschungsstelle für Brandschutztechnik der Universität Karlsruhe wurde ein Brand in einem aus Backsteinen gemauerten Zimmer mit Tür- und Fensteröffnung nachgestellt, das mit verschiedenen Holzmöbeln, Stühlen mit Metalleisten, einer Lampe und PVC-Boden möbliert war. Das Feuer wurde mit spiritusgetränkten Weichholzfaserstreifen in einem Schrank entzündet. Das Feuer breitete sich langsam aus, nach etwa 10 min war es auf den ganzen Raum übergeschlagen.

Die Brandaerosolpartikel wurden unter Verwendung eines fünfstufigen Kaskadenimpaktors mit rotierenden Prallplatten (s. Kap. 4.1.4.1, S. 22) im Abstand von etwa einem Meter zur Fensteröffnung des Zimmers ca. fünf Minuten nach Entzündung des Feuers gesammelt. Die Sammelzeit betrug 90 Sekunden, was beim Durchsatz des Kaskadenimpaktors von $150 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ 225 l Rauch entspricht. Die Partikel wurden beim Durchsaugen des Aerosols durch den Kaskadenimpaktor stufenweise in fünf Größenklassen auf Indiummetallfolien abgeschieden. Die Trägerfolien wurden vor und nach der

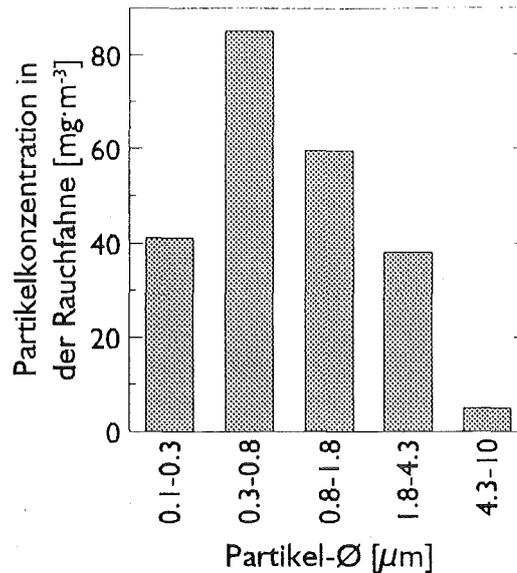


Abb. 6.1: Partikelgrößenverteilung von Zimmerbrandrauch in der Rauchfahne bestimmt durch Auswiegen.

Belegung gewogen und so die Massenverteilung der Rußpartikel sowie die Gesamtpartikelkonzentration im Rauch bestimmt.

Die Partikelkonzentration betrug $230 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Die Verteilung der Rauchpartikel wird in Abb. 6.1 gezeigt. Etwa 70% der Partikel sind kleiner als $1 \text{ }\mu\text{m}$ und damit lungengängig.

Außerdem wurden von je einer Probe einer Größenklasse rasterelektronenmikroskopische Bilder aufgenommen. Diese REM-Aufnahmen sollten zur Bestimmung der Größenverteilung dienen. In Abb. 6.2 sind REM-Aufnahmen der Größenklassen $0.3\text{-}0.8 \text{ }\mu\text{m}$ und $1.8\text{-}4.3 \text{ }\mu\text{m}$ dargestellt.

Während bei den Partikeln der Größenklasse $1.8\text{-}4.3 \text{ }\mu\text{m}$ (s. Abb. 6.2 b) einzelne Partikel zu erkennen sind, sind die Partikel der Größenklasse $0.3\text{-}0.8 \text{ }\mu\text{m}$ (s. Abb. 6.2 a) mit einer dünnen, deckenden Kruste überzogen. Diese Kruste stammt wahrscheinlich von einer Phase, die während der Sammlung, d.h. bei den sehr hohen Temperaturen des Brandes, zuerst flüssig war. Als solche Phase wurde sie auf den Partikeln der Größenklassen $< 1.8 \text{ }\mu\text{m}$ abgeschieden. Die einzelnen flüssigen Tröpfchen verliefen ineinander und erstarrten zu einer deckenden Kruste. Daher konnte eine Bestimmung der Größenverteilung der Partikel nicht durchgeführt werden.

6.1.1 Elementquantifizierung

Zur Elementanalyse wurden von einer Probe jeder Partikelfraktion vier aufeinanderfolgende SNMS-

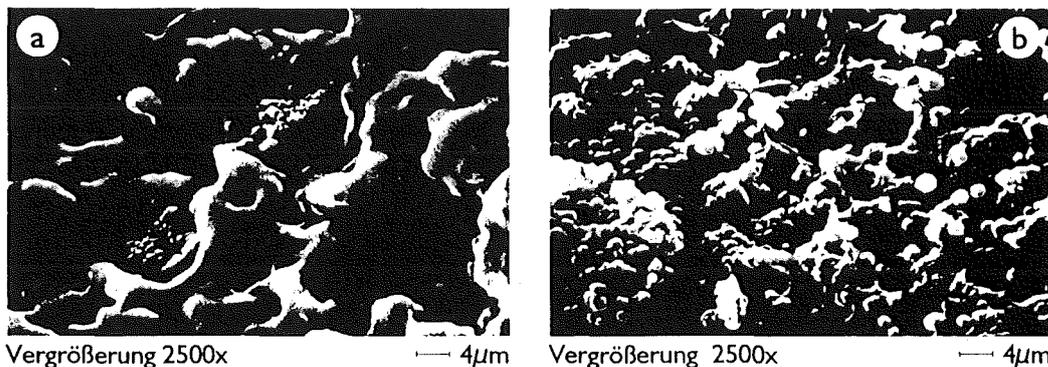


Abb. 6.2: Rasterelektronenaufnahmen von In-Folien mit Zimmerbrandrauchpartikeln der Größenklassen $0.3\text{-}0.8 \text{ }\mu\text{m}$ (a) und $1.8\text{-}4.3 \text{ }\mu\text{m}$ (b)

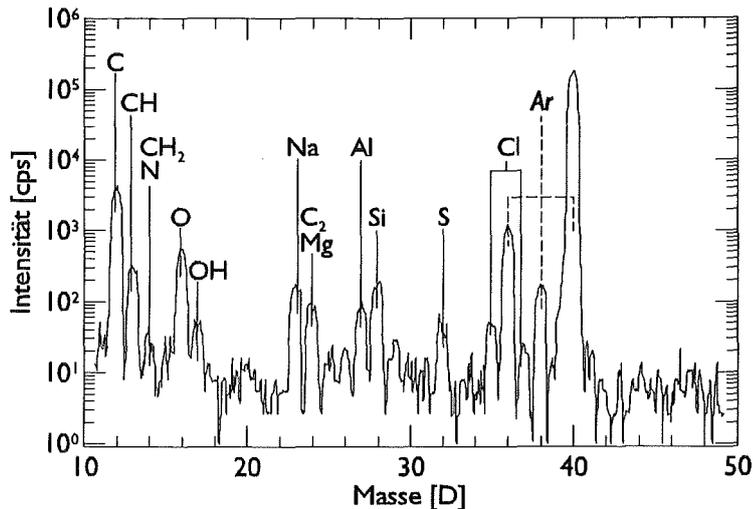


Abb. 6.3: SNMS-Spektrum der Zimmerbrandrauchpartikel der Größenklasse 0.8-1.8 μm
(Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Spektren aufgenommen. Zuerst wurden ein Spektrum über 500 s, danach drei Spektren über 1000 s aufgezeichnet. Die Analysenzeit betrug damit 4500 s, was bei einer mittleren Erosionsrate $\bar{z} = 2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ (s. Kap. 5.1.4.1, S. 46) einer abgetragenen Schicht von $\Delta z = 9 \mu\text{m}$. Folglich sollte zumindest die oberste Partikellage nahezu vollständig zerstäubt und damit die integrale Zusammensetzung erfaßt sein. Für die Auswertung der Partikelfraktion $< 0.3 \mu\text{m}$ wurde nur das erste Spektrum, der Partikelfraktion $0.3\text{-}0.8 \mu\text{m}$ die ersten beiden, der Partikelfraktionen $0.8\text{-}4.3 \mu\text{m}$ die ersten drei und der Partikelfraktion $> 4.3 \mu\text{m}$ alle vier Spektren herangezogen. Für jede Partikelklasse sollte damit mindestens die oberste Partikellage vollständig analysiert worden sein.

In Abb. 6.3 wird der Ausschnitt von 10–50 D des ersten Spektrums der mittleren Partikelfraktion $0.8\text{-}1.8 \mu\text{m}$ dargestellt. Außer den Elementsignalen der Probe sind probenfremde Signale zu beobachten, die jedoch bei der Auswertung durch Messung von Blindproben berücksichtigt wurden.

Die Intensitäten $I(A)$ aller gefundenen Elemente A wurden nach Untergrundabzug mit relativen Detektionsfaktoren $D_{AM}(A)$ (s. Tab. 5.1, S. 34) in Atomkonzentrationen $c(A)$ umgerechnet und in Abb. 6.4 dargestellt:

$$c(A) = \frac{I(A)/D_{AM}(A)}{\sum_{A=\text{alle Elemente}} I(A)/D_{AM}(A)} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 6.1}$$

Die Intensität des CH-Cluster wurde dabei in „organischen“ Wasserstoff H_C umgerechnet (s. Gl. 5.5, S. 40) und das Signal der Masse 24 D um den Anteil, der durch das C_2 -Clustersignal verursacht wird, korrigiert, um die Mg-Konzentration zu erhalten (s. Kap. 5.1.2, S. 39). Weiterhin wurde auch von der Intensität der Masse 14 D der Anteil des CH_2 -Clustersignals subtrahiert, um die N-Konzentration zu erhalten (s. Kap. 5.1.1, S. 35). Die ermittelten Konzentrationen sind sowohl lateral als auch über die Partikelvolumina gemittelte Konzentrationen und entsprechen damit einer Volumenanalyse.

Die Hauptbestandteile waren C und H_C , als Nebestandteile wurden O, Cl und N gefunden und in Spuren wurden F, Na, Mg, Al, Si, S und K nachgewiesen. Andere Elemente konnten nicht festgestellt werden, d.h. sie liegen in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenzen vor (s. Tab. 5.2, S. 42). Als allgemeiner Trend ist zu beobachten, daß je größer die Partikel werden, die C- und H_C -Konzentrationen um so kleiner werden. Den entgegengesetzten Verlauf findet man für alle Heteroelemente. Die hohen Konzentrationen von Cl von 5-12 Atom-% stammen sehr wahrscheinlich von der Ver-

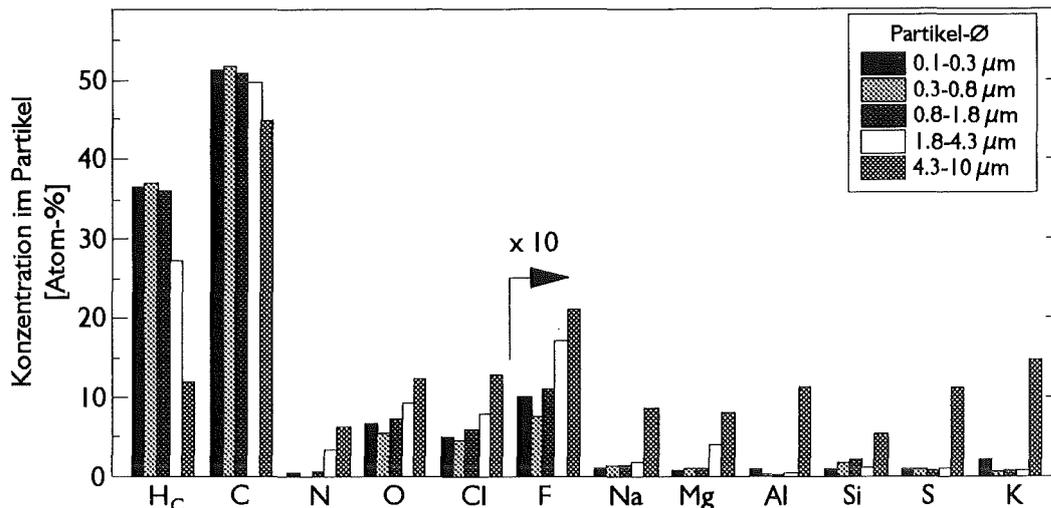


Abb. 6.4: Atomkonzentrationen der Zimmerbrandrauchpartikel (Beschuss: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

brennung des PVC-Fußbodens aus dem Modellzimmerinventar. Bei den großen Partikeln ist ein Teil des Kohlenstoffs und des „organischen“ Wasserstoffs durch Cl, O und N ersetzt. Dies spricht hier für einen erhöhten anorganischen Partikelanteil. Ebenfalls wird auch mit zunehmender Partikelgröße eine deutliche Zunahme aschetyperischer Elemente wie Si, Al, Alkali- und Erdalkalimetalle gefunden.

Von je einer Probe aller fünf Partikelfractionen wurden SNMS-Zeitprofile der Signale $X = \text{C}, \text{CH}, \text{O}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Si}$ und Cl aufgenommen. Um die Abnahme der Partikelkomponenten durch den Zerstäubungsvorgang darzustellen wird das Trägermaterial In miteinbezogen, d.h. es werden die Komponentenverhältnisse auf der Trägerfolie dargestellt. Die Berechnung der Atomkonzentration in SNMS-Tiefenprofilen wurde gegenüber der Berechnung bei SNMS-Spektren (s. Gl. 6.2) modifiziert. Bei der Berechnung der Atomkonzentrationen wurde deshalb neben allen Elementsignalen vom Partikelmaterial auch die In -Intensität mit eingerechnet. Um unterschiedliche Bedeckungen der Proben zu berücksichtigen, wurde mit der Anfangsbedeckung $\vartheta_p(t=0)$ normiert:

$$c(t, X) = \frac{I(t, X)/D_{\text{AM}}(X)}{\sum_{X=\text{alle Elemente}} I(t, X)/D_{\text{AM}}(X)} \cdot \frac{\vartheta_p(t)}{\vartheta_p(t=0)} \cdot 100\% \quad \text{mit } \vartheta_p(t) = \left(1 - \frac{I^0(\text{In})}{I(t, \text{In})}\right) \quad \text{Gl. 6.2}$$

Die Summe der Konzentrationen zu Beginn des Sputtererignisses $\sum c(t=0, X)$ entspricht den Atomkonzentrationen, die den Partikeln der belegten Fläche entstammen. Da im Zuge der Zerstäubung die partikelbelegte Fläche kleiner wird, nimmt auch die Summe der Konzentrationen mit der Sputterzeit ab. Sind die Partikel vollkommen zerstäubt, so ist auch die Summe der Konzentrationen gleich null, d.h. es wird nur noch Trägerfolie gesputtert.

Die Intensitäten geben erst nach Einstellen des Sputtergleichgewichts die korrekten Konzentrationsverhältnisse in der Probe wieder (Kap. 5.1.4, S. 46). Bei allen Standardsubstanzen war nach längstens 20–30 s das Sputtergleichgewicht eingestellt (Abb. 5.10, S. 46), d.h. bei einer mittleren Erosionsrate von $2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ in einer Erosionstiefe von ca. 50 nm. Intensitätenverläufe in der Initialphase $< 50 \text{ nm}$ sind somit nur im Vergleich mit Proben ähnlicher Zusammensetzung qualitativ interpretierbar.

Die Zerstäubungszeit wurde über die interne Tiefenskalisierung mit Gl. 5.12, S. 51, in Erosionstiefen umgerechnet. Der eingesetzte G-Faktor betrug $\bar{G}_{\text{kor}} = 4 \cdot 10^{-10} (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})^{1/2}\cdot\text{s}$ (s. Kap. 5.1.4.2, S. 48) und die benutzten Atom- bzw. Ionenvolumina sind in Tab. 5.6, S. 51, aufgelistet. Es wurden die Intensitäten aller gemessenen Elemente berücksichtigt (s. oben). Der Tiefenvorschub für alle

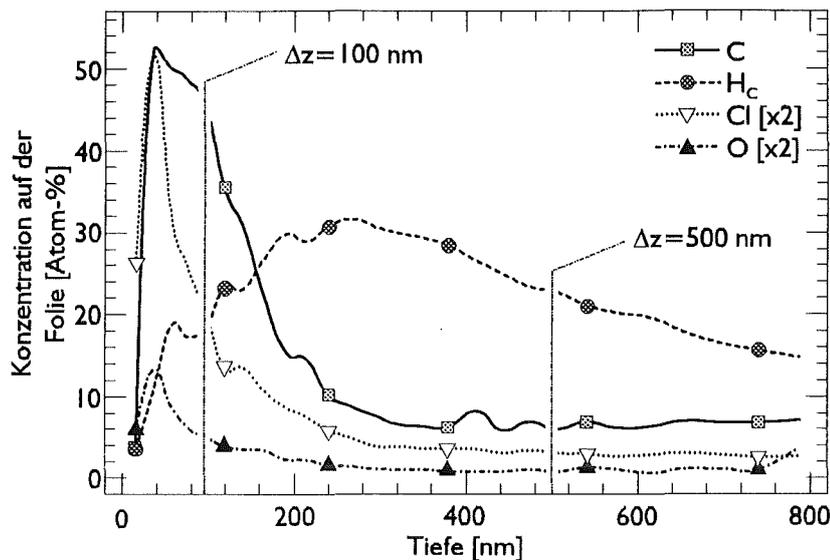


Abb. 6.5: SNMS-Tiefenprofil der Größenfraktion 0.3-0.8 μm der Zimmerbrandrauchpartikel (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Messungen bewegte sich im Bereich von $1\text{-}2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Dies entspricht den Werten die durch Massenverlust für organische Substanzen bestimmt werden konnten (s. Tab. 5.3, S. 47).

In Abb. 6.5 wird beispielhaft an der Größenfraktion 0.3-0.8 μm der Zimmerbrandrauchpartikel die Tiefenverteilung ausgewählter Elemente, die anhand des Plasma-SNMS-Zeitprofils berechnet wurde, aufgezeigt. Die Größenklasse 0.1-0.3 μm zeigt ein ähnliches Verhalten. Für jedes Atom, das die Oberfläche verläßt, tritt ein anderes darunter an seine Stelle, so daß die Anzahl der Atome, die pro Zeiteinheit zur Analyse kommen konstant bleibt. Bei einer Tiefenabfolge muß daher das Abfallen eines Signals durch das Ansteigen eines anderen Signals kompensiert werden, d.h. eine lagenweise Struktur innerhalb der Partikel wird durch gegenläufige Signale erkannt. Hingegen wird die Zerstäubung und damit Verkleinerung der Partikel durch das Ansteigen des Signals der In-Trägerfolie beobachtet. Die Konzentrationen Cl und O fallen innerhalb der obersten 100 nm auf die Hälfte ihres Wertes steil ab. Innerhalb der obersten 50 nm steigt die Kohlenstoffkonzentration bis zu ihrem Maximum an und fällt innerhalb der nächsten 100 nm bis auf die Hälfte ab. Dieses Abfallen der Kohlenstoffkonzentration wird durch ein Ansteigen der H_c -Konzentration kompensiert, die ihren höchsten Wert bei 250 nm Tiefe erreicht. Darunter fallen alle Konzentrationen monoton ab. Daß bei 800 nm die Summe der Konzentrationen nicht null ist, liegt daran, daß wie auch aus dem REM-Bild ersichtlich, (s. Abb. 6.2a) mehrere Lagen von Partikeln vorliegen. Damit sind die Partikel $< 0.8 \mu\text{m}$ durch eine heterogene Zweischichtstruktur gekennzeichnet. Cl und O sind in einer Oberflächenregion von etwa 100 nm angereichert. Darunter befinden sich in einer 400 nm dicken Schicht Kohlenstoffsubstanzen mit hohem Gehalt an „organischem“ Wasserstoff. Die Wasserstoffkonzentration nimmt zum Partikelinneren ab.

Für die Partikel mit geringerem Gehalt an Kohlenstoff wird stellvertretend die Tiefenverteilung ausgewählter Elemente der Größenfraktion 1.8-4.3 μm der Zimmerbrandrauchpartikel in Abb. 6.6 gezeigt. Die Größenklasse 4.3-10 μm zeigt ein ähnliches Verhalten. Die Partikel der Größenklasse 0.8-1.8 μm stellen sich als eine Mischung der größeren und kleineren Stufe dar. Die Größenklassierung im Kaskadenimpaktor verhält sich proportional zur Dichte und zum Quadrat der Durchmesser der Partikel (s. Gl. 4.1, S. 23). Bei den Rauchpartikeln liegen Partikel sowohl mit verschiedener Dichte, als auch mit verschiedenem Durchmesser vor. Es können Partikel mit einer hohen Dichte und

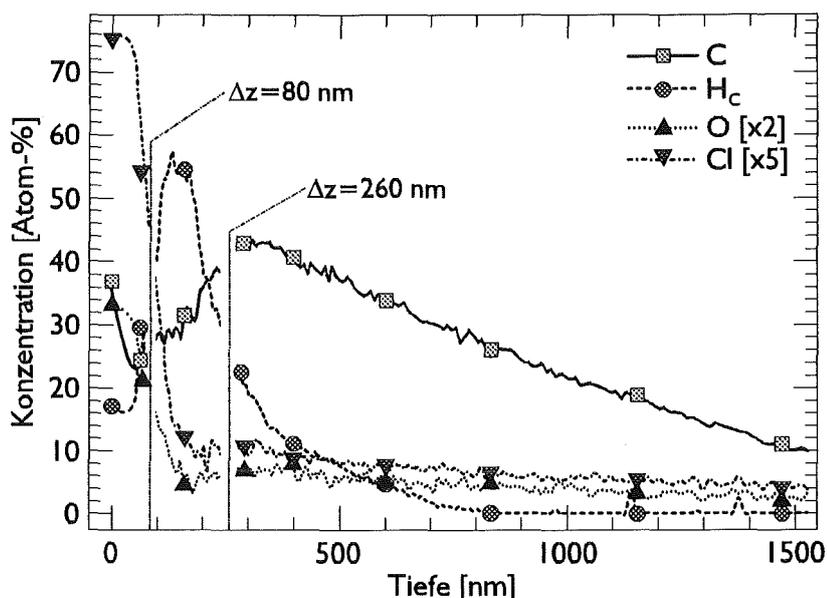


Abb. 6.6: SNMS-Tiefenprofil der Größenfraktion 1.8-4.3 μm der Zimmerbrandrauchpartikel (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

einem kleinen Durchmesser zusammen mit Partikeln eines größeren Durchmessers und einer geringeren Dichte abgeschieden werden. So kommt es zu einer Vermischung von Partikeln verschiedener Durchmesser.

Zu Beginn des SNMS-Tiefenprofils in Abb. 6.6 fallen die Konzentrationen von Cl und O innerhalb der ersten 80 nm auf die Hälfte ihres Wertes ab. Gegenläufig steigen im gleichen Tiefenbereich die Konzentrationen von C und H_C an. Die H_C -Konzentration erreicht bei 120 nm ihr Maximum und fällt die nächsten 140 nm wieder auf die Hälfte ab. In diesem Tiefenbereich steigt die Kohlenstoffkonzentration weiter. Nach 300 nm Tiefe fallen alle Konzentrationen, d.h. die Partikel $> 1.8 \mu\text{m}$ sind aus Partikelkern und zwei darüberliegenden Schichten aufgebaut. Cl und O sind in einer Oberflächenregion von etwa 80 nm angereichert. Darunter befindet sich eine 180 nm dicke Kohlenstoffschicht mit hohem Gehalt an „organischem“ Wasserstoff. Im Kern werden nur noch wasserstoffarme Kohlenstoffsubstanzen nachgewiesen.

6.1.2 Verbindungscharakterisierung

6.1.2.1 Charakterisierung der Kohlenstoffumgebung

Zur Verbindungscharakterisierung wurde zuerst die Kohlenstoffstruktur untersucht. Hierzu wurden nSIMS-Tiefenprofile der verschiedenen Partikelfractionen aufgenommen. Es wurden Zeitverläufe der Signale 12 D, 13 D, 24 D und 36 D aufgezeichnet und die in Kap. 5.2.2, S. 62, beschriebenen Signalmuster für die Kohlenstoffgerüstcharakterisierung untersucht. SIMS-Signale repräsentieren nur einen kleinen Teil des Erosionsflusses. Daher kann anhand dieser Signale nicht das zerstäubte Substanzvolumen berechnet werden, sondern der Tiefenvorschub muß anhand vergleichbarer Substanzen bestimmt werden. Deshalb wurde die Zeit mit dem mittleren Tiefenvorschub von $0.35 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ (s. Kap. 5.1.4.4, S. 55) in die Erosionstiefe konvertiert. Diese Tiefenprofile der Partikelfractionen $0.3\text{--}0.8 \mu\text{m}$ und $1.8\text{--}4.3 \mu\text{m}$ des Zimmerbrandrauches wurden in Abb. 6.7 als Linien auf Stützpfählern in einer dreidimensionalen Darstellung sichtbar gemacht. Die Erosionsrichtung der Partikel wird als Pfeil auf der Linie angegeben. Jeder Stützpfähler stellt bei der Partikelfraction $0.3\text{--}0.8 \mu\text{m}$ einen

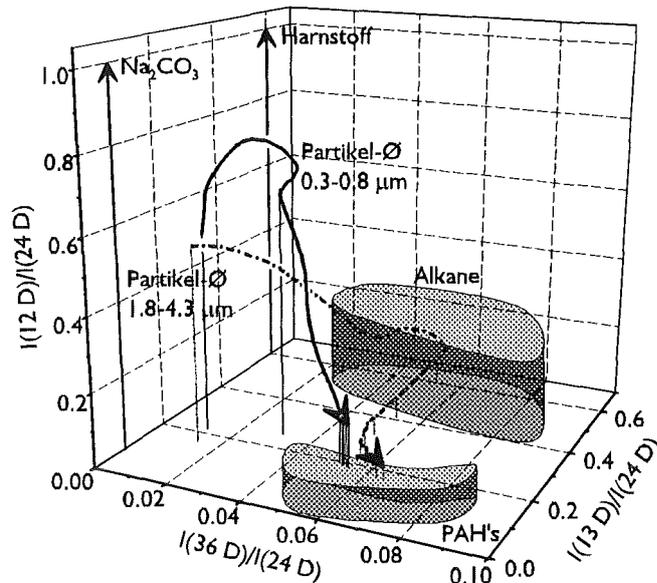


Abb. 6.7: Kohlenstoffcharakterisierung anhand der *n*SIMS-Tiefenprofile der Größenfraktionen 0.3-0.8 µm und 1.8-4.3 µm der Zimmerbrandrauchpartikel (Beschuss: Ar⁺, 5 keV, 80 µA·cm⁻²).

Fortschritt in der Tiefe von 50 nm und bei der Partikelfraktion 1.8–4.3 µm von 200 nm dar. Weiterhin werden die Signalmusterbereiche, die Substanzklassen repräsentieren (s. Kap. 5.2.2, S. 62), schattiert dargestellt.

Bei den sub-µm-Partikel ergibt sich für die ersten 100 µm ein erhöhtes $I(12 D)/I(24 D)$ - und ein erhöhtes $I(13 D)/I(24 D)$ -Intensitätenverhältnis, was auf hohe Anteile von einerseits singulären und andererseits gesättigten Kohlenstoffverbindungen hindeutet. Beide Intensitätsverhältnisse steigen innerhalb der ersten 25 nm bis zu ihrem Maximalwert an und fallen über die folgenden 75 nm kontinuierlich ab. Der Gehalt von singulären und gesättigten Verbindungen nimmt dann stetig ab. Das $I(36 D)/I(24 D)$ -Intensitätenverhältnis nimmt zum Kern hin stetig zu. Im Kern werden Intensitätenverhältnisse gefunden, die einer hochvernetzten Kohlenstoffumgebung entsprechen.

Für die Partikelfraktion 1.8-4.3 µm wird eine 100 nm dicke Oberflächenschicht mit einem erhöhten $I(12 D)/I(24 D)$ -Intensitätenverhältnis gefunden, was auf hohe Anteile von singulären Kohlenstoffverbindungen hindeutet. Darunter folgt eine 200 nm dicke Schicht mit hohem $I(13 D)/I(24 D)$ -Intensitätenverhältnis. Ab dieser Tiefe wird auch ein $I(36 D)/I(24 D)$ -Intensitätenverhältnis gefunden, das organischen Verbindungen entspricht. Diese Schicht weist damit Signalmuster von wasserstoffreichen organischen Verbindungen auf. Das $I(13 D)/I(24 D)$ -Intensitätenverhältnis sinkt zum Kern hin stark ab. Es werden dann Intensitätenverhältnisse gefunden, die einer hochvernetzten Kohlenstoffgerüststruktur entsprechen.

6.1.2.2 Bestimmung von PAH's mit laserinduzierter Fluorimetrie

Zum Nachweis und zur Quantifizierung von PAH's auf den Zimmerbrandrauchpartikeln wurden LIF-Spektren aufgenommen. Zuvor wurden zur Eichung LiChroSorb™ SI 60 (5 µm) Partikel in der flüssigen Phase (Ethanol) mit verschiedenen Mengen an Fluoranthen beschichtet. Dieses Pulver wurde dann in In-Folie eingepresst und LIF-Spektren aufgenommen. Die maximalen Intensitäten der Spektren bei $\lambda = 463 \text{ nm}$ (s. Abb. 6.8) wurden auf das Gewicht der eingepressten Partikel und die bestrahlte Fläche (1 cm²) normiert, mit der Quantenausbeute von Fluoranthen ($\phi_f = 0.30$ [87]) multipliziert und eine Eichgerade erstellt (s. Abb. 6.9). Anhand dieser Eichgeraden und dem Signal-

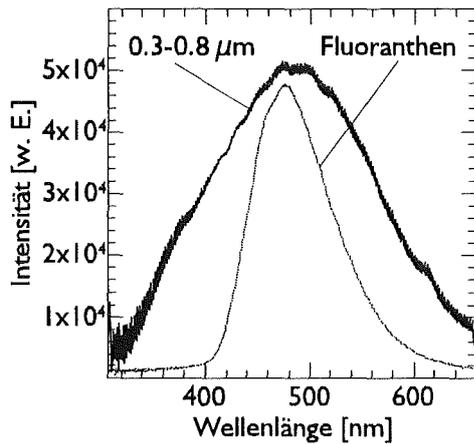


Abb. 6.8: LIF-Spektren der Größenfraktion 0.3-0.8 μm der Zimmerbrandrauchpartikel und Fluoranthen auf LiChrosorb™ Si60 (Beschluß: XeCl^* , 308 nm, $3 \text{ mJ}\cdot\text{Puls}^{-1}$, 10 Pulse).

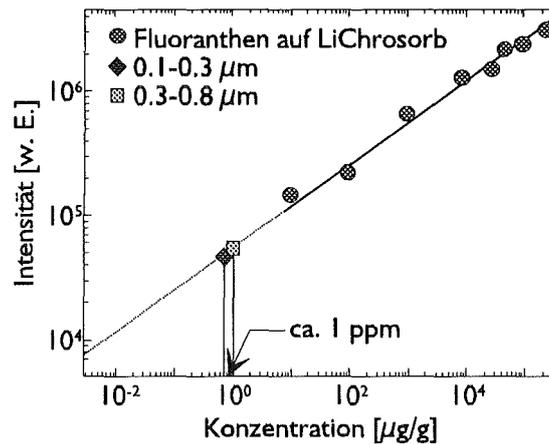


Abb. 6.9: PAH-Konzentrationsbestimmung der Zimmerbrandrauchpartikel anhand von Fluoranthen auf LiChrosorb™ Si60 (Beschluß: XeCl^* , 308 nm, $3 \text{ mJ}\cdot\text{Puls}^{-1}$, 10 Pulse).

rauschen (15 counts) kann für die verwendeten Versuchsbedingungen die Nachweisgrenze auf 200 ppb für Fluoranthen auf LiChroSorb SI 60 Partikeln bestimmt werden.

Die LIF-Spektren der Zimmerbrandrauchpartikel wurden auf die gleiche Art und Weise behandelt. Das Maximum befindet sich bei $\lambda = 461 \text{ nm}$. Allerdings wird ein sehr breiter Peak beobachtet (s. Abb. 6.8), weil sehr wahrscheinlich viele PAH's nebeneinander vorliegen. Dies konnte anhand von LIF-Spektren verschiedener PAH's, die sich in diesem Spektralbereich überlagern, verifiziert werden [118]. Daher wurden die Spektren mit einer mittleren Quantenausbeute der in Umweltproben am häufigsten gefundenen PAH's ($\phi_{\text{PAH}} = 0.29$, s. Tab. 6.1 [89]) gewichtet.

Anhand der normierten Intensitätsmaxima wurde auf den Partikelfractionen 0.1-0.8 μm der PAH-Gehalt auf 1 ppm abgeschätzt (s. Abb. 6.9). Bei den Partikelfractionen 0.8-10 μm konnte kein Fluoreszenzsignal beobachtet werden, so daß entweder keine PAH's gefunden werden konnten oder diese in Konzentrationen $<200 \text{ ppb}$ also unterhalb der Nachweisgrenze vorlagen.

6.1.2.3 Charakterisierung des organisch gebundenen Chlors

Zur weiteren chemischen Charakterisierung der Verbindungen in den Partikeln wurden direkt nacheinander mehrere nSIMS-Spektren aufgenommen, von denen jedes etwa eine 140 nm dicke Schicht auf den Partikeln analysiert (Zeit pro Spektrum: 400 s; Tiefenvorschub aus Kap. 5.1.4.4, S. 55: $\bar{z} = 0.35 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$). In allen Spektren wird ein deutliches Signal auf der Masse 47 D gefunden. Dieses Signal ist typisch für chlororganische Substanzen. Nach Kap. 5.2.4, S. 69, läßt sich mit dem Intensitätenverhältnis $I(47 \text{ D})/I(24 \text{ D})$ das Konzentrationsverhältnis $c_{\text{C}}/c_{\text{C}}$ beschreiben. Betrachtet man die Intensität 47 D bezogen auf die Intensität 24 D, so zeigt sich, daß die größte und die kleinste Partikelklasse die höchsten Werte aufweisen, während die drei mittleren Klassen um Faktor 2-3 geringere Werte

Verbindung	ϕ_{PAH}	Verbindung	ϕ_{PAH}
Anthracen	0.36	Fluoranthen	0.30
Phenanthren	0.31	Benzo[g,h,i]perylene	0.26
Pyren	0.32	Coronen	0.21

Tab. 6.1: Quantenausbeuten von sechs PAH's in Cyclohexan bei Raumtemperatur

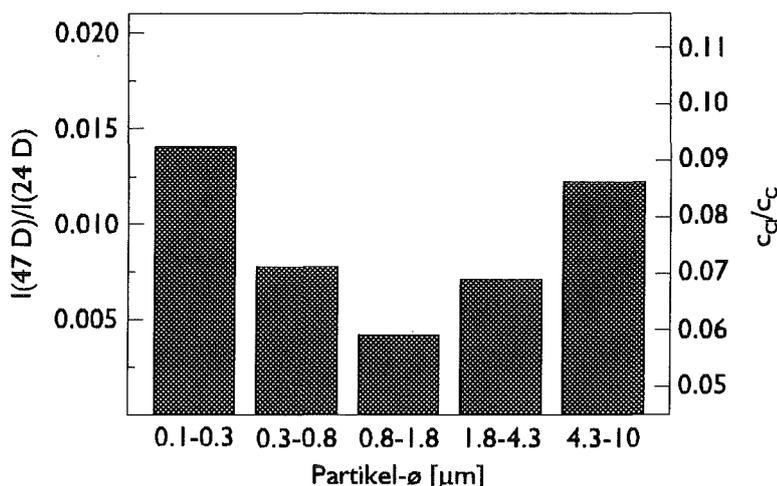


Abb. 6.10: Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses c_{Cl}/c_C durch $nSIMS$ -Spektren der Zimmerbrandrauchpartikel (Beschluß: Ar^+ , 5 keV, $80 \mu A \cdot cm^{-2}$; Analysentiefe ca. 140 nm).

aufzeigen (s. Abb. 6.10). Auf der linken Ordinate wurde das Intensitätenverhältnis, auf der rechten Ordinate das daraus bestimmte Konzentrationsverhältnis aufgetragen. Nach Kap. 5.2.4, S. 69, zeigen die beiden höheren Werte, daß bei einem Intensitätenverhältnis $I(47 D)/I(24 D)$ von mehr als 0.012 chlororganische Verbindungen vorliegen, während bei den drei mittleren Partikelklassen diese Verbindungen in einer nicht halogenhaltigen Kohlenstoffmatrix verdünnt vorliegen.

Um den Gehalt an organischem Chlor zu quantifizieren, wurde das aus dem $nSIMS$ -Spektrum erhältliche Konzentrationsverhältnis mit der mittels Plasma-SNMS bestimmten Konzentration von Kohlenstoff c_C multipliziert. In Kap. 6.1.2.1, S. 84, wurde festgestellt, daß in den Partikeln auch Anteile singulärer Kohlenstoffverbindungen vorliegen. Nach Kap. 5.2.5, S. 70, läßt sich das Intensitätenverhältnis $I(12 D)/I(24 D)$ durch eine Linearkombination der Intensitätenverhältnisse organischer und anorganischer, nicht singulärer Kohlenstoffverbindungen beschreiben. In den Gl.en 6.3 und 6.4 wurde der Gehalt von organischem, nicht singulärem Kohlenstoff x_{org} anhand der $nSIMS$ -Intensitätenverhältnisse berücksichtigt:

$$c_{Cl_{org}} = \frac{I(47 D)}{I(24 D)} \cdot c_C \cdot x_{org} \quad \text{Gl. 6.3}$$

$$\text{mit } x_{org} = \frac{\left[\left(\frac{I(12 D)}{I(24 D)} \right) - \left(\frac{I(12 D)}{I(24 D)} \right)_{an} \right]}{m_{12/24}} \quad \text{Gl. 6.4}$$

- x_{org} : Molzahlverhältnis der organischer Verbindungen in einer Mischung organischer und singulärer Kohlenstoffverbindungen
 $m_{12/24}$: Steigung der Regressionsgeraden für die Bestimmung des Gehalts organischer Verbindungen in einer Mischung organischer und singulärer Kohlenstoffverbindungen (s. Abb. 5.29, S. 71); Wert: -1.7

$[I(12 D)/I(24 D)]_{an}$: Intensitätenverhältnis der singulären Kohlenstoffverbindung Na_2CO_3 ; Wert: 1.72

Hierbei liegt die Annahme zugrunde, daß Na_2CO_3 ein für singuläre Kohlenstoffverbindungen repräsentatives Intensitätenverhältnis besitzt.

Mit der Konzentration von Chlor (bestimmt mittels Plasma-SNMS) wird dann ein restlicher Cl-Anteil berechnet, der den Gehalt von nicht organisch gebundenem Chlor beschreibt.

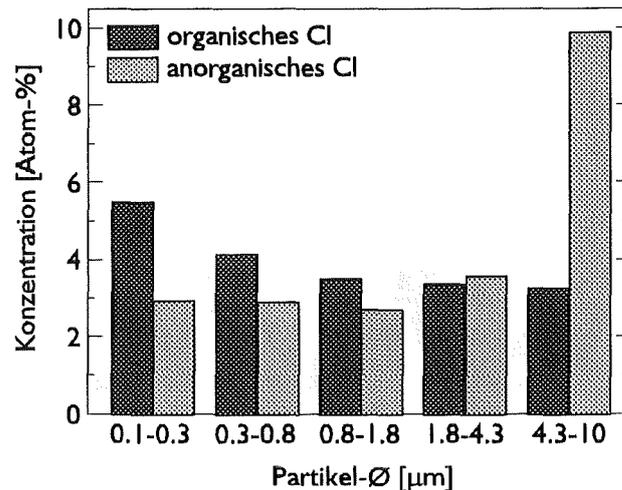


Abb. 6.11: Konzentrationen chemisch verschiedener Chloranteile in Zimmerbrandrauchpartikeln (Beschuß: Ar^+ , 5 keV, $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; Analysentiefe ca. 140 nm).

In Abb. 6.11 wird die Konzentration von organisch und nicht organisch gebundenem Chlor für die verschiedenen Partikelgrößen dargestellt. Die Konzentration von organisch gebundenem Chlor nimmt mit wachsender Partikelgröße von 5.5 auf 3 Atom-% ab. Die Konzentration von nicht organisch gebundenem Chlor verhält sich unterschiedlich. Für die Partikel $< 2 \mu\text{m}$ wird nur eine kleine Konzentration von nicht organisch gebundenem Chlor von etwa 3 Atom-% gefunden. Mit wachsender Partikelgröße steigt dann diese Konzentration sehr stark auf etwa 10 Atom-% an. Die Konzentration von „organischem“ Chlor zeigt mit wachsender Partikelgröße einen fallenden Trend und nimmt in der Partikelklasse $0.1-0.3 \mu\text{m}$ 65 % und in der Partikelklasse $4.3-10 \mu\text{m}$ nur noch 25 % des gesamten Chlors ein.

Wird die Konzentration von „organischem“ Chlor nach Gl. 6.3 zu jeder Zeit aus einem $n\text{SIMS}$ - und einem SNMS -Zeitprofil berechnet, so erhält man nach Tiefenkonversion (s. oben) den Konzentrationsverlauf von „organischem“ Chlor über der analysierten Tiefe (s. Abb. 6.12).

Für alle Partikelklassen wird an der Oberfläche des Partikels die höchste Konzentration von „organischem“ Chlor gefunden. Nach etwa 80–90 nm Tiefe findet man nur noch sehr geringe Mengen „organisches“ Chlor.

Zur weiteren Charakterisierung des Verbindungsinventars wurden XPS-Spektren der Zimmerbrand-

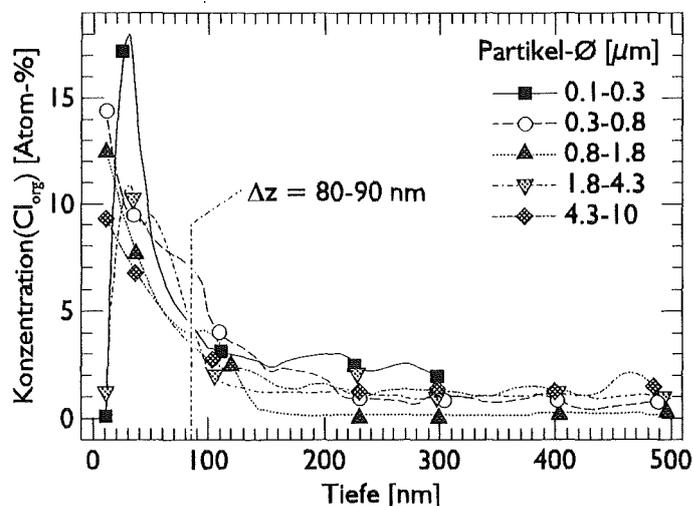


Abb. 6.12: Bestimmung der Schichtdicke von „organischem“ Chlor bei Zimmerbrandrauchpartikeln

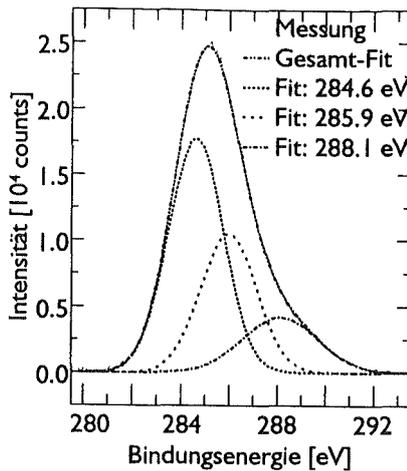


Abb. 6.13: XPS-C 1s-Signal der Größenfraktion 4.3-10 μm der Zimmerbrandrauchpartikel (Beschluß: Al K_α, P = 200 W, 10 kV, 20 mA, E_{pass} = 20 V).

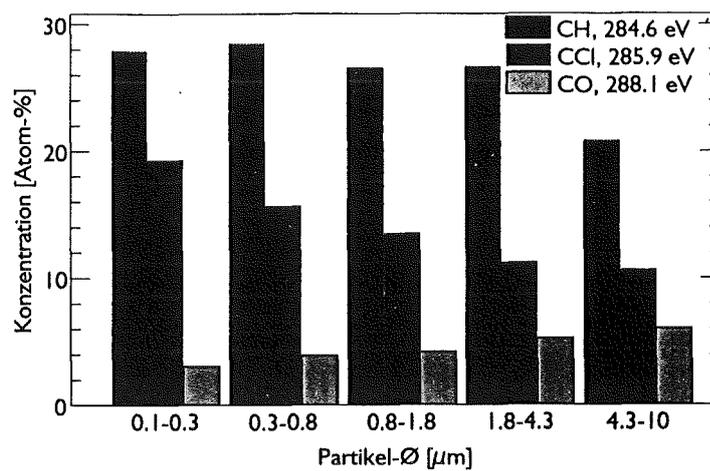


Abb. 6.14: Konzentrationen der gefitteten Kohlenstoffspezies der XPS-C 1s-Signale der Zimmerbrandrauchpartikel (Beschluß: Al K_α, P = 200 W, 10 kV, 20 mA, E_{pass} = 20 V).

rauchpartikel aufgenommen. XPS eignet sich, um schädigungsarm die chemische Spezies der Elemente im Oberflächenbereich von wenigen Nanometern zu bestimmen [94]. Zur Auftrennung der chemischen Spezies eines Signals wurden Einzelsignale und Multipletts als Umhüllende durch eine oder mehrere LORENTZ-GAUSS-Kurven angenähert. Für den Untergrundabzug wurde die Methode von SHIRLEY angewandt [96]. Um Aufladungsverschiebungen auszugleichen, wurde der Wendepunkt der energieärmeren Flanke des C 1s-Peaks bei 282.9 eV als interner Standard benutzt [93]. Die Intensitäten ergaben sich durch Integration der angepaßten Kurven. Da XPS eine Bestimmungsgrenze im %-Bereich besitzt, wurden nur die Hauptbestandteile C, N, O und Cl mit den Signalen C 1s, N 1s, O 1s und Cl 2p bestimmt. Die relativen Konzentrationen wurden aus den Intensitäten unter Berücksichtigung der Photoionisationsquerschnitte berechnet [93]. Die Summe der Konzentrationen der vier bestimmten Elemente wurde auf 100% gesetzt.

Abb. 6.13 zeigt das Kohlenstoffsignal der Partikelfraktion 4.3-10 μm nach Untergrundabzug. Mit einer Annäherung von drei LORENTZ-GAUß-Kurven lassen sich mehr als 99% der Intensität erklären. Die Mittelpunkte der Einzelkurven liegen bei Bindungsenergien von 284.6 eV, 285.9 eV und 288.1 eV und entsprechen damit den Kohlenstoffspezies CH oder CC, CCl und CO (kein Carbonat) [95]. Es zeigt sich, daß in allen Partikelfraktionen Kohlenstoff an der Oberfläche hauptsächlich als CC- oder CH-Spezies vorliegt und die Atomkonzentration zu größeren Partikeln abnimmt. Gegenläufig steigt mit wachsender Partikelgröße die Konzentration der oxydierten Kohlenstoffspezies an. Schon durch sekundärmassenspektrometrische Analysen konnte gezeigt werden, daß sich auf den Partikeln eine ca. 80-90 nm dicke Schicht organischer Chlorverbindungen befindet und mit wachsender Partikelgröße der Gehalt an organischem Chlor abnimmt. Dies wird auch für die obersten Nanometer mit XPS beobachtet. Die Konzentration der Spezies CCl nimmt mit wachsender Partikelgröße stetig ab. (s. Abb. 6.14).

6.1.3 Diskussion

Die Volumenanalyse der Partikel verschiedener Größenklassen ergab als Hauptbestandteile C, H_C, Cl, O und N. Als weitere Bestandteile wurden aschetyische Elemente wie Al, Si, Na, Mg und K gefunden. Mit zunehmender Partikelgröße nimmt die Kohlenstoffkonzentration und die Konzentration des

„organischen“ Wasserstoffgehalts der Partikel ab. Dafür wird zunehmend mehr Sauerstoff und Chlor gefunden. Mit der Zunahme der Sauerstoffkonzentration werden in Spuren auch mehr ascheartige Substanzen nachgewiesen. Für alle Partikelfraktionen wurde eine heterogene Tiefenstruktur festgestellt. Der Aufbau der Partikel stellt sich folgendermaßen dar:

- *Partikel < 1 μm :*

Bei den Partikeln dieser Größe wird ein System aus Partikelkern und einer daraufliegenden 100 nm dicken Schicht und einer deckenden Kruste von 100 nm Dicke gefunden. Der Kern der Partikel besteht, wie die Untersuchungen mit SNMS und *n*SIMS übereinstimmend zeigen, aus hochvernetztem, organischem Kohlenstoff. Es konnten nur ca. 1 ppm von PAH's nachgewiesen werden, d.h. die Kerne der Rauchpartikel bestehen nicht aus PAH's, sondern besitzen eine den PAH's ähnliche Kohlenstoffstruktur. Darauf sitzt eine ca. 100 nm dicke Schicht mit gesättigten, organischen Verbindungen. Hierauf folgt die 100 nm dicke Kruste, in der Kohlenstoff in wasserstoffreicher, gesättigter und auch singulärer Form und der gesamte Gehalt an O und Cl gefunden wird. Die chemische Charakterisierung ergab, daß sich diese Schicht aus organischen und anorganischen Chlorverbindungen zusammensetzt. Dabei werden überwiegend organische Chlorverbindungen, die einen Anteil bis zu etwa 65 % des Gesamtchlorgehalts ausmachen, nachgewiesen. Dies kann sowohl anhand von *n*SIMS als auch ergänzend mit XPS-Untersuchungen gezeigt werden. Das REM-Bild zeigt, daß diese Schicht von Tröpfchen herrührt, die sich während der Sammlung auf den Partikeln abgeschieden haben und hernach zu einer Kruste erstarrten.

- *Partikel > 1 μm :*

Die größeren Partikel sind aus Partikelkern und einem Zweischichtsystem aufgebaut. Dabei besitzt die innere Schicht eine Dicke von 180 nm und die Oberflächenschicht eine Dicke von 80 nm. Der Partikelkern besteht abermals aus hochvernetztem, organischen Material. Die darauffolgende organische Schicht setzt sich aus gesättigten, organischen Substanzen zusammen. In der oberen Schicht werden singuläre Kohlenstoffverbindungen und nahezu das gesamte Chlor und der gesamte Sauerstoff nachgewiesen. Jedoch zeigt die chemische Charakterisierung, daß in dieser Schicht zum überwiegenden Anteil anorganische Chlorverbindungen vorliegen. Wie aus dem REM-Bild hervorgeht, sind während des Brandes kleinere Partikel agglomeriert und auf diesen Agglomeraten durch Kondensation oder Reaktion flüssige oder gasförmige Substanzen abgeschieden worden. Durch die Oberflächenchemie der Partikel scheint sich jedoch durch Reaktion, z.B. mit den Aschebestandteilen, ein Teil der Chlorverbindungen zu anorganischen Bestandteilen umgesetzt zu haben.

Leichterflüchtige Kohlenwasserstoffe, wie Paraffine, Terpene und Chlorverbindungen werden beim Abkühlen der Partikel entweder durch Kondensation oder Reaktion auf Rußbestandteilen deponiert. So werden auf einem wasserstoffarmen Kohlenstoffpartikelkern leichterflüchtige, gesättigte Kohlenstoffverbindungen abgeschieden. Kleinste Partikel mit sub- μm -Größen tragen darauf überwiegend chlororganische Verbindungen und große Partikel mit Aschegehalt weisen überwiegend anorganische Chlorverbindungen auf. Die Wirkung der chlororganischen Substanzen auf Umwelt oder menschliche Physiologie wird durch ihre leichte Verfügbarkeit als Oberflächenkomponente verstärkt.

6.2 Rauchanalyse aus dem Abbrand von Verpackungsmaterial

Verpackungsmaterialien, die als schüttfähiges Füllgut zur Transportsicherung von Gütern in Verpackungsbehältern eingesetzt werden, bestehen häufig aus geschäumtem Polystyrol, das mit einer Brandschutzausrüstung versehen wurde. Dabei handelt es sich in der Regel um polybromierte Diphenylether, bei denen der Verdacht besteht, bei hohen Temperaturen eines Brandes physiologisch bedenkliche Mengen polybromierter Dibenzodioxine und -furane (PBDD/PBDF) freizusetzen und deshalb ein hohes Gefährdungspotential zu besitzen [97].

Um die Tiefenverteilung von Verbrennungsprodukten in Rauchpartikeln festzustellen, wurde in der Versuchshalle der Forschungsstelle für Brandschutztechnik der Universität Karlsruhe (TH) ein Brand von Verpackungsmaterial aus Polystyrol durchgeführt. Das Feuer wurde mit spiritusgetränkten Weichholzfaserstreifen in einer Wanne entzündet. Darauf wurde dann Verpackungsmaterial in einem Sack aus Polyethylenfolie gelegt, der in den Flammen aufschmolz. Das Verpackungsmaterial entzündete sich und es bildete sich eine sehr dichte Rauchfahne.

Die Brandaerosolpartikel wurden unter Verwendung des gleichen fünfstufigen Kaskadenimpaktors mit rotierenden Prallplatten (s. Kap. 4.1.4.1, S. 22) wie beim Zimmerbrand im Abstand von etwa einem Meter zur Rauchfahne gesammelt. Die Sammelzeit betrug 10 Sekunden, was bei einem Durchsatz von $150 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ 15 l Rauch entspricht. Die Partikel wurden beim Durchsaugen des Aerosols durch den Impaktor stufenweise in fünf Größenklassen auf Indiummetallfolien abgeschieden. Die Trägerfolien wurden vor und nach der Belegung gewogen und so die Größenverteilung der Rauchpartikel sowie die Gesamtpartikelkonzentration im Rauch bestimmt.

Das Auswiegen der rauchbelegten Metallfolien auf den einzelnen Impaktorstufen ergab eine Gesamtpartikelkonzentration von $113 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ am Rande der Rauchfahne. Die Ursache dieser hohen Konzentration liegt in der starken Rußbildungstendenz des aromatenreichen Polystyrols begründet [92]. Eine Verstärkung des Effekts erfolgt wahrscheinlich durch das Flammschutzmittel, das durch den Abbruch von Radikalkettenreaktionen in der Flamme die vermehrte Bildung unvollständiger Verbrennungsprodukte, und damit Ruß, anregt. Die Größenverteilung der Partikel ist in Abb. 6.15

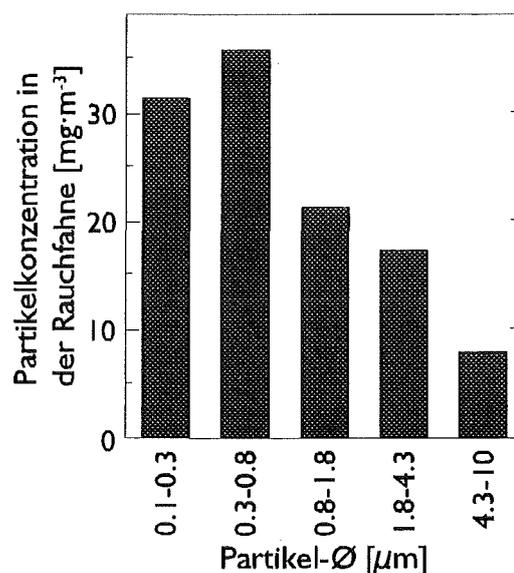


Abb. 6.15: Größenverteilung von Partikeln aus dem Abbrand von Verpackungsmaterial in der Rauchfahne bestimmt durch Auswiegen.

dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß etwa 70 Gewichtsprozent der Partikel auf den Stufen mit den Durchmesser kleiner $1\ \mu\text{m}$ zu finden und somit lungengängig sind. Da nur sehr wenig Probenmaterial vorlag, konnten keine rasterelektronenmikroskopischen Bilder der Partikel aufgenommen werden.

6.2.1 Elementquantifizierung

Zur Elementanalyse wurden von einer Probe jeder Partikelfraktion ein SNMS-Spektrum über 2500 s aufgenommen, was bei einer mittleren Erosionsrate \bar{z} (s. Kap. 5.1.4.1, S. 46) einer abgetragenen Schicht von $\Delta z = 5\ \mu\text{m}$ entspricht. Folglich sollte mehr als eine Partikellage zerstäubt und damit die mittlere Zusammensetzung der Partikel erfaßt sein. Die Intensitäten wurden nach Untergrundabzug mit Gl. 6.1, S. 81 mit relativen Detektionsfaktoren in Atomkonzentrationen umgerechnet. Der „organische“ Wasserstoff wurde nach Kap. 5.1.1.2.1, S. 36, über das CH-Clustersignal bestimmt und für die Berechnung der Mg-Konzentration nach Kap. 5.1.2, S. 39, der C_2 -Clusteranteil berücksichtigt. Zur Berechnung der N-Konzentration wurde zuerst der CH_2 -Clusteranteil vom Signal der Nominalmasse 14 D subtrahiert (s. Kap. 5.1.1.2, S. 35). Die ermittelten Konzentrationen sind sowohl lateral als auch über die Partikelvolumina gemittelte Konzentrationen und entsprechen damit einer Volumenanalyse.

Die Hauptbestandteile waren C, H_C und O, als Nebenbestandteile wurden Na, Mg, Al, Si, S, Cl und Br nachgewiesen (s. Abb. 6.16). Andere Elemente konnten nicht festgestellt werden, d.h. sie liegen in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenzen vor (s. Tab. 5.2, S. 42). Das $\text{H}_\text{C}/\text{C}$ -Konzentrationsverhältnis von < 0.5 zeigt, falls organische Verbindungen im Partikelmaterial vorhanden sind, daß stark ungesättigte Kohlenstoffverbindungen für alle Partikelgrößen vorliegen. Als allgemeiner Trend ist zu beobachten, daß mit zunehmender Partikelgröße die C und H_C -Konzentrationen abnehmen. Den entgegengesetzten Verlauf findet man für alle Heteroelemente. Der Nachweis von Br mit 1-2.5 Atom-% stammt sehr wahrscheinlich von der Verbrennung der eingesetzten polybromierten Diphenylether als Brandschutzmittel. Bei den großen Partikeln treten anstatt Kohlenstoff und „organischem“ Wasserstoff vermehrt O, Br, Cl sowie atypische Elemente wie Si, Al, Alkali- und Erdalkalimetalle auf.

Zur Messung der Tiefenverteilung von je einer Probe aller fünf Partikelfraktionen wurden SNMS-Zeitprofile der Signale C, CH, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl und Br aufgenommen. Die Konzentrationen wurden entsprechend dem in Kap. 5.1.4.3, S. 52, vorgestelltem Verfahren berechnet. Durch Einbe-

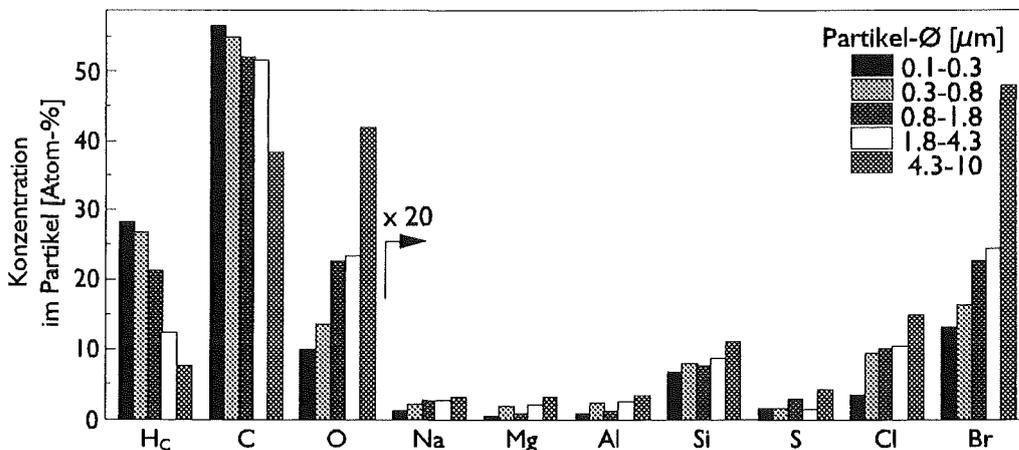


Abb. 6.16: Atomkonzentrationen der Rauchpartikel aus dem Abbrand von Verpackungsmaterial (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

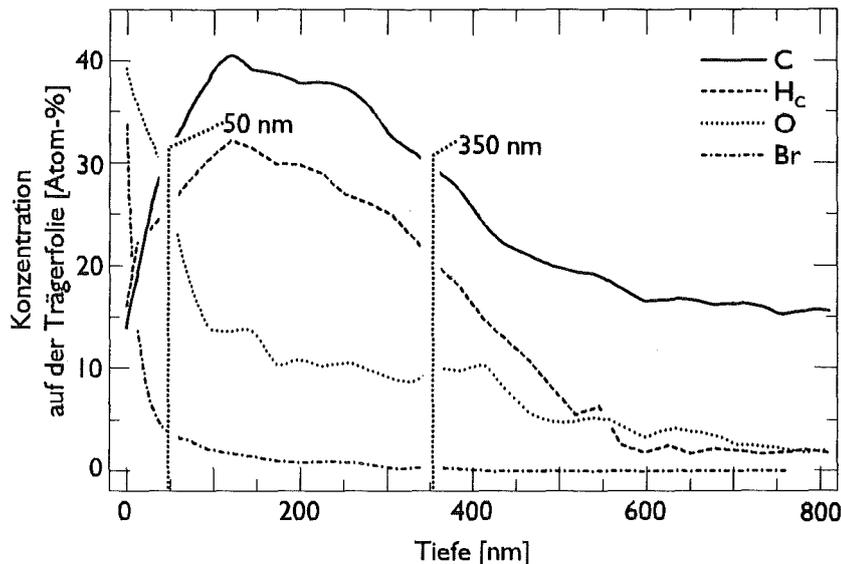


Abb. 6.17: SNMS-Tiefenprofil der Größenfraktion 0.3-0.8 μm der Verpackungsmaterialrauchpartikel. Beispielhaft werden in Abb. 12.1, S. VI, die Originaldaten als Zeitprofil angegeben. (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

ziehung des Trägerfoliensignals wurde die Verkleinerung der Partikel beim Zerstäuben durch die Abnahme der Konzentrationssumme dargestellt. Die Zerstäubungszeit wurde über die interne Tiefenskalierung mit Gl. 5.12, S. 51, in Erosionstiefen umgerechnet. Der eingesetzte G_{korrr} -Faktor betrug $\bar{G}_{\text{korrr}} = 4 \cdot 10^{-10} (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})^{1/2}\cdot\text{s}$ und die benutzten Atom- bzw. Ionenvolumina sind in Tab. 5.6, S. 51, aufgelistet. Die berechnete Erosionsrate variiert bei allen SNMS-Tiefenprofilen zwischen 1.5 und $2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, was den Tiefenvorschüben für organische Verbindungen entspricht, die durch Massenverlust bestimmt werden konnten (s. Tab. 5.3, S. 47). Es wurden die Intensitäten aller gemessenen Elemente berücksichtigt.

In Abb. 6.17 wird beispielhaft an der Größenfraktion 0.3-0.8 μm der Partikel die Tiefenverteilung ausgewählter Elemente dargestellt, die anhand des Plasma-SNMS-Zeitprofils berechnet wurde. Die Größenklasse 0.1-0.3 μm zeigt ein ähnliches Verhalten. Br und O sind ausschließlich in einer Oberflächenregion von etwa 50 nm zu finden. In der gleichen Tiefe steigen die Konzentrationen von C und H_c stark an. Es befindet sich unter der oberflächenschicht eine 300 nm dicke Schicht von

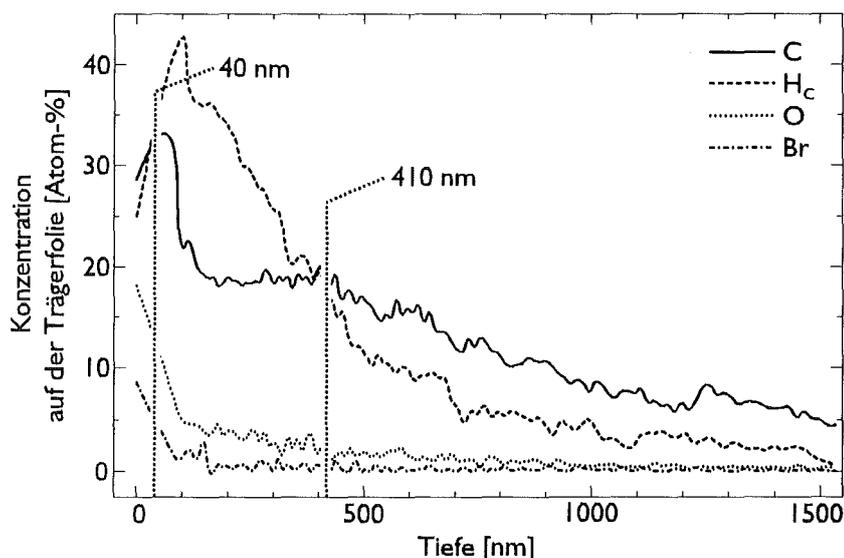


Abb. 6.18: SNMS-Tiefenprofil der Größenfraktion 1.8-4.3 μm der Verpackungsmaterialrauchpartikel (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Kohlenstoffsubstanzen. Der Wasserstoffgehalt nimmt zum Partikelinneren leicht ab. Der Kern besteht aus wasserstoffarmen Kohlenstoffverbindungen. Da bei 800 nm Tiefe noch Konzentrationen bestimmt werden können, befinden sich auf der Trägerfolie mehr als eine Partikellage.

Die Partikel $> 1 \mu\text{m}$ weisen generell kleinere Konzentrationen an Kohlenstoff auf. Für sie wird stellvertretend die Tiefenverteilung ausgewählter Elemente der Größenfraktion $1.8\text{-}4.3 \mu\text{m}$ der Partikel in Abb. 6.18 gezeigt. Die Größenklasse $4.3\text{-}10 \mu\text{m}$ ergab ein ähnliches Bild. Die Partikel der Größenklasse $0.8\text{-}1.8 \mu\text{m}$ stellen sich wie auch schon beim Zimmerbrandrauch gefunden, als eine Mischung der größeren und kleineren Stufe dar. Wie bei den Zimmerbrandpartikeln $< 1 \mu\text{m}$ ist nahezu die gesamte Menge an Br und O in einer Oberflächenregion angereichert. Diese Region hat eine Dicke von etwa 40 nm. Darunter befindet sich eine 370 nm dicke Kohlenstoffschicht mit hohem Gehalt an „organischem“ Wasserstoff. Im Kern werden nur noch hochkondensierte Kohlenstoffverbindungen nachgewiesen.

6.2.2 Verbindungscharakterisierung

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Kohlenstoffstruktur untersucht. Hierzu wurden *n*SIMS-Zeitprofile der Signale 12 D, 13 D, 24 D und 36 D verfolgt und auf die in Kap. 5.2.2, S. 62, beschriebenen Signalmuster für die Kohlenstoffgerüstcharakterisierung untersucht. Die Zeit wurde mit dem mittleren Tiefenvorschub von $0.35 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ (s. Kap. 5.1.4.4, S. 55) in die Erosionstiefe konvertiert. Diese Tiefenprofile der Partikelfractionen $0.3\text{-}0.8 \mu\text{m}$ und $1.8\text{-}4.3 \mu\text{m}$ des Rauches wurden in Abb. 6.19 als Linien auf Stützpfählern in einer dreidimensionalen Intensitätsmusterdarstellung sichtbar gemacht. Die Richtung mit zunehmender Tiefe in den Partikeln ist als Pfeil auf der Linie angegeben. Jeder Stützpfähler stellt bei der Partikelfraction $0.3\text{-}0.8 \mu\text{m}$ einen Fortschritt in die Tiefe von 50 nm und bei der Partikelfraction $1.8\text{-}4.3 \mu\text{m}$ von 200 nm dar. Weiterhin sind Musterbereiche, die Substanzklassen repräsentieren, schattiert dargestellt (s. Kap. 5.2.2, S. 62).

Für die sub- μm -Partikel sind über die ganze Tiefe $I(12 \text{ D})/I(24 \text{ D})$ - und $I(36 \text{ D})/I(24 \text{ D})$ -Intensitätsver-

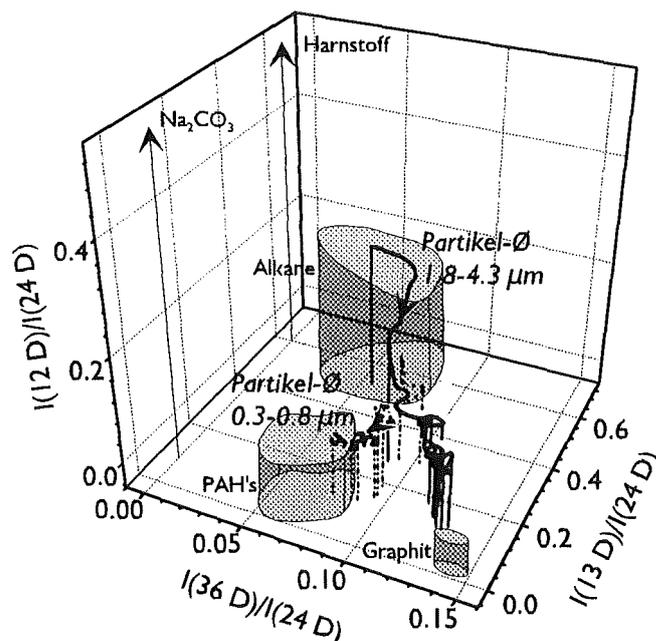


Abb. 6.19: Kohlenstoffcharakterisierung anhand der Intensitätenverhältnisse der *n*SIMS-Tiefenprofile der Größenfraktionen $0.3\text{-}0.8 \mu\text{m}$ und $1.8\text{-}4.3 \mu\text{m}$ der Verpackungsmaterialrauchpartikel (Beschuß: Ar^+ , 5 keV, $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

hältnisse zu finden, die organischen Verbindungen entsprechen. Das I(13 D)/I(24 D)-Intensitätenverhältnis nimmt kontinuierlich ab, bis im Kern Intensitätenverhältnisse gefunden werden, die einer wasserstoffarmen Kohlenstoffgerüststruktur entsprechen. Die Abnahme der Wasserstoffkonzentration wurde auch mit SNMS gefunden.

Für die Partikelfraktion 1.8-4.3 μm werden an der Oberfläche Intensitätenverhältnisse gefunden, die gesättigten, organischen Verbindungen entsprechen. In einer 400 nm dicken Oberflächenschicht nimmt das I(36 D)/I(24 D)-Intensitätenverhältnis stark zu und das I(13 D)/I(24 D)-Intensitätenverhältnis stark ab, d.h. mit zunehmendem Kondensationsgrad der organischen Verbindungen nimmt der Wasserstoffgehalt ab. Darunter verändern sich die Intensitätenverhältnisse nur noch wenig. Hier werden dann Intensitätenverhältnisse gefunden, die hohen Anteilen einer graphitähnlichen Kohlenstoffgerüststruktur entsprechen. Bei den SNMS-Untersuchungen konnte auch eine wasserstoffreiche Schicht vergleichbarer Dicke und ein wasserstoffarmer Kohlenstoffkern gefunden werden.

Zur weiteren Charakterisierung der chemischen Umgebung von Brom in den Partikeln wurden nSIMS-Spektren aufgenommen, von denen jedes die Tiefe von etwa 800 nm analysiert (Zeit pro Spektrum: 2500 s; Tiefenvorschub aus Kap. 5.1.4.4, S. 55: $0.35 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$). In jeder Partikelklasse wurde ein deutliches CBr-Signal auf den 91 D und 93 D gefunden. Mit dem Intensitätenverhältnis I(91 D)/I(24 D) läßt sich das Konzentrationsverhältnis $c_{\text{Br}}/c_{\text{C}}$ beschreiben (s. Kap. 5.2.4, S. 69). Berechnet man analog zu Gl. 6.3, S. 87, mit der Atomkonzentration von C und Br aus SNMS und dem Intensitätenverhältnis I(91 D)/I(24 D) die Konzentration von „organischem“ und „anorganischem“ Brom, so zeigt sich, daß mit der Partikelgröße die Konzentration von „organischem“ Brom ansteigt und „anorganisches“ Brom in merklichen Konzentrationen erst auf Partikeln $> 1 \mu\text{m}$ nachgewiesen wird (s. Abb. 6.20). Der Gehalt von „anorganischem“ Brom steigt mit wachsender Partikelgröße auf das Achtfache an. Bei der Fraktion 0.1-0.8 μm liegen 5 %, bei 0.8-1.8 μm 10 %, bei 1.8-4.3 μm 20 % und bei 4.3-10 μm 40 % als „anorganisches“ Brom vor.

Berechnet man zu jeder Tiefe die Konzentration von „organischem“ Brom anhand der Intensitäten I(91 D), I(24 D) von nSIMS- und c_{C} von SNMS-Tiefenprofilen analog zu Gl. 6.3, S. 87, so erhält man tiefenaufgelöst den Verlauf der „organischen“ Bromkonzentration in den Verpackungsmaterialrauchpartikeln (s. Abb. 6.21).

Das gesamte „organische“ Brom wird in einer Oberflächenregion von 25-60 nm nachgewiesen. Mit

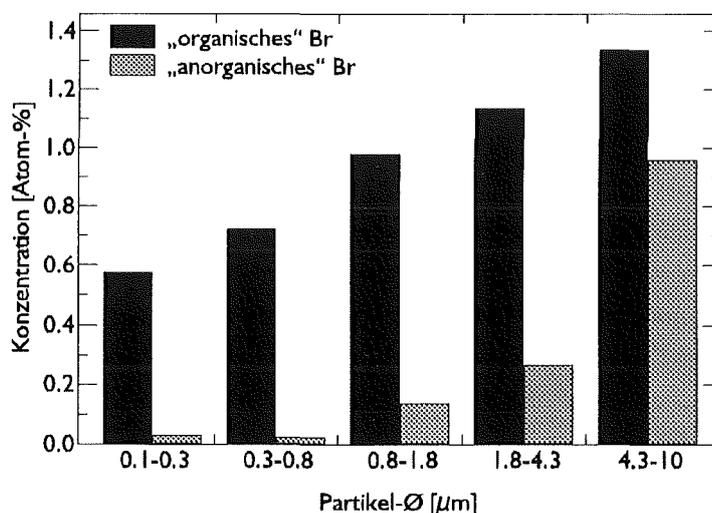


Abb. 6.20: Konzentrationen chemisch verschiedener Bromanteile in Verpackungsmaterialrauchpartikeln.

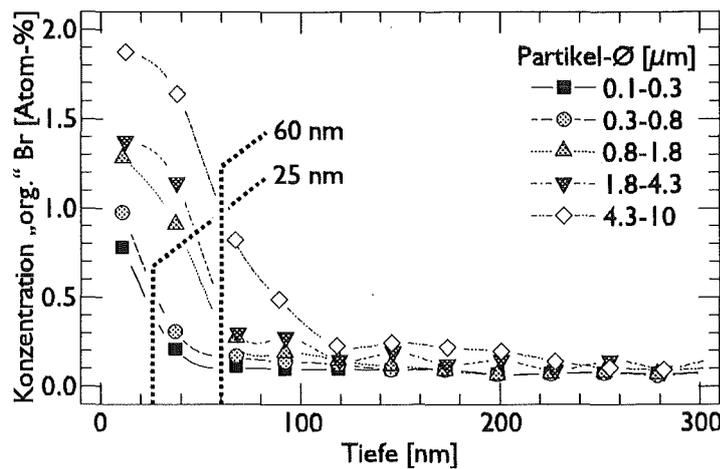


Abb. 6.21: Bestimmung der Schichtdicke von „organischem“ Brom bei Verpackungsmaterialrauchpartikeln

zunehmender Partikelgröße wird auch eine Zunahme der Schichtdicke von organischem Brom gefunden. Bei der Fraktion 0.1-0.8 μm wird eine Schichtdicke von 25 nm, bei 0.8-4.3 μm von 40 nm und bei 4.3-10 μm von 60 nm gefunden.

6.2.3 Diskussion

Die Volumenanalyse mit SNMS ergab für alle Korngrößenklassen als Hauptbestandteile C, H_C und O. Als weitere Bestandteile wurden Cl und Br sowie die aschetyptischen Elemente Al, Si, Na, Mg und K gefunden. Mit zunehmender Partikelgröße nimmt die Kohlenstoffkonzentration und Konzentration „organischen“ Wasserstoffs der Partikel ab. Dafür werden zunehmend O, Br und Cl nachgewiesen. Im gleichen Zug steigt auch der Gehalt der ascheartigen Substanzen an.

Für alle Partikelfractionen wurde eine heterogene Tiefenstruktur festgestellt. Der Aufbau der Partikel stellt sich folgendermaßen dar:

- *Partikel < 1 μm :*

Bei den Partikeln dieser Größe wird ein System aus Partikelkern und einer aufliegenden 40 nm dicken Schicht gefunden. Der Kern der Partikel besteht, wie die Untersuchungen mit SNMS und nSIMS übereinstimmend zeigen aus hochvernetztem, organischem Kohlenstoff. Hierauf folgt die 25 nm dicke Schicht, in der der gesamte Gehalt an O und Br gefunden wird. Die chemische Charakterisierung ergab, daß sich diese Schicht aus organischen Bromverbindungen zusammensetzt.

- *Partikel > 1 μm :*

Die Partikel bestehen aus einem Kern und einem aufliegendem Zweischichtsystem. Der Kern der Partikel besteht aus graphitähnlichem, hochvernetztem Kohlenstoffmaterial mit geringem Wasserstoffgehalt. Darauf befindet sich eine gesättigte, organische Schicht, die eine Dicke von etwa 400 nm aufweist. In der Oberflächenschicht mit 40-60 nm Dicke wird der gesamte Gehalt an O und Br gefunden. Die chemische Charakterisierung ergab, daß sich diese Schicht aus organischen und anorganischen Bromverbindungen zusammensetzt. Neben organischen Bromverbindungen werden auch anorganische Bromverbindungen mit einem Gehalt von bis zu 40% des Gesamtbromgehalts nachgewiesen.

Eine Erklärung wäre, daß mittelflüchtige Kohlenwasserstoffe und Bromverbindungen beim Abkühlen der Partikel durch sukzessive Kondensation oder durch Reaktion auf Rußbestandteilen deponiert

werden. Beim Abbrand des Verpackungsmaterials lagen andere Brandbedingungen als beim Zimmerbrand vor. So traten z.B. wesentlich geringere Brandtemperaturen auf. Während der grundlegende Aufbau der Partikel aus beiden Abbränden ähnlich ist, werden Unterschiede in der halogenhaltigen Oberflächenschicht beobachtet. Im Gegensatz zu den Zimmerbrandrauchpartikeln, die für alle Partikel eine nahezu konstante „Chlor“-Schichtdicke ergab, wird bei den Verpackungsmaterialrauchpartikeln mit wachsender Partikelgröße eine zunehmende Schichtdicke der bromorganischen Schicht gefunden. Außerdem tragen kleinste Partikel überwiegend bromorganische Verbindungen und große Partikel mit Aschegehalt weisen zunehmend anorganische Bromverbindungen auf. Es ist denkbar, daß in der Gasphase vorliegende Bromverbindungen an der Partikeloberfläche in Gegenwart von Sauerstoff Zersetzungsreaktionen eingehen, die gerade durch den katalytischen Effekt eingelagerter Aschebestandteile verstärkt werden. So verbleiben auf der Oberfläche der Partikel $> 1 \mu\text{m}$ vermehrt oxydierte, anorganische Bromverbindungen als Zersetzungsprodukte zurück. Schließlich liegt auch bei den Rauchpartikeln des Verpackungsmaterialabbrandes die größte Konzentration der Bromverbindungen im Oberflächenbereich der Partikel vor und verstärkt dadurch die Wirkung auf die Umwelt.

6.3 Analyse von Außenluftaerosolpartikeln

Die entwickelten analytischen Methoden wurden weiterhin zur Untersuchung von Aerosolpartikeln aus zwei Sammelaktionen in Leopoldshafen und Freistett angewendet. Die Analyse der Aerosolpartikel aus Leopoldshafen erfolgte in Zusammenarbeit mit SCHURICHT. Dabei wurde die Sammlung der Partikel, die physikalische Charakterisierung und die Analyse der anorganischen Bestandteile von SCHURICHT durchgeführt [27], während die Analyse der organischen Bestandteile Gegenstand dieser Arbeit war. Wiederum wurden die Partikel mit einem fünfstufigen Kaskadenimpaktor größenklassiert auf Indiumfolie abgeschieden (s. Kap. 4.1.4.1, S. 22). Mit je einer Probe jeder Größenklasse wurde ein Rasterelektronenbild aufgenommen, aus dem die Größenverteilung der Partikel bestimmt wurde. Dabei wurde der mittlere Durchmesser d_{75} als Mittelwert des größten und kleinsten Durchmessers jedes Partikels bestimmt. Mit jeweils einer weiteren Probe wurde ein SNMS-Spektrum, ein SNMS-Zeitprofil, p SIMS- bzw. n SIMS-Spektren und ein n SIMS-Zeitprofil aufgenommen. Schließlich ist bei einer weiteren Probe jeder Größenklasse mit rasterndem Feinstrahlbeschuß und einem Flugzeitmassenspektrometer eine SIMS-Analyse mit hoher lateraler Auflösung (s. Kap. 4.3, S. 29) durchgeführt worden, um einzelne Partikel zu untersuchen.

Die Aerosolpartikel wurden einmal auf dem Gelände des Forschungszentrums Karlsruhe in Leopoldshafen, 12 km nördlich von Karlsruhe, und das andere mal in der Gemarkung Freistett, 15 km nördlich von Straßburg (Meßstelle der Badenwerk AG), gesammelt. Die Sammelzeiten und Luftvolumina sind in Tab. 6.1 aufgeführt.

Ort	Datum	Uhrzeit	Stufe	Zeit [min]	Luft [m^3]
Forschungszentrum Karlsruhe (Leopoldshafen)	23.5.93	11–20			
	24.5.93	7–20	1–2	960	144
	25.5.93	7–17	3–5	2220	333
	26.5.93	8–13			
Freistett	12.7.94	9–21	1–5	720	108

Tab. 6.1: Expositionszeiten und Luftvolumen der Sammelaktionen.

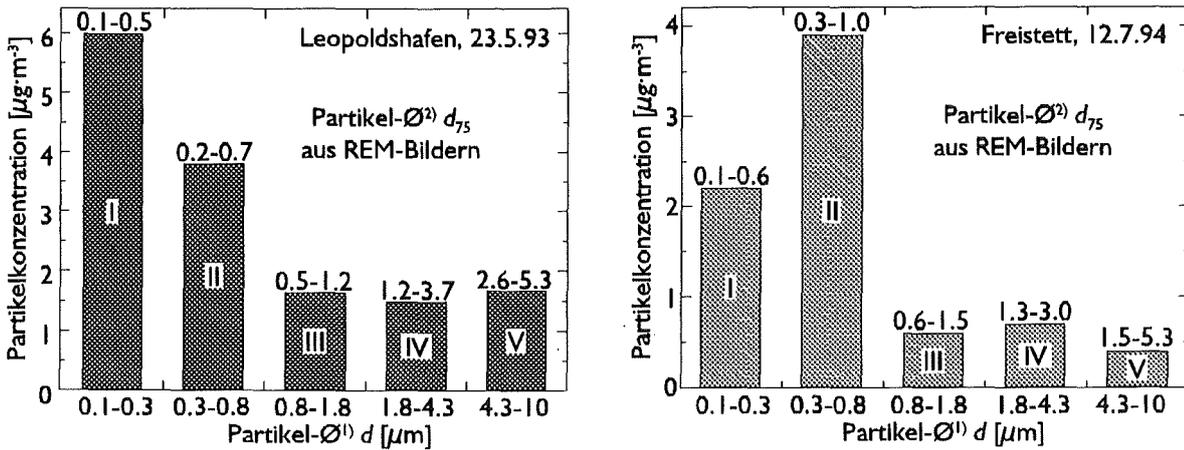


Abb. 6.22: Partikelkonzentration der Größenklassen der beiden Sammelaktionen. Links Aerosolpartikel aus Leopoldshafen. Rechts Aerosolpartikel aus Freistett. 1) nominell laut Hersteller und über 2) Auszählung anhand von REM-Bildern.

Während der Sammelaktion in Leopoldshafen und zwei Tage davor war das Wetter von einem Hoch über Mitteleuropa bestimmt. Die Lufttemperatur lag am Tag über 20°C und der Wind blies schwach aus südlicher Richtung, d.h. die in Leopoldshafen gesammelten Aerosolpartikel kamen aus der Richtung von Karlsruhe. Die andere Partikelsammlung fand nach einer vierwöchigen Schönwetterperiode statt. Am Tage der Sammlung lag die Temperatur über 30° C und ein sehr leichter Wind blies aus nördlichen Richtungen, d.h. die Luft stammt aus der Rheinebene, einem Gebiet mit einzelnen Industrieansiedlungen, z.B. eisenverarbeitender Industrie.

Abb. 6.22 gibt die aus Massenbelegung der Indiumfolien und untersuchtem Luftvolumen berechnete Massenkonzentration an Partikeln der Größenklassen wieder. Die Belegung der Folien wurde durch Wägung vor und nach dem Sammeln bei der Sammlung in Leopoldshafen zu 150 µg·cm⁻² und bei der Sammlung in Freistett zu 20 µg·cm⁻² bestimmt. Die Gesamtstaubkonzentration der Luft betrug in Leopoldshafen 25 µg·m⁻³ und in Freistett 8 µg·m⁻³. Die meisten Partikel schieden sich auf den Impaktorstufen I und 2 ab. Damit die In-Folie dieser Stufen nicht mit mehr als einer Monolage an Partikeln beladen wurden und gleichzeitig die Stufen 3–5 für die Analyse genügend Partikel aufwiesen, wurden bei der Sammelaktion 1993 in Leopoldshafen die In-Folien der Stufen 3–5 länger exponiert (s. Tab. 6.1).

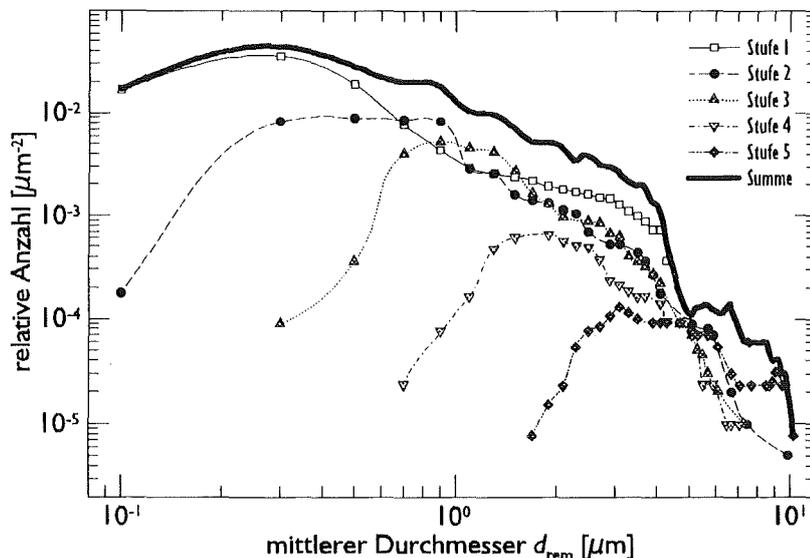


Abb. 6.23: Größenverteilung der Aerosolpartikel vom 12.7.94 auf den Impaktorstufen.

Die Größenverteilung der Partikel auf den Impaktorstufen wurde aus Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop ermittelt (s. Abb. 6.23). Die Partikel bedecken einen Flächenanteil von < 30 %. Die große Streuung der Partikelgrößen pro Abscheidungsstufe zeigen die Verteilungsfunktionen der Partikeldurchmesser für die Sammlung von Freistett am 12.7.94, bestimmt aus jeweils vier REM-Aufnahmen. Auf gleiche Art wurden auch die Verteilungen der Partikel aus Leopoldshafen ermittelt [27, 98, 99]. 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 im Mittel auf jeder Stufe vorhanden sind.

Die Summenkurve zeigt einen bimodalen Verlauf mit einem Maximum bei $0,3 \mu\text{m}$ und einem bei $6 \mu\text{m}$. Ein gleichartiger bimodaler Verlauf wurde von SCHURICHT [27, 98, 99] ebenfalls für die Partikel aus Leopoldshafen gefunden. Dieser für ein Außenluftaerosol typische Verlauf (s. Kap. 2, S. 3) zeigt, daß > 80 % aller Partikel einen Durchmesser < $1 \mu\text{m}$ aufweisen und damit lungengängig sind [100].

6.3.1 Elementquantifizierung

Von jeweils einer Probe jeder Stufe wurde ein SNMS-Spektrum aufgenommen. Die Analysenzeit betrug jeweils 2500 s, was bei einem mittleren Tiefenvorschub von $2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ (s. Kap. 5.1.4.1, S. 46)

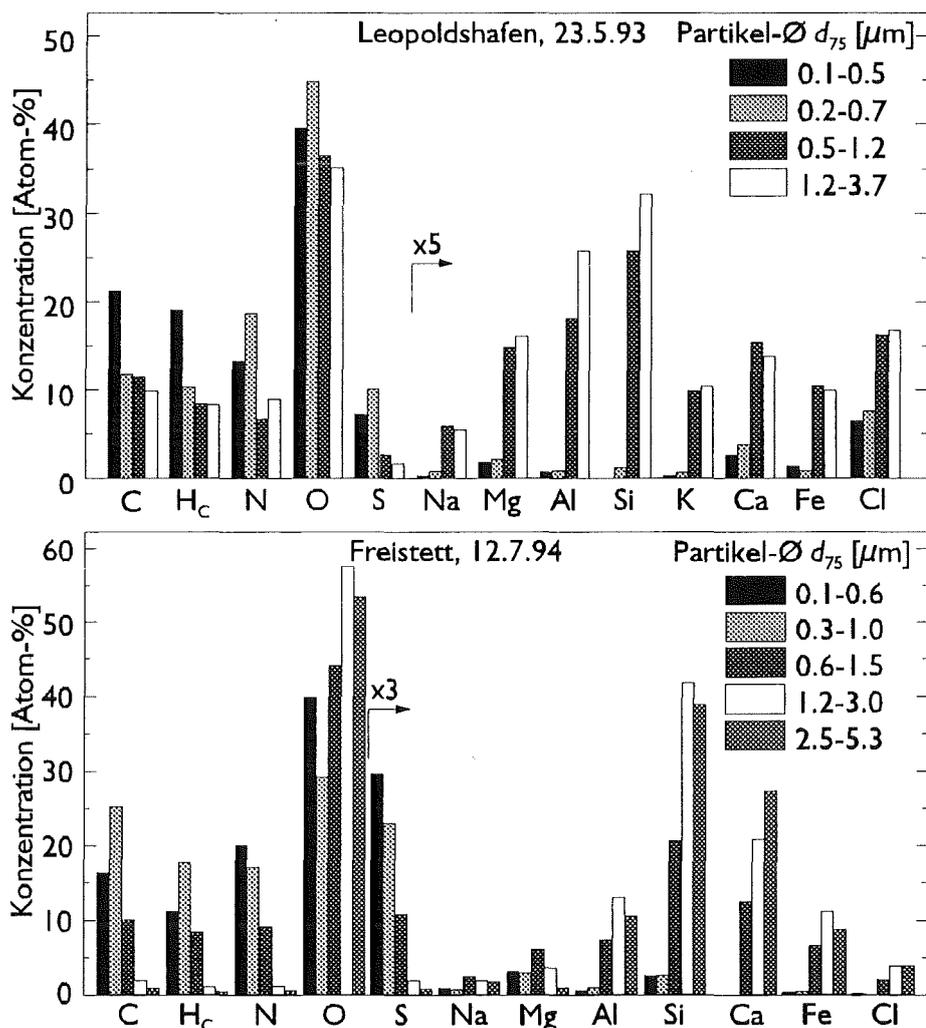


Abb. 6.24: Atomkonzentrationen der Aerosolpartikel der beiden Sammelaktionen. Die nicht dargestellten Impaktorstufen waren für eine Analyse zu wenig mit Partikeln belegt (Beschuß: Ar^+ , 400 eV , $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

einer Erosionstiefe von ca. 5 μm entspricht. Folglich sollten die vorhandenen Partikel komplett zerstäubt und damit die integrale Zusammensetzung der Partikel erfaßt worden sein. Die Intensitäten aller gefundenen Elemente wurden nach Untergrundabzug mit relativen Detektionsfaktoren (s. Tab. 5.1, S. 34) in Atomkonzentrationen nach Gl. 6.1, S. 81, umgerechnet und in Abb. 6.24 dargestellt.

Da Massen $< 3 \text{ D}$ nicht zuverlässig erfaßt werden konnten, wurde „organischer“ Wasserstoff anhand des CH -Clustersignals berücksichtigt (s. Kap. 5.1.1.2.1, S. 36). Weiterhin wurde Mg gemäß Kap. 5.1.2, S. 39, korrigiert und vor der Bestimmung der N -Konzentration der Anteil des CH_2 -Clusters auf der Nominalmasse 14 D subtrahiert (s. Kap. 5.1.1, S. 35). Die ermittelten Konzentrationen sind sowohl lateral über viele Partikel als auch über die Partikelvolumina gemittelte Konzentrationen und entsprechen damit einer Volumenanalyse. Bei der Sammlung von 1993 war die Stufe 5 so gering belegt, daß eine Auswertung der Intensitäten nicht sinnvoll war.

Die Hauptbestandteile aller Proben waren O , C , H_C , N und S . Daneben wurden als Nebenbestandteile die Elemente Ca , K , Na , Mg , Al , Si , Fe und Cl gefunden. Andere Elemente konnten nicht festgestellt werden, d.h. sie sind entweder nicht vorhanden oder liegen in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenzen vor, wie sie in Tab. 5.2, S. 42, angegeben sind.

Das $\text{H}_\text{C}/\text{C}$ -Konzentrationsverhältnis von < 1 zeigt, daß ungesättigte Kohlenstoffverbindungen für alle Korngrößen und Sammelaktionen vorliegen. Als allgemeiner Trend ist zu beobachten, daß mit zunehmender Partikelgröße die C - und die H_C -Konzentration fällt. Den entgegengesetzten Verlauf findet man für alle Heteroelemente. Bei den großen Partikeln ist ein Teil des C und H_C hauptsächlich durch O sowie durch Elemente wie Si , Al , Alkali-, Erdalkalimetalle und Fe ersetzt, die für Bodenstauberrosionen typisch sind.

Von je einer Probe der Partikelfractionen beider Sammelaktionen wurden SNMS-Zeitprofile der Signale C , CH , O , N , Na , Mg , Al , Si , S , Cl und Fe aufgenommen. Die Konzentrationen wurden entsprechend dem in Kap. 5.1.4.3, S. 52, vorgestelltem Verfahren berechnet. Da sie mit dem Signal der Trägerfolie gewichtet wurden, stellen sie die Konzentrationen auf der Trägerfolie dar. Dabei zeigt die Abnahme der Konzentrationssumme die Verkleinerung der Partikel im Laufe der Zerstäubung an. Die Zerstäubungszeit wurde über die interne Tiefenskalierung mit Gl. 5.12, S. 51, in Erosionstiefen umgerechnet. Der eingesetzte G -Faktor betrug $\bar{G}_{\text{korrr}} = 4 \cdot 10^{-10} (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2} \cdot \text{s}$ und die benutzten Atom-

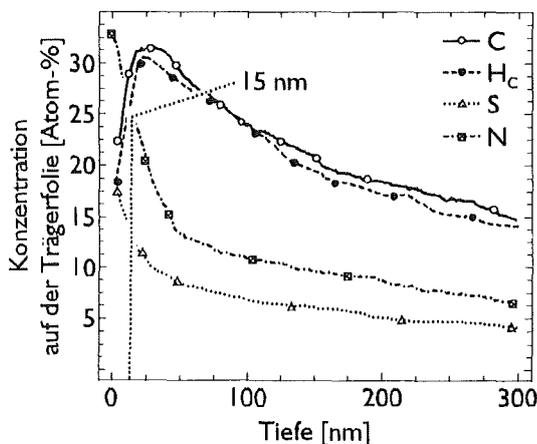


Abb. 6.25: SNMS-Tiefenprofil der Aerosolpartikelfraktion $d_{75}=0.1-0.5 \mu\text{m}$ aus Leopoldshafen vom 23.5.93 (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

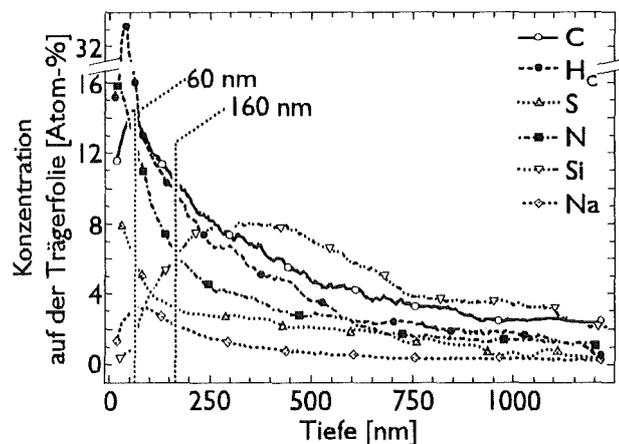


Abb. 6.26: SNMS-Tiefenprofil der Aerosolpartikelfraktion $d_{75}=1.2-3.5 \mu\text{m}$ aus Leopoldshafen vom 23.5.93. Beispielhaft werden in Abb. 12.2, S. VI, die Originaldaten als Zeitprofil angegeben. (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

bzw. Ionenvolumen sind in Tab. 5.6, S. 51, aufgelistet. Es wurden die Intensitäten aller gemessenen Elemente berücksichtigt.

Das in Abb. 6.25 dargestellte Tiefenprofil der Aerosolpartikel aus Leopoldshafen der Größenfraktion $d_{75}=0.1-0.5 \mu\text{m}$ besitzt eine Erosionsrate von durchgehend $1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Mit dieser Erosionsrate ergibt sich eine Partikeldurchmesser von etwa 200 nm , was den rasterelektronenmikroskopischen Auszählungen entspricht [27, 98, 99]. Der Verlauf der Konzentrationen von C, H_C , S und N zeigt deutlich, daß $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in einem Oberflächenbereich von 15 nm Tiefe vorliegt [27], während der Partikelkern vornehmlich Kohlenstoff und „organischen“ Wasserstoff enthält. Das Konzentrationsverhältnis H_C/C besitzt für die kompletten Partikel einen Wert < 1 und deutet auf die Anwesenheit von hauptsächlich ungesättigten Kohlenstoffverbindungen hin. In der Initialphase des Sputterereignisses zeigen organische Verbindungen ein steiles Abfallen der C- und H_C -Signale (s. Abb. 5.10, S. 46). Bei den Aerosolpartikeln ist jedoch ein starker Anstieg der C- und H_C -Konzentrationen zu beobachten. Dies bestätigt, daß nahezu keine Kohlenstoffsubstanzen im unmittelbaren Oberflächenbereich vorkommen.

Bei den Aerosolpartikeln aus Leopoldshafen der Größenfraktion $d_{75}=1.2-3.7 \mu\text{m}$ ergab sich in den obersten 200 nm eine Erosionsrate von $1.5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ und in Partikelkern eine Erosionsrate von $1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Damit ergibt sich eine Partikeldurchmesser von $1 \mu\text{m}$. Jedoch wurde mit REM ein mittlerer Partikeldurchmesser von etwa $2 \mu\text{m}$ ermittelt. Dies würde bedeuten, daß sehr wahrscheinlich poröse Partikel vorliegen, die schneller gesputtert werden als kompaktes Material. Die Elemente S und N sind in der Oberflächenregion von 10 nm angereichert. Darunter befinden sich im Tiefenbereich $10-160 \text{ nm}$ C und H_C als Hauptelemente. Wiederum kompensiert das Ansteigen der C- und H_C -Konzentrationen den Abfall von N und S. In dieser Tiefenregion steigt die Konzentration von Si an und dominiert ab 160 nm Tiefe. Weiterhin werden die abnehmenden C- und H_C -Konzentrationen durch die Zunahme der Si-Konzentration ersetzt. Die Kohlenstoffschicht weist eine doppelte Struktur auf. Bis etwa 60 nm Tiefe besitzt das H_C/C -Konzentrationsverhältnis einen Wert von > 1.5 , während es darunter auf einen Wert unter 1 sinkt. Daher sind die Partikel aus einem Kern von Flugasche [119] und Bodestaub [27], darauf einer 100 nm dicken Kohlenstoffschicht von ungesättigten Kohlenstoffverbindungen und einer 50 nm dicken Schicht gesättigter Kohlenstoffverbindungen, die mit Komponenten anorganischer Salze vermischt sind [27], aufgebaut. In den obersten 10 nm werden neben Kohlenstoffverbindungen auch Anteile von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [27] gefunden.

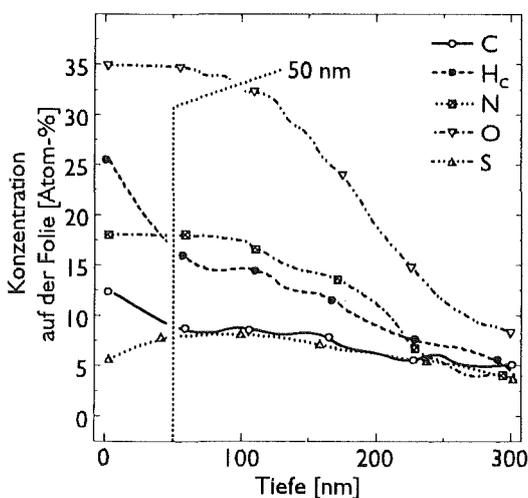


Abb. 6.27: SNMS-Tiefenprofil der Aerosolpartikelfraktion $d_{75}=0.1-0.6 \mu\text{m}$ aus Freistett vom 12.7.94 (Beschuß: Ar^+ , 400 eV , $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

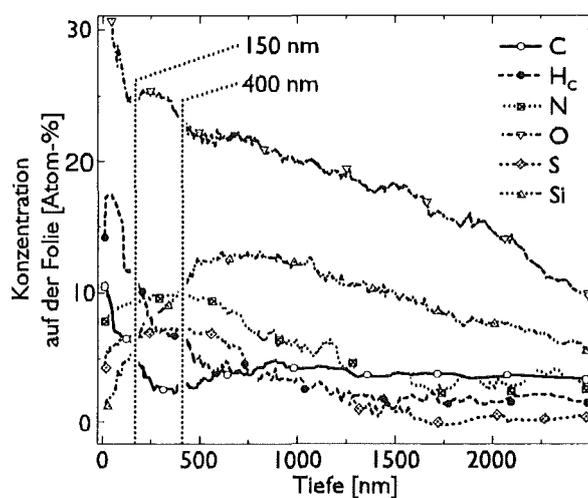


Abb. 6.28: SNMS-Tiefenprofil der Aerosolpartikelfraktion $d_{75}=1.2-3.0 \mu\text{m}$ aus Freistett vom 12.7.94 (Beschuß: Ar^+ , 400 eV , $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Das in Abb. 6.27 dargestellte Tiefenprofil der Aerosolpartikel aus Freistett der Größenfraktion $d_{75}=0.1-0.5 \mu\text{m}$ besitzt eine Erosionsrate von ca. $1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Damit ergeben sich eine Partikelklasse mit einem Durchmesser von 300 nm. Dies kann durch REM-Auszählungen bestätigt werden (s. Abb. 6.23, S. 98). Der Verlauf der Konzentrationen C, H_C , N, O und S zeigt in den ersten 50 nm eine starke Abnahme der C- und H_C -Konzentrationen. Das H_C/C -Konzentrationsverhältnis besitzt einen Wert > 1 . Gleichzeitig werden hohe Konzentrationen von N, O und S nachgewiesen. Bis in die Tiefe des Partikels bilden sie die Hauptkomponenten. In diesem Bereich wird ein Konzentrationsverhältnis N:S:O von etwa 2:1:4 gefunden. Die Partikel bestehen aus einem 250 nm dicken Kern aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und einer 50 nm dicken Schicht mit hohen Anteilen gesättigter Kohlenstoffverbindungen.

Bei den Aerosolpartikeln aus Freistett der Größenfraktion $d_{75}=1.2-3.0 \mu\text{m}$ wird mit einer Erosionsrate von etwa $1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ ein mittlerer Partikeldurchmesser von 2 μm bestimmt, was durch REM-Aufnahmen bestätigt wird (s. Abb. 6.23, S. 98). Die Elemente O, C und H_C sind in der Oberflächenregion von 150 nm Dicke angereichert. In dieser Oberflächenschicht besitzt das H_C/C -Konzentrationsverhältnis einen Wert > 1 . Die Signale von C und H_C nehmen in dieser Schicht stark ab. Darunter in einer Tiefe von 150-400 nm dominieren dann die Konzentrationen von N, O und S. Diese besitzen das Verhältnis von O:N:S=4:2:1. Die Si-Konzentration steigt kontinuierlich über diese Bereiche an und dominiert zusammen mit O ab einer Tiefe von 400 nm. Mit zunehmender Tiefe steigt auch die C-Konzentration wieder leicht an. Das H_C/C -Konzentrationsverhältnis zeigt hier einen Wert < 1 . Daher liegen Partikel vor, die aus einem hauptsächlich Si- und O-haltigen Kern bestehen. Daneben werden auch geringe Menge ungesättigter Kohlenstoffverbindungen gefunden. Darauf befindet sich eine 250 nm dicke $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Schicht. Im Oberflächenbereich von 150 nm Dicke werden $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und hauptsächlich gesättigte Kohlenstoffverbindungen gefunden.

Da eine weitere Analyse beider Aerosolsammelaktionen den Zeitumfang dieser Arbeit bei weitem überstiegen hätte, werden im weiteren nur die Ergebnisse der Sammelaktion aus Leopoldshafen vom 23.5.93 diskutiert. Die vollständige Charakterisierung der Aerosolpartikel aus Freistett muß daher der Gegenstand weiterer Arbeiten sein.

6.3.2 Verbindungscharakterisierung

Zur weiteren detaillierten Verbindungscharakterisierung der organischen Verbindungen wurden nSIMS-Zeitprofile gemessen. Es wurden Zeitverläufe der Signale 12 D, 13 D, 24 D und 36 D aufgenommen und die in Kap. 5.2.2, S. 62, beschriebenen Signalmuster für die Kohlenstoffcharakterisierung untersucht. Da eine Stromdichte von $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ zur Anregung verwendet wurde, ist die Zeit mit dem mittleren Tiefenvorschub von $0.2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ (s. Kap. 5.1.4.4, S. 55) in die Erosionstiefe konvertiert worden. Die Tiefenprofile der Partikelfractionen $d_{75}=0.1-0.5 \mu\text{m}$ und $d_{75}=1.2-3.7 \mu\text{m}$ der Aerosolpartikel werden in Abb. 6.29 als Linien auf Stützpfählern in einer dreidimensionalen Intensitätsmusterdarstellung gezeigt. Die Erosionsrichtung der Partikel wird als Pfeil auf der Linie angegeben. Jeder Stützpfähler stellt bei der Partikelfraction $d_{75}=0.1-0.5 \mu\text{m}$ einen Fortschritt in der erreichten Tiefe von

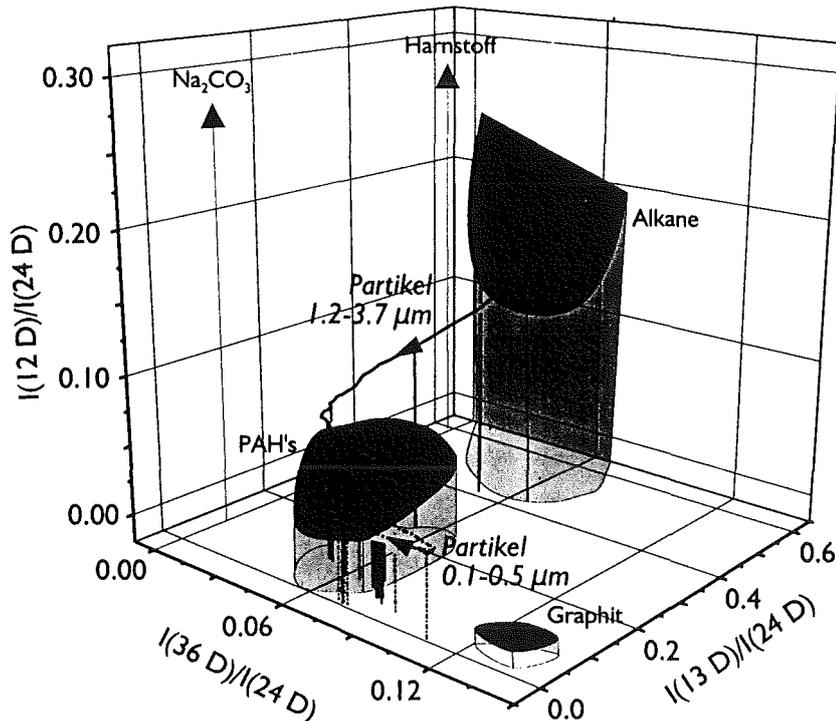


Abb. 6.29: Tiefenaufgelöste Bestimmung der Kohlenstoffchemie in den Aerosolpartikeln anhand der nSIMS-Intensitätenverhältnisse $I(12 D)/I(24 D)$, $I(13 D)/I(24 D)$ und $I(36 D)/I(24 D)$ (Beschluß: Ar^+ , 5 keV, $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

50 nm und bei der Partikelfraktion $d_{75}=1.2-3.7 \mu\text{m}$ einen von 100 nm dar. Weiterhin werden die Intensitätsmusterregionen für verschiedene Substanzklassen (s. Kap. 5.2.2, S. 62) als schattierte Bereiche dargestellt.

Über die ganze Tiefe zeigen die Partikel mit Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ ein niedriges $I(12 D)/I(24 D)$ -Intensitätenverhältnis, so daß Substanzen organischen oder graphitischen Ursprungs vorherrschen müssen. Weiterhin ergibt sich aus dem in den obersten 50 nm steigenden $I(36 D)/I(24 D)$ -Intensitätenverhältnis ein steigender Kondensationsgrad für organische Verbindungen mit der Tiefe. Unterhalb der 15 nm dicken $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Schicht (s. S. 101) liegen bis etwa 75 nm Tiefe große Anteile besonders hochvernetzter, organischer Verbindungen von. Dementsprechend zeigt das niedrige $I(13 D)/I(24 D)$ -Intensitätenverhältnis die Anwesenheit wasserstoffarmer, organischer Substanzen. Der Abfall des $I(36 D)/I(24 D)$ -Intensitätenverhältnis nach 50 nm kann dadurch erklärt, daß mit zunehmender Erosionszeit immer mehr kleine Partikel komplett zerstäubt werden. Daneben liegen auf dieser Impaktorstufe vereinzelt sehr viel größere Partikel mit einem niedrigerem $I(36 D)/I(24 D)$ -Intensitätenverhältnis vor, so daß es zu einem Abfall desselben kommt.

Die Fraktion der Partikel $> 1 \mu\text{m}$ zeigt eine unterschiedliche Kohlenstoffchemie. Wie die SNMS-Untersuchungen bereits gezeigt hatten, besitzen die Partikel eine Oberflächenschicht mit wasserstoffreichen organischen Verbindungen. Nach etwa 100 nm Abtrag ist dementsprechend das $I(13 D)/I(24 D)$ -Intensitätenverhältnis soweit gefallen, daß die vorliegenden organischen Verbindungen einen nur noch geringen Wasserstoffgehalt besitzen. Die Intensitätenverhältnisse $I(36 D)/I(24 D)$ und $I(12 D)/I(24 D)$ zeigen, daß der Kohlenstoff vornehmlich organischen Ursprungs ist. Verglichen mit den Partikeln des Durchmessers $< 1 \mu\text{m}$ muß aufgrund des leicht erhöhten $I(12 D)/I(24 D)$ -Intensitätenverhältnisses jedoch eine geringe Menge anorganischer Kohlenstoff vorhanden sein. SCHURICHT konnte geringe Mengen an Na_2CO_3 identifizieren [27]. Zum Kern hin, ab etwa 200 nm Tiefe, zeigt

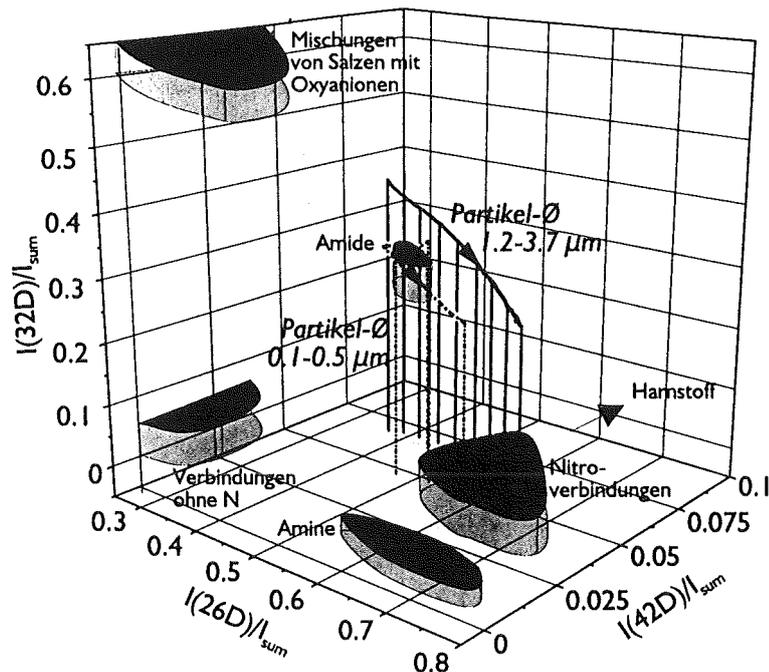


Abb. 6.30: Tiefenaufgelöste Charakterisierung N-organischer Substanzklassen in den Aerosolpartikeln anhand der nSIMS-Intensitätenverhältnisse $I(26 D)/I_{\text{sum}}$, $I(32 D)/I_{\text{sum}}$ und $I(42 D)/I_{\text{sum}}$ mit $I_{\text{sum}} = I(24 D) + I(26 D) + I(32 D) + I(42 D)$ (Beschluß: Ar^+ , 5 keV, $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

die Zunahme des $I(36 D)/I(24 D)$ -Intensitätenverhältnisses eine kontinuierliche Erhöhung des Vernetzungsgrades der organischen Substanzen an.

Weiterhin wurden die Aerosolpartikel auf stickstofforganische Verbindungen anhand der Intensitätsmuster der Signale 24 D, 26 D, 42 D und 32 D untersucht. Die Tiefenprofile der Partikelfractionen $d_{75} = 0.1-0.5 \mu\text{m}$ und $d_{75} = 1.2-3.7 \mu\text{m}$ der Aerosolpartikel werden in Abb. 6.30 ebenfalls als Linien auf Stützpfählern in einer dreidimensionalen Intensitätsmusterdarstellung gezeigt. Die Richtung zunehmender Tiefe der Partikel wird als Pfeil auf der Linie angegeben. Jeder Stützpfähler stellt bei der Partikelfraction $d_{75} = 0.1-0.5 \mu\text{m}$ einen Fortschritt in der Tiefe von 50 nm und bei der Partikelfraction $d_{75} = 1.2-3.7 \mu\text{m}$ einen von 100 nm dar. Weiterhin werden die Intensitätsmusterbereiche für verschiedene Substanzklassen (s. Kap. 5.2.3, S. 65) als schattierte Regionen dargestellt.

In beiden Partikelfractionen werden organische Stickstoffverbindungen nachgewiesen, wie das $I(26 D)/I_{\text{sum}}$ -Intensitätenverhältnis ausweist. Etwas mehr organischer Stickstoff wird im Kern der Partikel gefunden, zu dem hin auch die Emission an O_2^- abnimmt. Das hohe $I(32 D)/I_{\text{sum}}$ -Intensitätenverhältnis zeigt die Anwesenheit von Verbindungen mit Oxyanionen an. In einer Oberflächenschicht wurde z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [27] nachgewiesen. Aber die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Schicht kann nicht die alleinige Ursache für das hohe $I(32 D)/I_{\text{sum}}$ -Intensitätenverhältnis sein, so z.B. tragen für die Partikel $> 1 \mu\text{m}$ auch die Alumosilikate [27] zu dem O_2^- -Signal bei. Der größte Anteil des hohen $I(32 D)/I_{\text{sum}}$ -Intensitätenverhältnis und das hohe $I(42 D)/I_{\text{sum}}$ -Intensitätenverhältnis wird wahrscheinlich durch Amide verursacht, die sowohl durch Verbrennungsprozesse gebildet werden [92] oder auch von biogenen Anteilen herrühren können.

6.3.3 Einzelpartikelanalyse

Zur weiteren Charakterisierung des organischen Anteils der Aerosolpartikel aus Leopoldshafen wurden mit Hilfe einer sehr fein fokussierbaren Ionenquelle (Strahldurchmesser ca. 300 nm) und

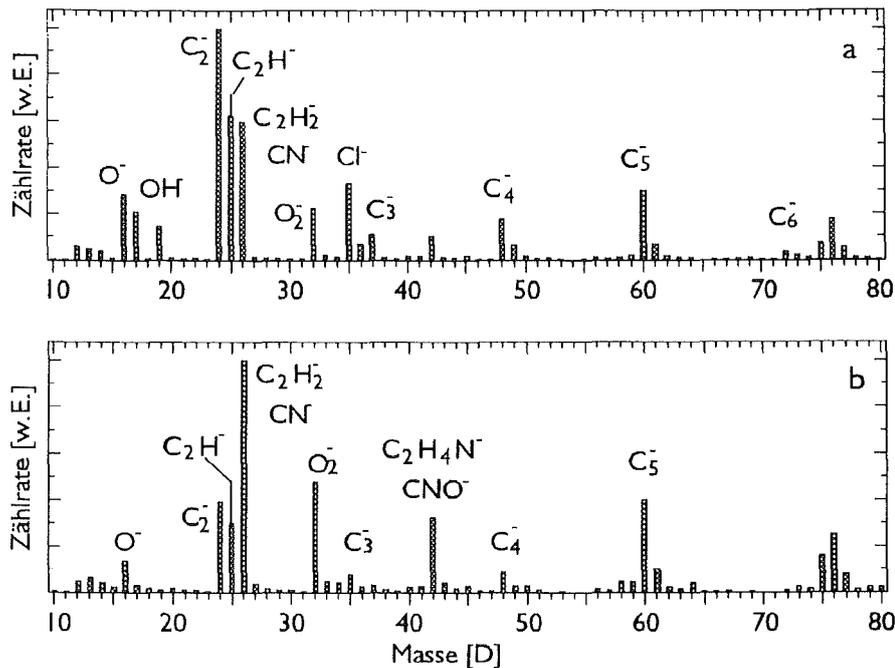


Abb. 6.31: *n*SIMS-Histogramme von zwei einzelnen Außenluftpartikeln, a) Partikel aus organischen Substanzen ohne N (Partikel-Ø: 0.53 µm), b) Partikel aus organischen N-Verbindungen (Partikel-Ø: 1.46 µm) (Beschluß: Ga⁺, 30 keV, 10 A·cm⁻²).

einem sehr empfindlichen Flugzeitmassenspektrometer (s. Kap. 4.3, S. 29) jeweils 100–200 einzelne Partikel der Größenklasse $d_{75}=0.2-0.7$ µm, $d_{75}=0.5-1.2$ µm und $d_{75}=1.4-3.7$ µm der Aerosolpartikel vom 23.5.93 aus Leopoldshafen untersucht. Die Messungen wurden mit freundlicher Unterstützung des Physikalischen Instituts der Westfälischen-Wilhelms-Universität Münster durchgeführt. Eine Einzelpartikelanalyse der Aerosolpartikel sollte eine Untersuchung gemeinsamer Elemente und Verbindungen im einzelnen Partikel und deren Anteil am Gesamtinventar möglich machen.

Die laterale Auflösung der Anordnung von ca. 300 nm ließ keine Einzelpartikelanalyse von Stufe 1 ($d_{75} = 0,1-0,5$ µm) zu. Vor der eigentlichen Analyse wurden die untersuchten Proben ca. 20 nm tief zerstäubt [99], so daß die (NH₄)₂SO₄-Deckschicht weitgehend abgetragen sein sollte. Die Analyse einer Probe umfaßte dann einen Tiefenbereich von ebenfalls ca. 10 nm [99].

In Abb. 6.32 sind einige *n*SIMS-Elementverteilungsbilder (30×30 µm) der Aerosolpartikel von Stufe 3 ($d_{75} = 0,5-1,2$ µm) dargestellt. Das Elementbild der Trägerfolie In gibt die Position und Größe aller Partikel auf dem Träger wieder. Für jedes abgebildete Partikel wurden aus den Elementverteilungsbildern *p*SIMS- bzw. *n*SIMS-Partikelspektren berechnet. Da die Spektren nur von jeweils einem

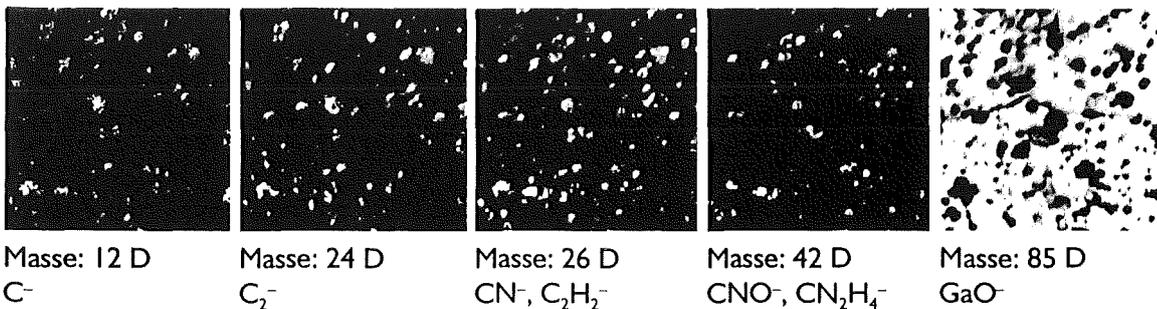


Abb. 6.32: *n*SIMS-Elementverteilungsbilder einer Probe mit Aerosolpartikeln aus Leopoldshafen vom 23.5.95, Stufe 3 ($d_{75} = 0,5-1,2$ µm). Jedes Bild umfaßt einen Bereich von 30×30 µm. (Beschluß: Ga⁺, 30 keV, 10 µA·cm⁻²)

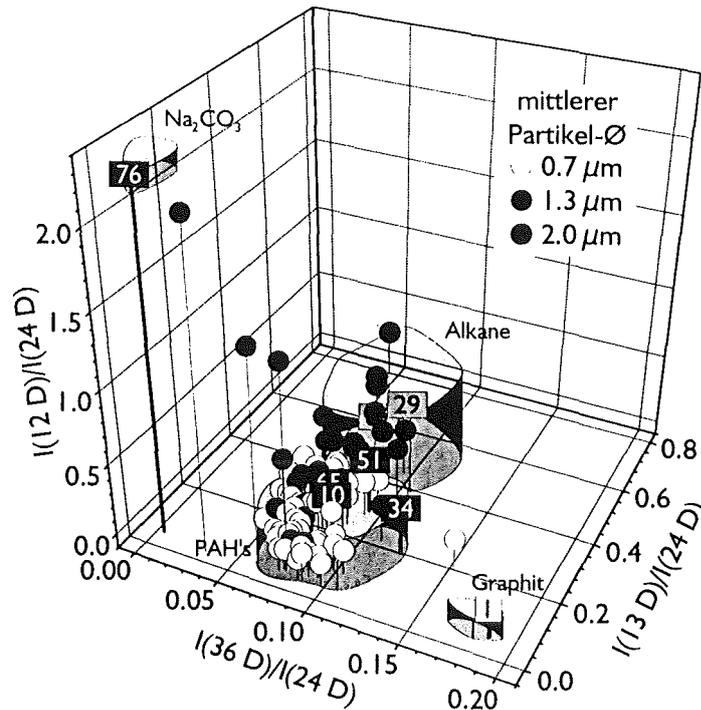


Abb. 6.33: Bestimmung der Kohlenstoffchemie einzelner Aerosolpartikel der Fraktion $d_{75}=0.5-1.2 \mu\text{m}$ anhand der $n\text{SIMS}$ -Intensitätenverhältnisse $I(12 \text{ D})/I(24 \text{ D})$, $I(13 \text{ D})/I(24 \text{ D})$ und $I(36 \text{ D})/I(24 \text{ D})$ (Beschluß: Ga^+ , 30 keV, $10 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Partikel stammen, sind sie relativ linienarm und leicht interpretierbar. So zeigen intensive Signale $I(24 \text{ D})$, $I(26 \text{ D})$, $I(36 \text{ D})$ und $I(42 \text{ D})$ die Anwesenheit von Partikeln mit organischen Substanzen ohne bzw. mit N (s. Abb. 6.31a bzw. b).

Da pro Messung Spektren von 100–200 Partikel auszuwerten sind, kann nur unter Einsatz von statistischen Methoden, wie hierarchisches Ordnen, Hauptkomponentenanalyse und Korrelationsanalyse, eine detaillierte Auswertung dieser Datenmengen gelingen. Um den zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht zu überschreiten, werden exemplarisch nur einige deutliche Trends aus den $n\text{SIMS}$ -Spektren abgeleitet. Die im weiteren verwendeten Prozentangaben beziehen sich jeweils auf die gesamte, gemessene Teilchenzahl.

Eine Identifikation organischer Partikel ist anhand des C_2^- -Clusters möglich (s. Kap. 5.2.6, S. 73). Daher wurde definiert, daß organische Verbindungen nur dann den Hauptbestandteil des Partikel ausmachen, wenn die C_2^- -Intensität eines individuellen Partikels 30% eines Referenzpartikels mit maximaler C_2^- -Intensität übersteigt. Vom Referenzpartikel wird aus der Abwesenheit atypischer Signale für Organik angenommen, daß es ausschließlich aus organischem Material besteht (s. Abb. 6.31a).

Die Kohlenstoffcharakterisierung wurde anhand der $n\text{SIMS}$ -Spektren der Einzelpartikel mit den Signalen 12 D, 13 D, 24 D und 36 D durchgeführt und die in Kap. 5.2.6, S. 73, beschriebenen Signalmuster untersucht. Jeder Punkt in Abb. 6.33 repräsentiert in der dreidimensionalen Darstellung das Signalmuster eines Partikels der Größenfraktion $d_{75}=0.5-1.2 \mu\text{m}$. Die numerierten Rechtecke stellen die Signalmuster von Reinsubstanzen dar. Die Substanzen können mit der Nummer in Tab. 9.1, S. II, identifiziert werden. Zusätzlich sind als schattierte Bereiche die Signalmuster von Reinsubstanzen gezeigt, wie sie mit 5 keV Ar^+ -Ionenanregung gemessen wurden (s. Kap. 5.2.2, S. 62).

Die Partikel mit hauptsächlich organischen Substanzen lassen sich in drei Gruppen unterteilen. Die kleinsten Partikel mit einem mittleren Durchmesser von $0.7 \mu\text{m}$ besitzen den niedrigsten Wert für

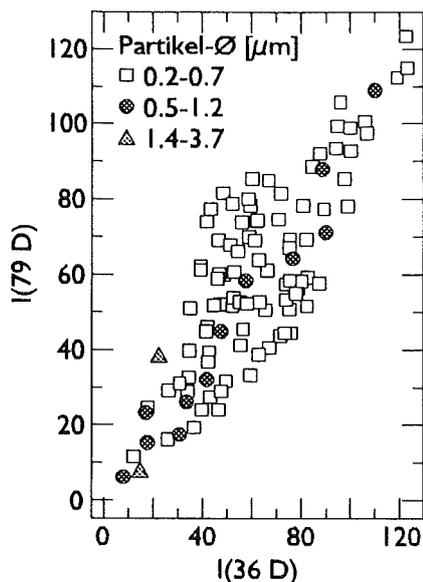


Abb. 6.34: Korrelation von I(36 D) und I(79 D) für die Aerosolpartikel

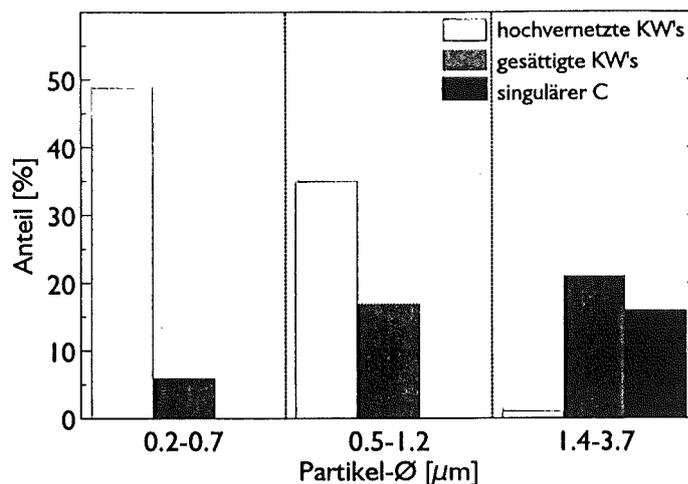


Abb. 6.35: Prozentuale Einteilung der Aerosolpartikel nach Substanzklassen anhand der Kohlenstoffklassifizierung

das I(13 D)/I(24 D)-Intensitätenverhältnis und enthalten vornehmlich höherkondensierte, organische Substanzen. Die Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 1.3 µm zeigen ein höheres I(13 D)/I(24 D)-Intensitätenverhältnis und weisen damit auch deutliche Anteile von gesättigten Kohlenstoffverbindungen auf. In der Partikelfraktion mit 2 µm mittlerem Durchmesser konnten nur drei Partikel gefunden werden, die dem Auswahlkriterium für organische Verbindungen genügen. Trotzdem weisen diese Partikel so hohe Werte für das I(12 D)/I(24 D)-Intensitätenverhältnis, daß sie hohe Anteile Carbonat zu enthalten scheinen.

Zur Bestimmung zusammen auftretender chemischer Spezies, wie sie Partikel einer Quelle charakterisieren, wurden Korrelationsanalysen durchgeführt. Wie Abb. 6.34 zeigt, tritt bei allen organischen Partikeln der Fraktion 0.2-0.7 µm in denen Br⁻ (d.h. I(79 D)) nachgewiesen wird, eine Korrelation zu I(36 D) auf, d.h. zu C₃⁻; dies signalisiert hochvernetzte organische Substanzen bis hin zu Graphit. Für die Fraktionen mit größeren Partikeldurchmessern werden nur noch wenige Partikel mit Br⁻ und C₃⁻ gefunden. Diese Partikel haben sämtlich einen Durchmesser < 1 µm. SCHURICHT konnte bereits bei den gleichen Partikeln eine Korrelation der Signale von Br⁺ mit Pb⁺ finden [27]. Sehr wahrscheinlich sind diese Partikel somit Auotabgas-aerosole, bei denen während des Verbrennungsprozesses im Ottomotor sowohl Blei als auch Brom in den sich bildenden Ruß eingelagert wurde, das von den Zusätzen im Treibstoff stammt [102].

Klassifiziert man für jede Impaktorstufe die Partikel mit hauptsächlich organischen Komponenten anhand ihrer Kohlenstoffchemie (s. Tab. 6.2), zählt die Partikel, die zu einer Substanzklasse zugeordnet werden können, so erhält man bezogen auf die Gesamtzahl der Partikel pro Impaktorstufe die in Abb. 6.35 dargestellte prozentuale Verteilung. Insgesamt werden mit zunehmender Partikelgröße

Verbindungs-kategorie	I(12 D)/I(24 D)	I(13 D)/I(24 D)	I(36 D)/I(24 D)
Hochvernetzte KW's	<0.8	<0.35	>0.05
gesättigte KW's	<0.8	>0.35	>0.05
singulärer C	>0.8	—	<0.07

Tab. 6.2: Kriterien für die Klassifizierung einzelner Aerosolpartikel anhand der Kohlenstoffchemie

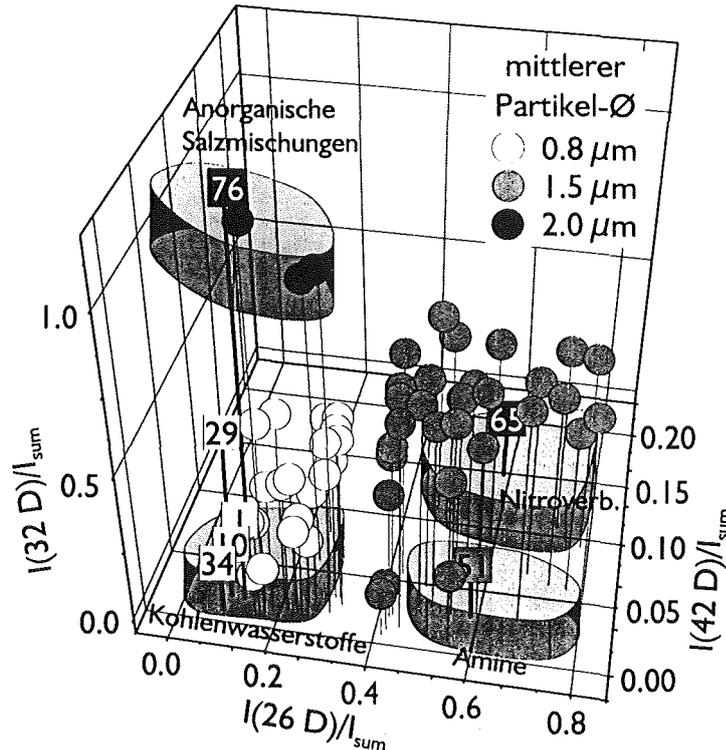


Abb. 6.36: Charakterisierung einzelner Aerosolpartikel der Fraktion $d_{75}=0.5-1.2 \mu\text{m}$ nach N-organischen Substanzklassen anhand der *n*SIMS-Intensitätenverhältnisse $I(26 D)/I_{\text{sum}}$, $I(42 D)/I_{\text{sum}}$ und $I(32 D)/I_{\text{sum}}$ ($I_{\text{sum}} = I(24 D) + I(26 D) + I(42 D) + I(32 D)$ (Beschuß: Ga^+ , 30 keV, $10 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

weniger organische Substanzen gefunden, d.h. 55 % bei der kleinsten und nur noch 38 % bei der größte Partikelfraktion. Der gleiche, fallende Trend, jedoch wesentlich ausgeprägter tritt für Partikel mit hochkondensierten Kohlenstoffverbindungen auf. Der entgegengesetzt Verlauf, ein Ansteigen auf mehr als 20 % des Partikelanteils wird für Partikel mit gesättigten, organischen Verbindungen beobachtet. Partikel mit einem zusätzlichen Anteil an singulären Kohlenstoffverbindungen werden nur in der größten Partikelfraktion nachgewiesen.

Organische Stickstoffverbindungen können anhand der Signalmuster der Intensitäten $I(24 D)$, $I(26 D)$, $I(42 D)$ und $I(32 D)$ der *n*SIMS-Spektren der Einzelpartikel charakterisiert werden (s. Kap. 5.2.6, S. 73). Jeder Punkt in Abb. 6.36 repräsentiert in der dreidimensionalen Darstellung ein Signalmuster eines Partikel der Größenfraktion $d_{75}=0.5-1.2 \mu\text{m}$. Die nummerierten Rechtecke stellen die Signalmuster der Reinsubstanzmessungen dar. Die Substanzen können mit der Nummer in Tab. 9.1, S. II, identifiziert werden. Zusätzlich wurden als schattierte Bereiche die Signalmusterregionen für verschiedene Substanzklassen eingetragen, die mit 5 keV Ar^+ -Ionenbeschuß angeregt wurden (s. Kap. 5.2.3, S. 65).

Die Partikel der Fraktion $0.5-1.2 \mu\text{m}$ lassen sich wiederum in drei Gruppen unterteilen. Die Partikel mit einem Wert <0.3 für das $I(26 D)/I_{\text{sum}}$ -Intensitätenverhältnis bestehen hauptsächlich aus organischen Substanzen ohne N und besitzen im Mittel einen Durchmesser von $0.8 \mu\text{m}$. Die Partikel mit einem $I(26 D)/I_{\text{sum}}$ -Intensitätenverhältnis >0.3 haben einen mittleren Durchmesser von $1.3 \mu\text{m}$. In dieser Partikelgruppe werden organische Stickstoffverbindungen nachgewiesen. Jedoch zeigen diese beiden Gruppen im Mittel relative höhere Werte für das $I(32 D)/I_{\text{sum}}$ -Intensitätenverhältnis gegenüber den Reinsubstanzen. Daher müssen in diesen Partikel weitere Substanzen, z.B. Amide, Oxide oder Salze mit Oxyanionen vorhanden sein, um das hohe $I(32 D)/I_{\text{sum}}$ -Intensitätenverhältnis zu erklären. Es werden drei Partikel mit $I(32 D)/I_{\text{sum}} > 1$ gefunden, die einen mittleren Durchmesser von $2 \mu\text{m}$

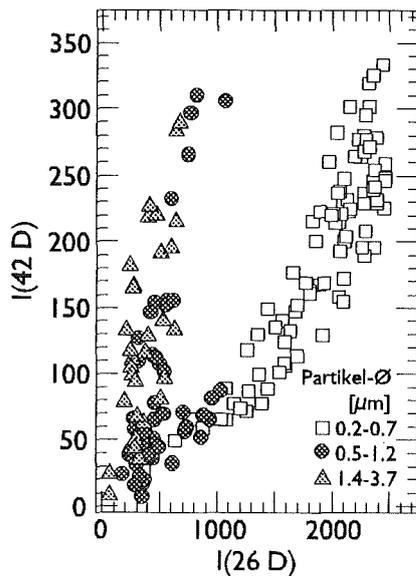


Abb. 6.37: Korrelation von I(26 D) und I(42 D) für die Aerosolpartikel

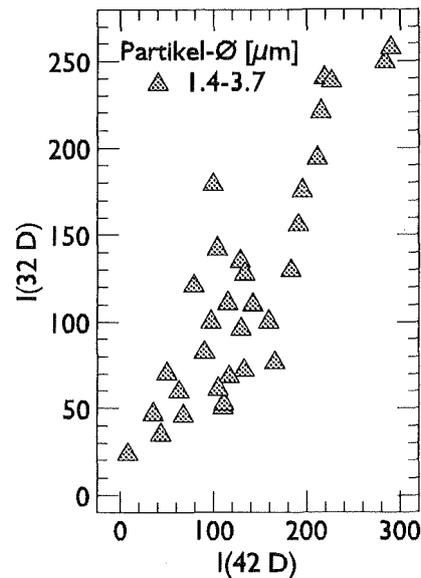


Abb. 6.38: Korrelation von I(42 D) und I(32 D) für die Aerosolpartikel der Partikelfraktion > 1.4 µm

besitzen. Diese Partikel enthalten einen hohen Gehalt von anorganischen Verbindungen mit Oxyanionen. Auf diesen Partikeln müssen jedoch auch andere organische Substanzen als Hauptkomponente vorhanden sein, da sie bei der Auswahl der hauptsächlich organischen Partikel eine genügend hohe Intensität I(24 D) aufwiesen. Genau diese drei Partikel konnten bei der Kohlenstoffgerüstcharakterisierung als hauptsächlich singuläre Kohlenstoffverbindungen bestimmt werden. Es bestätigt sich die Annahme, daß diese Partikel einen hohen Gehalt an Carbonat aufweisen.

Auch für stickstoffhaltige Partikel lassen sich wiederum typische Signalkorrelationen feststellen. So zeigen sich in Abb. 6.37 zwei Korrelationen für I(26 D) das I(42 D). Der flache Ast wird durch die Partikelfraktion 0.2-0.7 µm und die Partikel < 1 µm der Fraktion 0.5-1.2 µm gebildet. Es wird hier eine im Vergleich zu I(26 D) kleine Intensität auf der Nominalmasse 42 D nachgewiesen. Diese Partikel zeigen Signalmuster, die denen von Aminen entsprechen (s. Kap. 5.2.3, S. 65). Es kann angenommen werden, daß die Intensitäten für I(42 D) wahrscheinlich vom Nachweis der Spezies $C_2H_4N^+$ verursacht wird. Der steilere Ast wird von den Partikeln > 1 µm gebildet. Es zeigt sich in Abb. 6.38, daß das I(42 D)-Signal der großen Partikel mit dem I(32 D)-Signal in einem etwa linearen Zusammenhang steht. Die Signalmuster dieser Partikel sind typisch für Amide (s. Kap. 5.2.3, S. 65). Hier ist es wahrscheinlich, daß I(42 D) durch Nachweis der Spezies CNO^- verursacht wird. Bei Verbrennung in Anwesenheit von N_2 ist es möglich, daß Stickstoff in verschiedenen chemischen Funktionen in oder an das Molekülgerüst des Rußes integriert wird.

Klassifiziert man für jede Impaktorstufe die Partikel mit hauptsächlich organischen Komponenten anhand der Intensitätenverhältnisse für die Charakterisierung stickstofforganischer Verbindungen

Verbindungsclass	$I(26 D)/I_{sum}$	$I(32 D)/I_{sum}$	$I(42 D)/I_{sum}$
KW's	<0.35	<0.8	<0.1
org. N-Verbindungen	>0.35	<0.8	—
Salzmischungen	<0.35	>0.8	<0.1

Tab. 6.3: Kriterien für die Klassifizierung einzelner Aerosolpartikel anhand der Intensitätenverhältnisse für die Charakterisierung stickstofforganischer Verbindungen

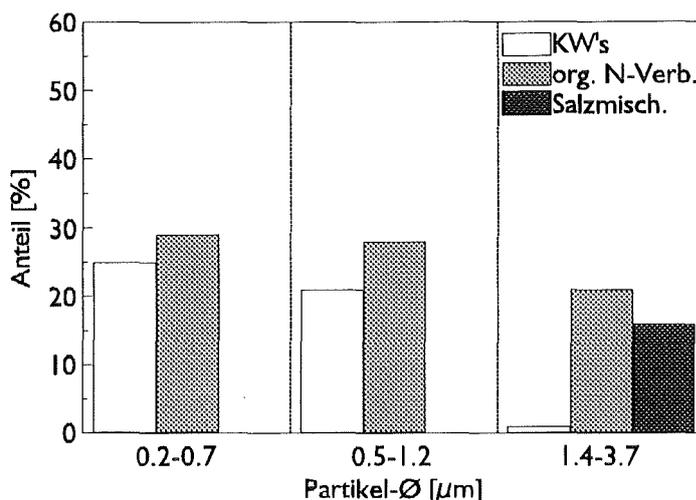


Abb. 6.39: Prozentuale Verteilung einzelner Außenluftaerosolpartikel nach Substanzklassen der N-Klassifizierung

(s. Tab. 6.3), zählt die Partikel, die zu einer Substanzklasse zugeordnet werden können, so erhält man bezogen auf die Gesamtzahl der Partikel pro Impaktorstufe, die in Abb. 6.39 dargestellte prozentuale Verteilung. Organische Verbindungen ohne N werden in 25% der Partikel der Impaktorstufe 0.2-0.7 µm, in 21% der Partikel der Impaktorstufe 0.5-1.2 µm und nur in 1% der Partikel >1.2 µm gefunden. Stickstoffhaltige Verbindungen werden auf Partikeln aller Impaktorstufen zu über 20% gefunden.

6.3.4 Diskussion

Die Volumenanalyse der 4 Korngrößenklassen zwischen 0.1 und 3.7 µm der Außenluftaerosolpartikel aus Leopoldshafen ergab als Hauptbestandteile C, H_C, N, S und O. Es wurde für alle Partikelfraktionen eine Schichtstruktur festgestellt. Danach können die gesammelten Außenluftaerosolpartikel in zwei unterschiedliche Fraktionen unterschieden werden, die im Mittel folgendermaßen aufgebaut sind:

Partikel mit $d < 1 \mu\text{m}$:

Die Partikel bestehen aus einem Kern und einer 15 nm dicken Schicht. Der Anteil von zusammen 40 % an Kohlenstoff und „organischem“ Wasserstoff in der Elementanalyse, die typischen Clustersignale organischer Verbindungen im *n*SIMS-Spektrum, die Verläufe dieser Signale im *n*SIMS-Tiefenprofil und der Verlauf des H_C- und C-Signals im SNMS-Tiefenprofil charakterisieren einen Partikelkern, der vollständig aus Kohlenstoff organischen Ursprungs aufgebaut ist. Bereits aus den SNMS Untersuchungen kann entnommen werden, daß es sich um ungesättigte organische Substanzen handelt. Anhand der tiefenaufgelösten Signalmusteranalyse mit *n*SIMS-Tiefenprofilen liegen höher kondensierte Kohlenstoffverbindungen zugrunde. Weiterhin wird die Anwesenheit stickstofforganischer Substanzen nachgewiesen. Anhand der Einzelpartikelanalyse wird der Stickstoffanteil zu einer Mischung aus Aminen bzw. N-Heterozyklen und Amiden bestimmt.

Die ebenfalls als Hauptbestandteile gefundenen N, S und O waren Gegenstand anderer Untersuchungen [27, 98] und wurden mittels entsprechender Clusterionen in *p*SIMS als (NH₄)₂SO₄ identifiziert. Aus dem SNMS-Tiefenprofil ging hervor, daß (NH₄)₂SO₄ als deckende, 15 nm starke Schicht die

Kohlenstoffpartikel umschließt, während in dieser Schicht nur geringe Anteile hochvernetzter, organischer Verbindungen gefunden werden.

Eine Quelle für hochvernetzte, organische Verbindungen in der Atmosphäre sind Verbrennungsprozesse fossiler Brennstoffe, wie z.B. in Kraftfahrzeugmotoren [12]. Wie in anderen Untersuchungen auch gefunden wurde, haben diese Rußpartikel in der Regel Korndurchmesser $< 0,5 \mu\text{m}$, wenn sie nicht konglomeriert sind [13]. Durch Einzelpartikelanalyse konnte gezeigt werden, daß Partikel mit Blei- [27, 99] und Bromspuren in Kombination mit hochkondensierten, organischen Verbindungen vorkommen. Autoabgase von verbleitem Kraftstoff aus Ottomotoren enthalten Pb- und Br-Verbindungen [100, 101, 102]. Ebenfalls als Abgase von Kraftfahrzeugen sind NH_3 , SO_2 und H_2O bekannt [100, 101, 102]. Aus diesen drei Komponenten entsteht vermutlich schon im Abgas $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und zwar bevorzugt auf schon vorhandenen Kondensationskeimen, den Rußpartikeln. Ein Niederschlag von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in emissionsferner Atmosphäre sollte zu gleichen Schichten auf allen Partikeln führen, was aber nicht gefunden wurde.

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

Auch bei den größeren Partikel wurde ein heterogener Tiefenaufbau gefunden. Die Partikel bestehen dabei aus einem Kern und einem System aus drei Schichten.

Die Partikelkerne sind hauptsächlich aus Aluminium- und Silizium-Sauerstoffverbindungen aufgebaut. Hier handelt es sich, wie andere Untersuchungen zeigten, vornehmlich um Bodenstäube und Flugaschen [27, 98, 99, 119]. Zusätzlich werden noch geringe Mengen hochvernetzter organischer Verbindungen nachgewiesen.

Das SNMS-Tiefenprofil zeigte, daß die Partikelkerne von einem Dreischichtsystem umhüllt werden. Es werden auf den Partikelkernen im SNMS- und *n*SIMS-Tiefenprofil zwei organische Schichten von 100 nm und darauf 50 nm Dicke gefunden. Die Kohlenstoffverbindungen der inneren Schicht haben eine ungesättigte, hochkondensierte Natur, während die zweite daraufliegende organische Lage gesättigte, organische Verbindungen aufweist. Andere Untersuchungen ergaben auch eine Anreicherung von Na und Mg im Bereich der gesättigten, organischen Verbindungen. Na konnte anhand der Molekülcluster in *p*SIMS zu Na_2CO_3 und hauptsächlich NaNO_3 [27, 98] identifiziert werden. Mit Hilfe der Einzelpartikelanalyse konnten übereinstimmend auch drei Carbonatpartikel identifiziert werden. Zusätzlich wurden organische Stickstoffverbindungen gefunden, die mit der Einzelpartikelanalyse als Amide eingestuft werden.

Im Oberflächenbereich liegt eine ca. 10 nm starke Schicht vor, die aus Anteilen gesättigter organischer Verbindungen und N, O und etwas S aufgebaut ist, was in anderen Untersuchungen zu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [27, 98] identifiziert werden konnte.

Eine Erklärung für diese Schichtstruktur wäre, daß durch Kondensation bzw. Reaktion während des Tages sich hochvernetzte, organische Substanzen auf Bodenstäuben und Flugaschen abgesetzt haben. Während der Nacht können sich durch die Temperaturabnahme darauf als zweite Schicht leichterflüchtige, organische Verbindungen, wie Terpene und Paraffine, auf den Partikeln abgeschieden haben. Als größte Quelle für die Emission organischer Verbindungen werden in der Literatur natürliche Emissionen von Wäldern benannt [12]. Zur gleichen Zeit wären ebenfalls anorganische Salze im Zuge der Wasserkondensation in diese Schicht ein- bzw. abgelagert worden [27].

Die gefundene Schichtung der Aerosolpartikel zeigt, daß auf der Oberfläche hauptsächlich anorganische Salze vorliegen. Dies hat zwei Konsequenzen. Zum einen liegt eine hydrophile Partikeloberflä-

anderen unterliegen die organischen Verbindungen, da sie sich im Innern der Partikel befinden keinen reaktiven Umsetzungen in der Atmosphäre.

Die Analyse der Aerosolpartikel aus Freistett zeigte unterschiedliche Ergebnisse. Wiederum werden C, H_C, N, S und O als Hauptkomponenten nachgewiesen. Jedoch werden C und H_C in wesentlich geringeren Konzentrationen gefunden. Die für alle Partikel gefundene Schichtstruktur zeigt auch unterschiedliche Ergebnisse. Die Partikel < 1 µm bestehen wahrscheinlich aus einem Ammoniumsulfatkern, auf dem sich eine nicht deckende etwa 50 nm dicke mit „organischem“ Wasserstoff gesättigte Kohlenstoffschicht befindet. Bei den Partikeln > 1 µm werden Partikel mit einem Kern aus silikatischem Material nachgewiesen, auf dem sich eine 250 nm dicke Schicht wahrscheinlich aus Ammoniumsulfat befindet. Darauf wird noch eine zweite 150 nm dicke Oberflächenschicht aus hauptsächlich mit „organischem“ Wasserstoff gesättigten Kohlenstoffverbindungen gefunden.

Die Schichtstrukturen von gesättigtem, organischem Material auf anorganischen Partikelkernen läßt sich durch Kondensation mittelflüchtiger organischer Substanzen wie z.B. Terpene und Paraffine auf den Partikelkernen während der Abkühlung in der Nacht erklären.

Da für alle Partikel des Außenluftaerosols aus Freistett organische Substanzen an der Oberfläche gefunden werden, weist dieses komplett andere Eigenschaften auf als die Aerosolpartikel aus Leopoldshafen. Durch die Hydrophobisierung der Oberfläche können die Partikeln nur erschwert ausgewaschen werden und die organischen Substanzen unterliegen reaktiven Umsetzungen. Trotz des geringen Gesamtstaubgehalts (nur etwa ein Viertel der Luftbelastung von Leopoldshafen) verstärkt sich dadurch die Wirkung auf die Umwelt.

6.4 Bestimmung von Aminoalkoholen in Betonproben

Stahlbeton wird bei der Herstellung zum Schutz vor Umwelteinflüssen mit Additiven versehen. Diese Zusätze sollen die Stahlarmierung vor Korrosion schützen. Um diesen Schutz auch bei bereits gebauten Häusern und Brücken aufzubauen, muß Beton nachträglich mit diesen Schutzmitteln beschickt werden. Damit auch in diesen Fällen ein zuverlässiger Schutz gewährleistet werden kann, ist es notwendig zu wissen, in welcher Art die Diffusion der Zusätze durch den Beton stattfindet. Als Schutzmittel werden technische Produkte mit der Hauptkomponente Ethanolamin verwendet. Hier handelt es sich um N,N-Dimethylethanolamin (DMEA). Ziel dieser Untersuchungen war es, DMEA in Betonproben nachzuweisen. Dabei sollte die Konzentration von DMEA in Betonblöcken nach verschiedenen Standzeiten und an verschiedenen Tiefen bestimmt werden. Daraus sollten erste Abschätzungen für das Diffusionsverhalten von DMEA in Beton gewonnen werden.

Von der Firma Sika AG, Zürich, wurden zwei Chargen von Betonproben hergestellt. In jedem Fall handelte es sich um 18 cm³ große Betonblöcke (s. Abb. 6.40). Zur Eichung wurden fünf Betonblöcke hergestellt, von denen vier vor dem Guß mit 7 mg, 14 mg, 28 mg und 56 mg DMEA versehen wurden. Für die Diffusionsstudien wurden fünf Betonblöcke zuerst gegossen und dann jeweils 56 mg DMEA auf die Oberfläche gegeben. Die Standzeit dauerte jeweils 3, 7, 14, 19 und 28 Tage. Die Betonblöcke wurden bei 50% relativer Feuchte gelagert.

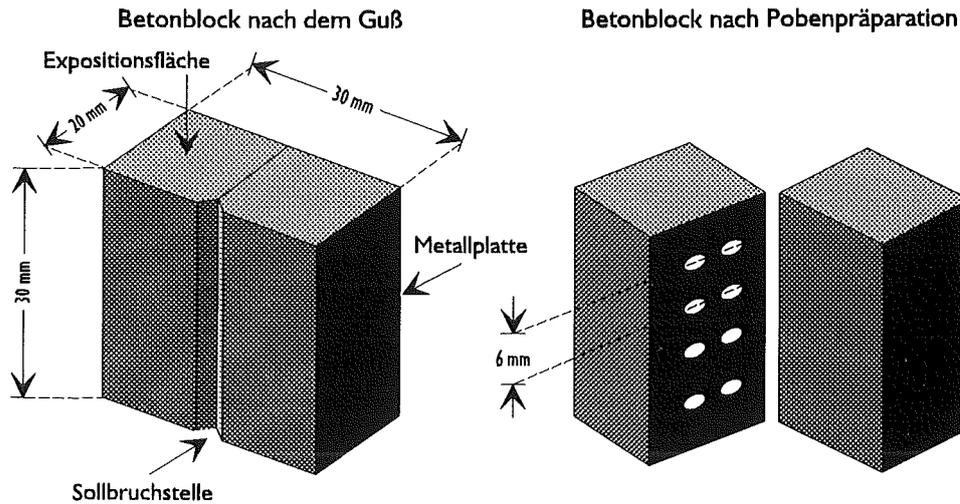


Abb. 6.40: Beschaffenheit der Betonblöcke und Probenvorbereitung

Zur Präparation wurden alle Betonblöcke an der Sollbruchstelle senkrecht zur Expositionsfläche in zwei Hälften gebrochen. Auf der Bruchseite wurden im Abstand 6, 12, 18 und 24 mm von der Aufgabefläche ausgehend mit einem Bohrer jeweils zwei nebeneinanderliegende Löcher gebohrt (s. Abb. 6.40). Der Bohrstaub wurde gesammelt, mit einem Mörser homogenisiert und unter Luftabschluß gelagert. Bei den Eichproben wurde der Bohrstaub aus allen Bohrlöchern vermischt, um die DMEA-Konzentration homogen zu erfassen.

Die Analysen wurden mit SNMS durchgeführt. Hierzu wurden jeweils nach einer Vorsputterzeit von 500 s von jeder Probe zwei SNMS-Spektren über 2500 s aufgenommen. Die Intensitäten wurden nach Untergrundabzug mit Gl. 6.1, S. 81, mit relativen Detektionsfaktoren in Atomkonzentrationen umgerechnet und das Konzentrationsverhältnis $c(N)/c(Si)$ ausgewertet. Stickstoff wird als Indikator des variablen DMEA-Anteils und Si als konstant bleibende Betonanteil betrachtet.

Abb. 6.41 zeigt die Eichgerade für die Quantifizierung von DMEA in Beton. Zwischen dem SNMS-Konzentrationsverhältnis $c(N)/C(Si)$ und der DMEA-Konzentration im Betonblock besteht ein guter linearer Zusammenhang. Die mittlere Abweichung des SNMS-Konzentrationsverhältnisses von der Eichgeraden beträgt $\pm 9\%$. Es fällt auf, daß die Eichgerade nicht durch den Ursprung verläuft. Zur

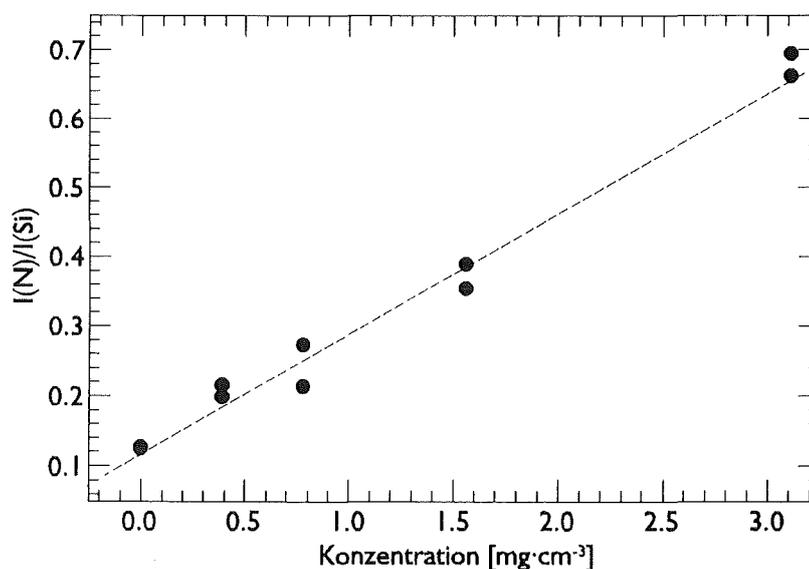


Abb. 6.41: Eichung des SNMS-Konzentrationsverhältnisses $c(N)/c(Si)$ anhand der bekannten DMEA-Konzentration (Beschluß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

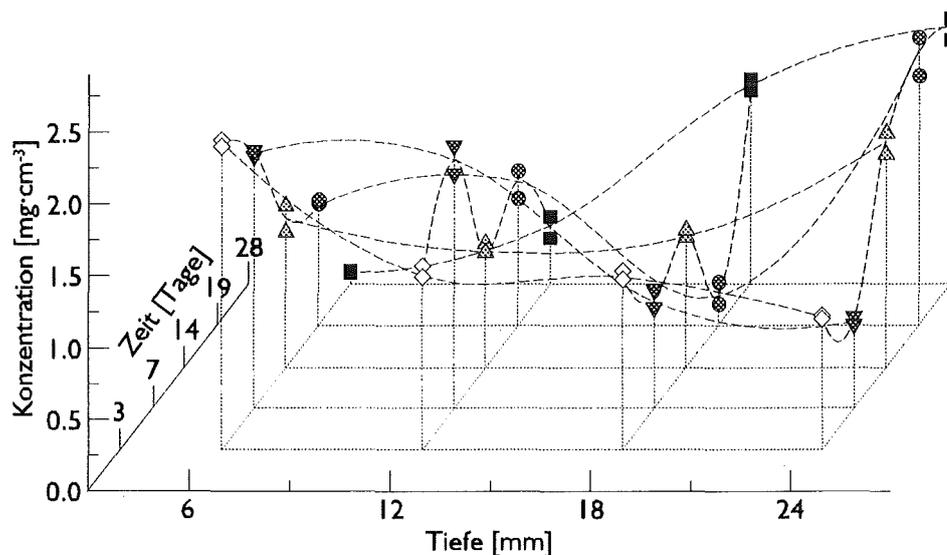


Abb. 6.42: SNMS-Konzentrationsprofil durch einen Betonblock (Beschluß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Klärung wurde staubförmiger Abrieb bei der nicht mit DMEA behandelten Betonprobe erzeugt, zum einen durch Bohren und zum anderen durch Aneinanderreiben der beiden Probenbruchstücke. Beim durch Reiben erzeugten Betonstaub konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden. Daher muß dieser Stickstoffgehalt durch Bohrerabrieb von stickstoffgehärteten Bohrern verursacht worden sein.

Nach der Eichung der DMEA-Konzentration wurden jeweils zwei SNMS-Spektren über 2500 s nach einer Vorsputterzeit von 500 s von jedem Bohrpunkt der 5 Diffusionsproben aufgenommen. Das Ergebnis der Untersuchung ist in Abb. 6.42 als ein Konzentrationsprofil für einen Betonblock dargestellt. Die Schnitte parallel zur Papierebene stellen die Konzentrationen zur gleichen Standzeit in verschiedenen Tiefen des Betonblocks dar. Die Schrägschnitte zur Papierebene zeigen den Konzentrationsverlauf entlang der Zeitachse am gleichen Ort.

Schon bereits nach drei Tagen werden merkliche Mengen DMEA in 12 und 18 mm Tiefe des Betonblocks gefunden. Nach sieben Tagen Standzeit befindet sich die Hauptmenge DMEA in bis zu 12 mm Tiefe des Betonblocks. Nach weiteren sieben Tagen liegt nahezu eine Gleichverteilung von DMEA über den gesamten Betonklotz vor. Im Rest der Standzeit sammelt sich das DMEA am Boden des Betonblocks in über 24 mm Tiefe.

Da mit *n*SIMS der Stickstoffgehalt in organischen Substanzen quantifiziert werden kann, wurden weitergehende Untersuchungen zur Quantifizierung von DMEA in Beton durchgeführt. Nach Kap. 5.2.3, S. 65, kann das CN^- -Clusterion zur Quantifizierung des organischen Stickstoffgehalts herangezogen werden, was den Vorteil der größeren Spezifität des Meßsignals hat. Das in diesem Kapitel beschriebene Verfahren mußte modifiziert werden, da hier nicht der Gehalt von organischem N in Kohlenstoffverbindungen, sondern der Gehalt von DMEA in Beton nachgewiesen werden sollte. Die Auswertung der *n*SIMS-Spektren zeigte, daß das SiO_3^- -Clusterion ein typisches Signal der Betonmatrix darstellt. Daher wurde das $I(26 \text{ D})/I(76 \text{ D})$ -Intensitätenverhältnis aus *n*SIMS-Spektren zur Quantifizierung von DMEA in Beton verwendet. Zur Erstellung der Eichgerade wurden von jeder Eichprobe jeweils nach einer Vorsputterzeit von 500 s vier *n*SIMS-Spektren über 2500 s aufgenommen.

In Abb. 6.43 ist die Eichgerade zur Quantifizierung des $I(26 \text{ D})/I(76 \text{ D})$ -Intensitätenverhältnisses anhand der bekannten Konzentration von DMEA in Beton dargestellt. Die DMEA-Konzentration läßt

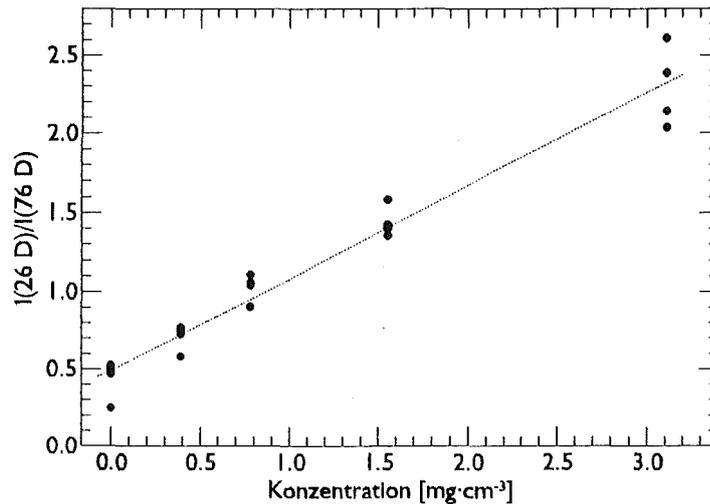


Abb. 6.43: Eichung des $nSIMS$ -Intensitätenverhältnisses $I(26 D)/I(76 D)$ anhand der bekannten DMEA-Konzentration (Beschluß: Ar^+ , 5 keV, $80 \mu A \cdot cm^{-2}$).

sich durch eine einfache, lineare Abhängigkeit von dem Intensitätenverhältnis beschreiben. Die mittlere Abweichung der Einzelwerte von der Geraden beträgt $\pm 15 \%$.

Nach der Eichung der DMEA-Konzentration wurden jeweils nach einer Vorsputterzeit von 500 s zwei $nSIMS$ -Spektren über 2500 s von jedem Bohrpunkt der 5 Diffusionsproben aufgenommen. Abb. 6.44 zeigt das $nSIMS$ -Konzentrationsprofil für einen Betonblock. Die Parallelschnitte zur Papierebene stellen wiederum die Konzentrationen bei der gleichen Standzeit in verschiedenen Tiefen des Betonblocks dar. Die Schrägschnitte zur Papierebene zeigen den Konzentrationsverlauf entlang der Zeitachse am gleichen Ort.

Schon bereits nach drei Tagen werden merkliche Mengen DMEA in 12 und 18 mm Tiefe des Betonblocks gefunden. Nach sieben Tagen Standzeit zeigt sich ein nahezu unverändertes Bild für den Betonblocks. Nach weiteren sieben Tagen ist der kleinere Teil des DMEA's, der sich bereits in der Tiefe des Betonblocks befand, bis zum Fuß hindurchgewandert. Im Rest der Standzeit sammelt sich auch der restliche, größere Anteil des DMEA am Boden des Betonblocks in über 24 mm Tiefe.

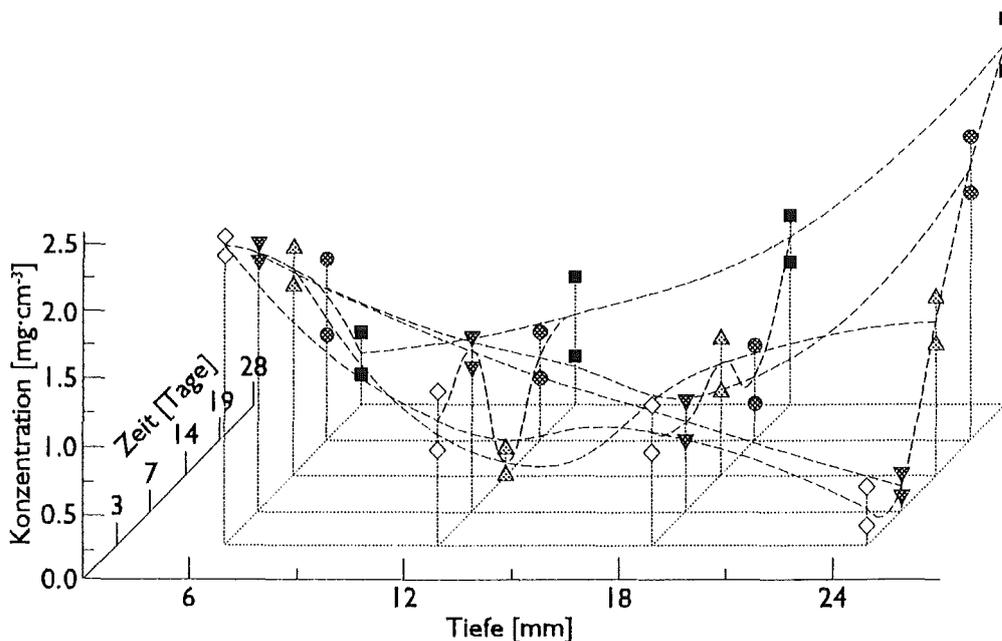


Abb. 6.44: $nSIMS$ -Konzentrationsprofil durch einen Betonblock (Beschluß: Ar^+ , 5 keV, $80 \mu A \cdot cm^{-2}$).

6.4.1 Diskussion

Die Quantifizierung geringer Konzentrationen von DMEA in Betonpulverproben gelingt sowohl mit SNMS als auch mit *n*SIMS. Da bei diesen Anwendungen organische Substanzen nicht als Hauptkomponente vorlagen, mußte die entwickelte Analysenmethode modifiziert werden. Die Quantifizierung von DMEA gelingt dann, wenn die Normierung der substanzspezifischen Signale mit Signalen der Hauptkomponente des Probensystems durchgeführt wird. Dies zeigt die Übertragbarkeit der Analysenmethode auf andere Probensysteme.

Für beide Analysetechniken werden ähnliche Analysenergebnisse erzielt. Als gemeinsames Analyseergebnis läßt sich formulieren: Das DMEA scheint in zwei Wellen durch den Betonblock zu wandern. Innerhalb der ersten vierzehn Tage diffundiert eine kleine Fraktion komplett hindurch, während der Großteil von DMEA mit einer langsameren Geschwindigkeit mit einer Dauer von 28 Tagen durch den Betonblock wandert. Es fällt jedoch auf, daß bei der Konzentrationsbestimmung mit *n*SIMS geringfügig kleinere Konzentrationen gefunden werden. Diese Konzentrationsdifferenz liegt jedoch in der Fehlertoleranz, die anhand der Eichung für SNMS zu 9 % und für *n*SIMS zu 15 % bestimmt wurde.

Der Transport läßt sich durch Adsorptionsvorgänge im Beton erklären. DMEA besetzt während des Transports durch den Beton bestimmte Adsorptionsplätze. Wenn mehr DMEA-Moleküle als Adsorptionsplätze vorhanden sind, wird der überschüssige DMEA-Anteil schneller durch den Beton transportiert als der adsorbierte Anteil. Eine genaue Klärung des Mechanismus muß jedoch der Gegenstand weiterer Untersuchungen bleiben.

7 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Weiterentwicklung und Erprobung empfindlicher, ortsauflösender Analyseverfahren zur eingehenden Charakterisierung organischer Substanzen in Mikropartikeln. Dabei sollte insbesondere die Tiefenverteilung der Zusammensetzung untersucht werden, wobei gerade bei organischen Materialien über eine Elementanalyse hinaus eine chemische Charakterisierung wichtig ist. Hierzu wurde Sekundärmasienspektrometrie eingesetzt, bei der durch Ionenbeschuß sukzessiv Probenmaterial schichtweise abgetragen und massenspektrometrisch untersucht wird. Die Analyse der Sekundärneutralteilchen (SNMS) gestattet eine tiefenaufgelöste, quantitative Elementanalyse, während die Analyse der molekularen Sekundärionen (SIMS) sich in besonderem Maße zur Charakterisierung von Verbindungen eignet. Zusätzlich wurden mit einer lateral hochauflösenden Anordnung Einzelpartikel auf ihre organischen Verbindungsanteile untersucht. Zur Validierung wurde auch laserinduzierte Fluorimetrie (LIF) eingesetzt und der Gehalt polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH's) bestimmt.

Um Elementkonzentrationen aus atomaren SNMS-Signalen zu bestimmen, wurden relative Detektionsfaktoren von neun Elementen aus mehr als 50 organischen Verbindungen verschiedenster Substanzklassen bestimmt. Die matrixabhängige Variation der Detektionsfaktoren wurde exemplarisch für vier Elemente an bis zu 14 organischen Verbindungen zu ca. $\pm 35\%$ im Mittel bestimmt. Diese Bandbreite wurde auch als mittlere Abweichung gemessener Elementkonzentrationen von ihren Sollwerten für drei zertifizierte Umweltstandards festgestellt. Geringe Anteile im Erosionsfluß machen Kohlenstoffcluster aus, deren Signale zur Bestimmung von Verbindungseigenschaften eingesetzt werden können. Der CH-Cluster dient zur Quantifizierung des Wasserstoffs in molekularer Umgebung von Kohlenstoff. Es konnte allerdings nachgewiesen werden, daß ein Anteil des CH-Cluster Signals durch Reaktion des Probenkohlenstoffs mit Wasserstoff aus dem Plasmaraum gebildet wird. Durch Bestimmung der Signalanteile von CH_2 und C_2 , die die atomare Signale N und Mg auf den Nominalmassen 14 D und 24 D überlagern, läßt sich in unbekanntem Proben mit hohem Gehalt an organischem Kohlenstoff die Quantifizierung von N und Mg wesentlich verbessern. Die Bestimmungsgrenzen für die Elemente bei Messung mit höchster Tiefenauflösung wurden zu 30–1400 ppm ermittelt.

Die zeitaufgelöste Messung von SNMS-Signalen ermöglicht die Ermittlung von Tiefenstrukturen. Zur Umrechnung der Erosionszeit in die entsprechende Tiefe wurden Erosionsraten von zehn organischen Verbindungen mit einer speziellen Wägemethode in Kombination mit SNMS bestimmt. Bei 400 eV Argonionenbeschuß betrug die Variation der Erosionsraten aller Verbindungen etwa $\pm 50\%$ um ein Mittel von $2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ für eine Primärstromdichte von $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Damit können für organischen Proben die Erosionszeiten in Erosionstiefen umgerechnet werden. Genauer ließ sich, insbesondere bei heterogenen Proben wie den Mikropartikeln, 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 Erosionsraten der internen Skalierung er-

gab für alle 10 Substanzen gute Übereinstimmung. Auch für den Beschuß mit Argonionen einer Primärenergie von 5 keV konnten durch Sputterausbeutenvergleich mit Graphit Erosionsraten errechnet werden. Es ergibt sich für die höhere Primärenergie und eine Primärstromdichte von $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ eine mittlere Erosionsrate von $4.5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einer Variationsbreite von $\pm 45 \%$

Die Verbindungsanalyse mit SIMS bei Erosion mit Argonionen einer Energie von 5 keV und der für eine Tiefenanalyse notwendigen hohen Primärstromdichte, wurde anhand von 76 meist organischen Substanzen untersucht. Die Intensitätsmusteranalyse negativer Clusterionen aus wenigen Atomen ermöglicht die weitgehende Charakterisierung organischer Verbindungsklassen. Es gelingt eine chemische Zuordnung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Substanzklassen Graphit, PAH's, Alkane und Verbindungen mit singulären Kohlenstoffatomen, die nicht durch Anwesenheit funktioneller Gruppen gestört wird. Es können auch stickstofforganische Substanzen von organischen Substanzen ohne Stickstoff und anorganischen Stickstoffverbindungen mit Oxyanionen unterschieden werden. Stickstofforganische Substanzen können in Verbindungen mit Stickstofffunktionsgruppen ohne O und Amide bzw. Nitroverbindungen differenziert werden. Halogenorganische Verbindungen mit Fluor, Chlor und Brom können erkannt werden. Weiterhin gelingt die Quantifizierung der Elemente H, N, Cl und Br in organischen Verbindungen. Dabei konnte die Nachweisgrenze der Verbindungscharakterisierung auf einige 100 ppm oder besser abgeschätzt werden. Die Messung von Zweikomponentenmischungen ergab nur eine geringfügige Störung der Verbindungscharakterisierung durch Bildung von intermolekularen Mischclustern, womit sichergestellt ist, daß auch in heterogenen Proben organische Verbindungsklassen charakterisiert werden können. Diese Methode der Verbindungscharakterisierung konnte auf die SIMS-Analyse mit Beschuß durch $30 \text{ keV}\text{-Ga}^+$ -Ionen vollständig übertragen werden. Somit ist das Verfahren der Analyse kleiner Clusterionen zur Bestimmung des organischen Verbindungsinventars einer Probe bei unterschiedlichen Analysebedingungen anwendbar.

Mit den entwickelten Analysemethoden können unterschiedliche, organische Tiefenstrukturen sowohl elementanalytisch quantifiziert als auch tiefenaufgelöst nach Verbindungsklassen charakterisiert werden. Sie wurden zur Untersuchung von Betonpulver bzw. größenklassiert gesammelten Mikropartikeln angewendet.

In einer ersten Anwendung konnten geringe Mengen von Aminoalkohol (DMEA) in Betonpulver mit SNMS und *n*SIMS quantifiziert werden. Dabei wurde festgestellt, daß die Quantifizierung des „organischen“ Stickstoffgehalts mit *n*SIMS die gleichen Ergebnisse liefert wie die elementanalytische Bestimmung mit SNMS. Damit wurde die neu entwickelte, verbindungsspezifische Quantifizierung mit *n*SIMS für organische Substanzen anhand der etablierten Elementanalyse mit SNMS validiert.

Für alle größenklassiert gesammelten Mikropartikel wurde festgestellt, daß der Hauptteil der Partikel einen Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ besitzt und damit ohne Behinderung über den Atmungstrakt in die Lunge gelangen kann.

Die Analyse der Zimmerbrandrauchpartikel ergab, daß diese hauptsächlich aus Kohlenstoff, „organischem“ Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor bestehen. Chlor wurde dabei hauptsächlich von verbranntem PVC abgegeben. Die Partikel zeigen eine heterogene Schichtstruktur mit Kern aus hochvernetzten, organischen Verbindungen und einer etwa 80 nm dicken chlorhaltigen Oberflächenschicht. Bei den Partikeln $< 1 \mu\text{m}$ besteht diese Schicht hauptsächlich aus organischen Chlorverbindungen, während bei den Partikeln $> 1 \mu\text{m}$ in dieser Oberflächenschicht eher anorganischen Chlorverbindungen nachgewiesen werden.

Die Analyse der Rauchpartikel aus einem Verpackungsmaterialabbrand ergab eine sehr ähnliches Bild. Jedoch wurde als Halogen hier Br nachgewiesen, das aus der Verbrennung beigemengter Brandschutzmittel stammt. Dieses Brom ist ebenfalls bei allen Partikeln in einer Oberflächenschicht lokalisiert. Mit zunehmender Partikelgröße nimmt die Schichtdicke von 25 nm bis auf 60 nm zu. Auf allen Partikeln wurde organisches Brom gefunden, während anorganische Bromverbindungen nur bei Partikeln $< 1 \mu\text{m}$ mit einem Gehalt von bis zu 40% des Gesamtbromgehalts nachgewiesen wurden.

Sowohl bei Zimmerbrandrauchpartikeln, als auch bei Verpackungsmaterialrauchpartikeln befand sich die größte Konzentration der Halogenverbindungen im Oberflächenbereich der Partikel und verstärkt dadurch die Wirkung auf die Umwelt.

Die Analyse der Außenluftaerosolpartikel aus Leopoldshafen ergab als Hauptbestandteile C, H_C, N, S und O. Es wurde für alle Partikelfractionen eine Schichtstruktur festgestellt. Die Partikel $< 1 \mu\text{m}$ bestehen aus einem Kern und einer 15 nm dicken Schicht. Der Kern der Partikel ist vollständig aus organischen, hochkondensierten Verbindungen aufgebaut und stammt entsprechend den gefundenen Br- und Pb-Spuren aus Verkehrsemissionen. Die deckende Oberflächenschicht besteht aus (NH₄)₂SO₄ [27, 98] und entsteht ebenfalls bereits in den Abgasen des Verkehrs [100, 101, 102]. Die Partikel $> 1 \mu\text{m}$ bestehen aus einem Kern und einem System aus drei Schichten. Die Partikelkerne sind hauptsächlich aus Bodenstäuben und Flugaschen [27, 98, 99, 119] aufgebaut. Zusätzlich werden noch geringe Mengen hochvernetzter organischer Verbindungen nachgewiesen. Darauf folgt eine 100 nm dicke innere Schicht aus ungesättigten organischen Substanzen, während die zweite darüberliegende 50 nm dicke Schicht gesättigte, organische Verbindungen aufweist. Im Oberflächenbereich liegt eine ca. 10 nm starke Schicht aus gesättigten organischen Verbindungen und (NH₄)₂SO₄ [27, 98] vor.

Die Analyse der Aerosolpartikel aus Freistett zeigte unterschiedliche Ergebnisse. Wiederum werden zwar C, H_C, N, S und O als Hauptkomponenten nachgewiesen. Jedoch werden C und H_C in wesentlich geringeren Konzentrationen gefunden. Die Partikel $< 1 \mu\text{m}$ bestehen wahrscheinlich aus einem Ammoniumsulfatkern auf dem sich eine nicht deckende etwa 50 nm dicke mit „organischem“ Wasserstoff gesättigte Kohlenstoffschicht befindet. Bei den Partikeln $> 1 \mu\text{m}$ wurde ein Kern aus silikatischem Material nachgewiesen, auf dem sich eine 250 nm dicke Schicht wahrscheinlich aus Ammoniumsulfat befindet. Darauf wird noch eine zweite 150 nm dicke Oberflächenschicht aus hauptsächlich mit „organischem“ Wasserstoff gesättigten Kohlenstoffverbindungen gefunden.

Für alle Aerosolpartikel wurde ein heterogener Schichtaufbau gefunden. Bei den Partikeln des Außenluftaerosols aus Freistett wurden organische Substanzen an der Oberfläche gefunden. Es besitzt daher komplett andere Eigenschaften als die Aerosolpartikel aus Leopoldshafen, bei denen nahezu deckende Schichten anorganischer Salzverbindungen an der Oberfläche gefunden wurden. Durch die Hydrophobisierung der Oberfläche können die Partikeln nur erschwert aus der Atmosphäre ausgewaschen werden. Weiterhin unterliegen die organischen Substanzen reaktiven Umsetzungen mit Spurengasen. Trotz des geringen Gesamtstaubgehalts beim Aerosol aus Freistett verstärkt sich dadurch die Wirkung auf die Umwelt.

8 Literatur

- [1] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, *ATMOSPHERIC CHEMISTRY*, Wiley, New York, 1986.
- [2] E. Meszaros, *ATMOSPHERIC CHEMISTRY*, Stud. Env. Sci., Elsevier, New York, 1981.
- [3] R. Gieray, P. Wieser, H. Schreiber, *KfK-PEF-Bericht*, **80**, 589, 1991.
- [4] G. Lammel, G. Metzger, *KfK-PEF-Bericht*, **80**, 659, 1991.
- [5] G. Lammel, *Z. Umweltchem. Ökotox.*, **5**, 281, 1993.
- [6] P. Winkler, *Phys. Sci.*, **37**, 223, 1988.
- [7] A. Erdmann, J. Shen, G.W. Israel, *J. Aerosol Sci.*, **22**, S1, 1986.
- [8] R. Nießner, B. Däumer, D. Klockow, *Aerosol Sci. Technol.*, **12**, 953, 1990.
- [9] 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 Arbeitslebens, **HA-82-022**, Bonn, 1986.
- [10] K.T. Whitby and B. Cantrell, *FINE PARTICLES* in *Int. Conf. Environ. Sens. Assess.*, Las Vegas, 1976.
- [11] J.H. Seinfeld, *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS OF AIR POLLUTION*, Wiley, New York, 1986.
- [12] P. Warneck, *CHEMISTRY OF THE NATURAL ATMOSPHERE*, Academic, San Diego, 1988.
- [13] K.R. Spurny (Ed.). *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS OF AIR POLLUTION*, Wiley, New York, 1986.
- [14] T. Novakov, *SOOT IN THE ATMOSPHERE*, in *PARTICULATE CARBON ATMOSPHERIC LIFE CYCLE*, G.T. Wolff and R.L. Klimisch (Eds.), Plenum, New York, 1982.
- [15] S. Chang and T. Novakov, *ROLE OF CARBON PARTICLES IN ATMOSPHERIC CHEMISTRY*, in *TRACE ATMOSPHERIC CONSTITUENTS*, S.E. Schwartz (Ed.), Wiley, New York, 1983.
- [16] L. Fishbein, *SOURCES, NATURE AND LEVELS OF AIR POLLUTANTS*, in *AIR POLLUTION AND HUMAN CANCER*, L. Tomatis (Ed.), *Monographs/European School of Oncology*, Springer, Berlin, 1990.
- [17] D.A. Lane, N.D. Johnson, S.C. Barton, G.H.S. Thomas, W.H. Schroeder, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 941, 1989.
- [18] J.M. Daisey, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **338**, 50, 1980.
- [19] P. Davis, M. Lange, *DIE TA LUFT '86 — TECHNISCHER KOMMENTAR*, VDI, München, 1986.
- [20] N. Klaus, A. Berner, *Staub Reinhalt. Luft*, **45**, 168, 1985.
- [21] H. Oechsner in H. Oechsner (Hrsg.) *THIN FILM AND DEPTH PROFILE ANALYSIS*, *Top. Curr. Phys.*, **37**, Springer, Heidelberg, 1984.
- [22] A. Benninghoven, F.G. Rüdener, H.W. Werner, *SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY*, Wiley, Chichester, 1987.
- [23] U.C. Schmidt, *ELEMENTQUANTIFIZIERUNG UND VERBINDUNGSANALYSE AN ALKALIHALOGENIDEN MIT TIEFENAUFGELOSTER SEKUNDÄRNEUTRALMASSENSPEKTROMETRIE*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1991.
- [24] H. Oechsner, *Z. Physik*, **238**, 423-428, 1970.
- [25] A. Wucher, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 2293, 1988.
- [26] A. Wucher, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 2287, 1988.
- [27] J. Schuricht, *TIEFENAUFLOSENDE ANALYSE VON AUßENLUFTAEROSOLPARTIKELN MIT SEKUNDÄRMASSENSPEKTROMETRIE*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1994.

- [28] H.H. Andersen, H.L. Bay in R. Behrisch (Hrsg.) *SPUTTERING BY PARTICLE BOMBARDEMENT II.*, *Top. Appl. Phys.*, **52**, Springer, Berlin, 1983.
- [29] M. Fichtner, J. Goschnick, H.J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **348**, 201-204, 1994.
- [30] M. Fichtner, *TIEFENAUFLÖSENDE VERBINDUNGSANALYSE VON SALZEN*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1992.
- [31] Hewlet-Packard, *RTE-A HANDBOOK*, Ratingen, 1984.
- [32] Hewlet-Packard, *OPERATING INSTRUCTIONS FOR HP600 AND HP 1000 COMPUTERS*, Ratingen, 1984.
- [33] Leybold Heraeus, *HANDBUCH DS-100*, **Rev. 6.0**, Köln, 1990.
- [34] J. Schwieters, H.-G. Cramer, T. Heller, U. Jürgens, E. Niehuis, J. Zehnpfennig, and A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, 284, 1992.
- [35] J. Schwieters, H.-G. Cramer, T. Heller, U. Jürgens, E. Niehuis, J. Zehnpfennig, and A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**, 2864, 1991.
- [36] E. Niehuis, T. Heller, H. Feld, and A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**, 1823, 1989.
- [37] J. Zehnpfennig, *PERSÖNLICHE MITTEILUNG*, Westfälische-Wilhelms-Universität, Münster, 1994.
- [38] Lambda-Physics, *OPERATING MANUAL FOR EXCIMER-LASER EMG 50/150*, Göttingen, 1982.
- [39] EG&G Princeton Applied Research, *OPERATING MANUAL FOR OPTICAL MULTICHANNEL ANALYSER III (1460)*, München, 1980.
- [40] H.-P. Ewinger, *ANALYSE ORGANISCHER VERBINDUNGEN MIT SEKUNDÄR-NEUTRALTEILCHEN-MASSEN-SPEKTROMETRIE (SNMS) UND SEKUNDÄR-IONEN-MASSEN-SPEKTROMETRIE (SIMS)*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1993.
- [41] M. Fichtner, J. Goschnick, U.C. Schmidt, A. Schweiker, and H.J. Ache, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, 362, 1992.
- [42] J. Goschnick, J. Schuricht, A. Schweiker, and H.J. Ache, *Nucl. Instr. Meth.*, **B83**, 339, 1993.
- [43] H. Oechsner, *Int. J. Mass Spec. Ion Phys.*, **103**, 31, 1990.
- [44] G. Schwedt, *TASCHENATLAS DER ANALYTIK*, Thieme, Stuttgart, 1992.
- [45] W. Lotz, *Z. Physik*, **232**, 101, 1970.
- [46] W. Lotz, *J. Opt. Soc. Am.*, **60**, 206, 1970.
- [47] H.-P. Ewinger, J. Goschnick and H.J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **341**, 17, 1991.
- [48] H. Oechsner, W. Gerhard, *Surf. Sci.*, **44**, 480, 1974.
- [49] D. Lipinsky, R. Jede, O. Ganschow, and A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 2007, 1985.
- [50] R. Jede, O. Ganschow, U. Kaiser in *PRACTICAL SURFACE ANALYSIS, VOLUME 2: ION AND NEUTRAL SPECTROSCOPY*, Ed. D. Briggs and M.P. Seah, **2**, Wiley, Chichester, 1992.
- [51] W.A. Chupka, and C. Lifshitz, *J. Phys. Chem.*, **48**, 1109, 1968.
- [52] J.A. Kerr, *Chem. Rev.*, **66**, 465, 1966.
- [53] B.R.T. Simoneit, and M.A. Mazurek, *Atmos. Environ.*, **16**, 2139, 1982.
- [54] E. Breitmaier und G. Jung, *ORGANISCHE CHEMIE: GRUNDLAGEN, STOFFKLASSEN, REAKTIONSTYPEN*, Thieme, Stuttgart, 1978.
- [55] R. Kaltofen, R. Opitz, K. Schumann, J. Ziemann, *TABELLENBUCH DER CHEMIE*, VEB, Leipzig, 1963.
- [56] R.A. Duce et. al., *Rev. Geophys. Space Phys.*, **21**, 921, 1983.
- [57] G. Ketseridis, R. Jaenicke in K. Aurand et al. (Hrsg.), *ORGANISCHE VERUNREINIGUNGEN IN DER UMWELT - ERKENNEN, BEWERTEN, VERMINDERN*, E. Schmidt, Berlin, 1978.
- [58] G. Ketseridis, R. Eichmann, *Pure Appl. Geophys.*, **116**, 274, 1978.
- [59] R. Eichmann et al., *Atmos. Environ.*, **13**, 695, 1980.
- [60] M.G. Nishioka and J. Lewtas, *Atmos. Environ.*, **26A**, 2077, 1992.
- [61] R.C. Weast (Ed.), *HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS*, **69th ed.**, CRC-Press, Florida, 1989.

- [62] A. Schweiker, *ORTSAUFLÖSENDE ANALYSE VON MIKROPARTIKELN MIT SEKUNDÄRMASSEN-SPEKTROMETRIE*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1992.
- [63] P.C. Zalm, *Surf. Interf. Anal.*, **11**, 1, 1988.
- [64] J.W.G. Bentz, H.-P. Ewinger, J. Goschnick, G. Kannen, and H.J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346**, 123, 1993.
- [65] L.J. Landris, R.K. Force, *Anal. Chim. Acta*, **175**, 333, 1985.
- [66] T. Schneider, *BESTIMMUNG VON TIEFENVORSCHÜBEN UND SPUTTERAUSBEUTEN NICHTELEMENTARER FESTSTOFFE*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 1994.
- [67] J. Goschnick, T. Schneider, and H.J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, im Druck, 1995.
- [68] S.A. Schwarz, R.A.L. Jones, E.J. Kramer, M.H. Rafailovich and J.C. Sokolov. in A. Benninghoven, C.A. Evans, K.D. McKeegan, H.A. Storms and H.W. Werner (Eds.), *SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY (SIMS VII)*, Wiley, San Fransisco, 1989.
- [69] M. Fichtner, M. Lipp, J. Goschnick, H.J. Ache, *KfK-Bericht*, **4684**, 1990.
- [70] M. Fichtner, J. Goschnick, and H.J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **348**, 201, 1990.
- [71] J. Goschnick, M. Lipp, and H.J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346**, 365, 1993.
- [72] P. Althainz, J. Goschnick, L. Schuy and H.J. Ache, *Thin Solid Films*, **241**, 366, 1993.
- [73] H.C. Siegmann, *COMBUSTION AEROSOLS: SURFACE CHEMISTRY AND MODES OF PARTICLE GROWTH*, Proc. Sem. "Trends in Aerosol Research II", Sonderforschungsbereich 209, Universität Duisburg, 1991.
- [74] M. Lipp, *TIEFENAUFGELOSTE BESTIMMUNG VON SCHWERMETALLVERBINDUNGEN IN SCHWEIBRAUCH-PARTIKELN*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1993.
- [75] P. Sigmund in R. Behrisch (Ed.) *SPUTTERING BY PARTICLE BOMBARDEMENT I*, Top. Appl. Phys., **47**, Springer, Heidelberg, 1981.
- [76] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184**, 383, 1969.
- [77] R. Jede, H. Peters, G. Dünnebier, U. Kaiser, S. Meier, O. Ganschow, *Technisches Messen*, **2**, 407, 1986.
- [78] H. Oechsner, *Appl. Phys.* **8**, 185, 1975.
- [79] H. Oechsner in A. Benninghoven et. al. (Hrsg.), *SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY (SIMS III)*, Springer Ser. Chem. Phys., **19**, Springer, Berlin, 1982.
- [80] H. Oechsner, H. Schoof und H. Stumpe, *Surf. Sci.*, **76**, 343, 1987.
- [81] W. Gerhard, *Z. Phys.* **B22**, 31, 1975.
- [82] R. Kelly, *Radiat. Effects*, **80**, 273, 1984.
- [83] S. Hofmann, J.M. Sanz in H. Oechsner (Hrsg.), *THIN FILM AND DEPTH PROFILE ANALYSIS*, Top. Curr. Phys., **37**, Springer, Heidelberg, 1984.
- [84] A. Wucher, F. Novak, W. Reuter, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 2265, 1988.
- [85] P. Williams in D. Briggs, M.P. Seah (Eds.), *PRACTICAL SURFACE ANALYSIS*, **2**, Wiley, Chichester, 1992.
- [86] P.W. Atkins, *PHYSIKALISCHE CHEMIE*, VCH, Weinheim, 1988.
- [87] M. Zander, *FLUORIMETRIE*, Springer, Heidelberg, 1981.
- [88] G. Wedler, *LEHRBUCH DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE*, VCH, Weinheim, 1985.
- [89] G. Guilbault in G. Guilbault (Ed.), *PRACTICAL FLUORESCENCE*, Mod. Monogr. Anal. Chem., **3**, Dekker, New York, 1990.
- [90] W.R. Ware and B.A. Baldwin, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1703, 1964.
- [91] R.F. Chen, G.G. Vurek, and N. Alexander, *Science*, **156**, 949, 1967.
- [92] I. Glassman, *22ND INT. SYMP. COMBUSTION*, The Combustion Institute, San Fransisco, 1988.
- [93] D. Briggs and M.P. Seah (Ed.), *PRACTICAL SURFACE ANALYSIS BY AUGER AND X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY*, **1**, Wiley, New York, 1983.
- [94] G. Ertl, J. Küppers, *LOW ENERGY ELECTRONS AND SURFACE CHEMISTRY*, VCH, Weinheim, 1985.

- [95] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, and J.F. Moulder in G.E. Mulenberg (Ed.), *HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY*, Perkin Elmer, Physical Electronics Division, Eden Prairie, 1979.
- [96] D.A. Shirley, *Phys. Rev.*, **B5**, 4709, 1972.
- [97] H. Pohle, *Z. Umweltchem. Ökotox.*, **3**, 2, 1990.
- [98] J.W.G. Bentz, J. Goschnick, J. Schuricht, and H.J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, im Druck, 1995.
- [99] J.W.G. Bentz, J. Goschnick, J. Schuricht, H.J. Ache, J. Zehnpfennig, A. Benninghoven, *Fresenius J. Anal. Chem.*, im Druck, 1995.
- [100] E. Merian (Hrsg.), *METALLE IN DER UMWELT*, VCH, Weinheim, 1984.
- [101] N. Klaus, *Sci. Total Environ.*, **44**, 81, 1985.
- [102] K.H. Lies, A. Hartung, A. Postulka, H. Gring, J. Schulzi, in N. Ishinishi et al. (Eds.), *CARCINOGENIC AND MUTAGENIC EFFECTS OF DIESEL ENGINE EXHAUST*, Elsevier, London, 1986.
- [103] G. Metzger, G. Poß, *OPTICAL AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF TROPOSPHERIC AEROSOLS IN THE LEE OF THE CITY OF KARLSRUHE* in *Environmental Meteorology*, **23**, Academic, 1988.
- [104] T.D. Märk, G.H. Dunn (Eds.), *ELECTRON IMPACT IONIZATION*, Springer, Wien, 1985.
- [105] G. Betz, W. Husinsky, *Nucl. Instr. Meth.*, **B32**, 331, 1988.
- [106] H. Gnaser, H. Oechsner in A. Benninghoven et. al. (Eds.), *SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY (SIMS VII)*, Wiley, New York, 1990.
- [107] S. Hofmann, *Surf. Interface Anal.*, **9**, 3, 1986.
- [108] D. Briggs, A. Brown, J.C. Vickerman, *HANDBOOK OF STATIC SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY*, Wiley, Chichester, 1989.
- [109] L.V.S. Hood, J.D. Winefordner, *Anal. Chim. Acta*, **42**, 199, 1968.
- [110] D. Briggs and A.B. Wooton, *Surf. Interface Anal.*, **4**, 109, 1982.
- [111] D. Briggs, M.J. Hearn and D.B. Ratner, *Surf. Interface Anal.*, **6**, 184, 1984.
- [112] M.J. Hearn, D. Briggs, S.C. Yoon and B.D. Ratner, *Surf. Interface Anal.*, **10**, 384, 1987.
- [113] M.J. Hearn and D. Briggs, *Surf. Interface Anal.*, **11**, 198, 1988.
- [114] D. Briggs, *Surf. Interface Anal.*, **15**, 734, 1990.
- [115] G. Beamson, A. Bunn and D. Briggs, *Surf. Interface Anal.*, **17**, 105, 1991.
- [116] A. Chilkoti, B.D. Ratner and D. Briggs, *SURF. INTERFACE ANAL.*, **18**, 604, 1992.
- [117] P.A. Zimmermann, D.M. Hercules, A. Benninghoven, *Anal. Chem.*, **65**, 983, 1993.
- [118] I.B. Berlman, *HANDBOOK OF FLUORESCENCE SPECTRA OF AROMATIC MOLECULES*, Academic, London, 1965.
- [119] C.-J. Haecker, *PERSÖNLICHE MITTEILUNG*, KfK Karlsruhe, 1994.

9 Substanzanhang

Name	Summenformel	Reinheit	Firma	Nummer
Graphit	C_{∞}	99 %	Riedel-de-Haën	<u>1</u>
Coronen	$C_{24}H_{12}$	> 98 %	Aldrich Chemie	<u>2</u>
Benzo[g,h,i]perylen	$C_{22}H_{12}$	> 98 %	Fluka Chemie	<u>3</u>
Benzo[a]pyren	$C_{20}H_{12}$	> 98 %	Aldrich Chemie	<u>4</u>
Benzo[e]pyren	$C_{20}H_{12}$	> 98 %	Aldrich Chemie	<u>5</u>
Benzo[e]acephenanthrylen	$C_{20}H_{12}$	95 %	Aldrich Chemie	<u>6</u>
Perylen	$C_{20}H_{12}$	> 99 %	EGA-Chemie	<u>7</u>
Benzo[a]anthracen	$C_{18}H_{12}$	97 %	Aldrich Chemie	<u>8</u>
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	> 98 %	EGA-Chemie	<u>9</u>
Fluoranthen	$C_{16}H_{10}$	98 %	Aldrich Chemie	<u>10</u>
Pyren	$C_{16}H_{10}$	> 99%	Aldrich Chemie	<u>11</u>
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	> 95 %	Fluka Chemie	<u>12</u>
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	> 99,5 %	Aldrich Chemie	<u>13</u>
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	> 98 %	Aldrich Chemie	<u>14</u>
Naphthalin	$C_{10}H_8$	95 %	Fluka Chemie	<u>15</u>
9.10-Diphenylanthracen	$C_{14}H_8(C_6H_5)_2$	99 %	Aldrich Chemie	<u>16</u>
9-Methylanthracen	$C_{15}H_{12}$	98 %	Aldrich Chemie	<u>17</u>
Heneicosan	$C_{21}H_{44}$	95 %	Fluka Chemie	<u>18</u>
Docosan	$C_{22}H_{46}$	> 98 %	Aldrich Chemie	<u>19</u>
Triacosan	$C_{23}H_{48}$	> 99,5 %	Fluka Chemie	<u>20</u>
Hexacosan	$C_{26}H_{54}$	> 95 %	Fluka Chemie	<u>21</u>
Tetracontan	$C_{40}H_{82}$	> 98 %	Fluka Chemie	<u>22</u>
1,2-Benzanthrachinon	$C_{18}H_{10}O_2$	97 %	Aldrich Chemie	<u>23</u>
1,4-Chrysenchinon	$C_{18}H_{10}O_2$	> 95 %	Aldrich Chemie	<u>24</u>
Phenanthren-9-aldehyd	$C_{14}H_9CHO$	95 %	Aldrich Chemie	<u>25</u>
Pyren-1-aldehyd	$C_{16}H_9CHO$	99 %	Aldrich Chemie	<u>26</u>
1-Naphtol	$C_{10}H_7OH$	> 99 %	Merck	<u>27</u>
Stearinsäure	$C_{17}H_{35}COOH$	> 99,5 %	Merck	<u>28</u>
Natriumstearat	$C_{17}H_{35}COONa$	> 98 %	Fluka Chemie	<u>29</u>
Saccharose	$C_{12}H_{24}O_{12}$	90 %	Südzucker	<u>30</u>
Hexachlorbenzol	C_6Cl_6	95%	PolyScience Corp.	<u>31</u>
γ -Hexachlorcyclohexan	$C_6H_6Cl_6$	90 %	Fluka Chemie	<u>32</u>
Chloranil	$C_6Cl_4O_2$	90 %	Fluka Chemie	<u>33</u>
Heptachlor	$C_{10}H_5Cl_7$	> 99 %	PolyScience Corp.	<u>34</u>
9.10-Dichloranthracen	$C_{14}H_8Cl_2$	> 98 %	Aldrich Chemie	<u>35</u>
1-Chloranthrachinon	$C_{14}H_7O_2Cl$	95 %	Aldrich Chemie	<u>36</u>

Name	Summenformel	Reinheit	Firma	Nummer
2-Chloranthrachinon	$C_{14}H_7O_2Cl$	95 %	Fluka Chemie	37
Polyvinylchlorid	$-[CHCl-CHCl]_n-$	90 %	Fluka Chemie	38
Tetrachlorbisphenol-A	$(HOC_6H_2Cl_2)_2(C_3H_6)$	98 %	Aldrich Chemie	39
9-Bromphenanthren	$C_{14}H_9Br$	96 %	Aldrich Chemie	40
Bromthymolblau	$C_{27}H_{28}O_5Br_2S$	> 98 %	Merck	41
Tetrabromphenolblau	$C_{19}H_6O_5Br_4S$	> 95 %	Merck	42
N-Bromsuccinimid	$C_2H_4(CO)_2NBr$	99 %	Aldrich Chemie	43
2-Fluor-7-nitrofluoren	$C_{13}H_8FNO_2$	99 %	Aldrich Chemie	44
2-Chlor-7-nitrofluoren	$C_{13}H_8ClNO_2$	95 %	Aldrich Chemie	45
2-Brom-7-nitrofluoren	$C_{13}H_8BrNO_2$	99 %	Aldrich Chemie	46
Acridin	$C_{13}H_9N$	> 95 %	Aldrich Chemie	47
Tetraphenylporphyrin	$C_{44}H_{36}N_4$	95 %	Aldrich Chemie	48
2-Aminoanthracen	$C_{14}H_9NH_2$	90 %	Aldrich Chemie	49
2-Aminofluoranthen	$C_{16}H_9NH_2$	97 %	Aldrich Chemie	50
3-Aminofluoranthen	$C_{16}H_9NH_2$	97 %	Aldrich Chemie	51
2-Aminofluoren-9-on	$C_{12}H_7ONH_2$	90 %	Aldrich Chemie	52
4-Aminofluoren-9-on	$C_{12}H_7ONH_2$	95 %	EGA-Chemie	53
2,3-Diaminonaphtalin	$C_{10}H_6(NH_2)_2$	> 98 %	Fluka Chemie	54
2-Aminopyridin-3-carbonsäure	$C_5H_3N(NH_2)COOH$	95 %	Merck	55
3-Aminophenol	$C_6H_4(OH)NH_2$	> 99,5 %	Merck	56
3-Aminobenzoessäure	$C_6H_4(NH_2)COOH$	> 98 %	Fluka Chemie	57
1,12-Diaminododecan	$C_{12}H_{24}(NH_2)_2$	> 97 %	Fluka Chemie	58
Nylon-6	$-[C_5H_{10}NHCO]_n-$	90 %	Goodfellow	59
Nylon-66	$-[C_6H_{12}NHCO-C_4H_8OCHN]_n-$	90 %	Goodfellow	60
2-Nitrofluoren	$C_{13}H_9NO_2$	> 98 %	Aldrich Chemie	61
2-Nitrofluoren-9-on	$C_{13}H_7O(NO_2)$	> 99 %	Aldrich Chemie	62
9-Nitroanthracen	$C_{14}H_9NO_2$	97 %	Aldrich Chemie	63
1-Nitropyren	$C_{16}H_9NO_2$	99 %	Aldrich Chemie	64
2-Nitrofluoranthen	$C_{16}H_9NO_2$	99,65 %	BCR #310	65
Dinoseb	$C_6H_3(OH)(NO_2)(C_4H_9)$	95 %	PolyScience Corp.	66
Atrazin	$C_3N_3(Cl)(NH^iC_3H_7)(NH^iC_4H_9)$	95 %	PolyScience Corp.	67
Desethylatrazin	$C_3N_3(NH_2)(Cl)(NH^iC_3H_7)$	98 %	Riedel-de-Haën	68
Terbutylazin	$C_3N_3(Cl)(NH^iC_3H_7)(NH^iC_4H_9)$	99 %	Riedel-de-Haën	69
Hydroxyatrazin	$C_3N_3(NHC_2H_5)(OH)(NH^iC_3H_7)$	96 %	Riedel-de-Haën	70
Harnstoff	$OC(NH_2)_2$	96 %	Merck	71
Natriumoctan-1-sulfonat	$C_8H_{17}SO_3Na$	95 %	Merck	72
Benzo[b]-naphto[2,1-d]-thiophen	$C_{16}H_{10}S$	99 %	Aldrich Chemie	73
Ammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4$	> 99,5 %	Merck	74
Natriumnitrat	$NaNO_3$	> 99,5 %	Merck	75
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	> 99,5 %	Merck	76

Tab. 9.1: Reinsubstanzen: Summenformeln, Reinheit, Hersteller
(ⁱ: iso, ^s: sekundär; ^t: tertiär)

10 SNMS-Anhang

Name	Nummer	n(H)/n(C)	I(CH)/I(C)	Name	Nummer	n(H)/n(C)	I(CH)/I(C)
Graphit	<u>1</u>	0.000	-0.00965	γ -Hexachlorcyclohexan	<u>32</u>	1.000	0.10300
Coronen	<u>2</u>	0.500	0.03478	Heptachlor	<u>34</u>	0.500	0.05716
Benzo[g,h,i]perylen	<u>3</u>	0.545	0.03566	9.10-Dichloranthracen	<u>35</u>	0.571	0.02856
Benzo[a]pyren	<u>4</u>	0.600	0.02128	1-Chloranthrachinon	<u>38</u>	1.000	0.12686
Benzo[e]acephenanthrylen	<u>6</u>	0.600	0.03909	2-Chloranthrachinon	<u>39</u>	0.533	0.03856
Perylen	<u>7</u>	0.600	0.04101	9-Bromphenanthren	<u>40</u>	0.643	0.06524
Chrysen	<u>9</u>	0.667	0.05319	Bromthymolblau	<u>41</u>	1.037	0.08045
Fluoranthen	<u>10</u>	0.625	0.07291	N-Bromsuccinimid	<u>43</u>	1.000	0.11241
Pyren	<u>11</u>	0.625	0.07918	2-Fluor-7-nitrofluoren	<u>44</u>	0.615	0.04941
Anthracen	<u>13</u>	0.710	0.06100	2-Chlor-7-nitrofluoren	<u>45</u>	0.615	0.05798
Fluoren	<u>14</u>	0.769	0.07535	2-Brom-7-nitrofluoren	<u>46</u>	0.615	0.05121
Naphthalin	<u>15</u>	0.800	0.03300	Acridin	<u>47</u>	0.690	0.10800
9.10-Diphenylanthracen	<u>16</u>	0.692	0.03961	Tetraphenylporphyrin	<u>49</u>	0.786	0.04058
Triacosan	<u>20</u>	2.087	0.14400	2-Aminofluoranthen	<u>50</u>	0.688	0.03571
Hexacosan	<u>21</u>	2.077	0.13032	2,3-Diaminonaphtalin	<u>54</u>	2.333	0.16491
Tetracontan	<u>22</u>	2.080	0.18100	2-Nitrofluoren	<u>61</u>	0.692	0.02939
1,2-Benzanthrachinon	<u>23</u>	0.556	0.03401	9-Nitroanthracen	<u>63</u>	0.643	0.03749
1,4-Chrysenchinon	<u>24</u>	0.556	0.02774	1-Nitropyren	<u>64</u>	0.563	0.02683
Phenanthren-9-aldehyd	<u>25</u>	0.667	0.03077	Atrazin	<u>67</u>	1.750	0.18800
Pyren-1-aldehyd	<u>26</u>	0.588	0.04222	Terbutylazin	<u>69</u>	1.600	0.13513
1-Naphtol	<u>27</u>	0.800	0.10698	Harnstoff	<u>71</u>	4.000	0.21778
Stearinsäure	<u>28</u>	2.000	0.10916	Natriumoctan-1-sulfonat	<u>72</u>	2.056	0.16297
Natriumstearat	<u>29</u>	1.940	0.15300	Benzo[b]-naphto[2,1-d]-thiophen	<u>73</u>	0.625	0.04551
Hexachlorbenzol	<u>31</u>	0.000	0.00823	Natriumcarbonat	<u>76</u>	0.000	0.00000

Tab. 10.1: Intensitätenverhältnisse von Reinsubstanzen zur Bestimmung des organischen Wasserstoffs (Beschuß: Ar⁺, 400 eV, 1 mA·cm⁻²)

II nSIMS-Anhang

Name	Number	I(12 D)/I(24 D)	I(13 D)/I(24 D)	I(36 D)/I(24 D)	I(26 D)/I _{sum}	I(42 D)/I _{sum}	I(32 D)/I _{sum}
Graphit	<u>1</u>	0.0108	0.0050	0.1447	0.14737	0.00275	0.00791
Benzo[g,h,i]perylen	<u>3</u>	0.0225	0.0068	0.0547	0.09959	0.00445	0.01119
Perylen	<u>7</u>	0.0227	0.0067	0.0606	0.06453	0.0011	0.00265
Benzo[a]anthracen	<u>8</u>	0.0182	0.0053	0.0584	0.09317	0.00328	0.01037
Chrysen	<u>9</u>	0.0384	0.0190	0.0559	0.04639	0.00069	0.04305
Fluoranthren	<u>10</u>	0.0681	0.0810	0.0686	0.08081	0.00443	0.0048
Pyren	<u>11</u>	0.0729	0.0943	0.0476	0.06672	0.00112	0.00518
Phenanthren	<u>12</u>	0.0261	0.0908	0.0529	0.04262	0.00081	0.00962
Anthracen	<u>13</u>	0.0261	0.0970	0.0807	0.10513	0.02864	0.01013
Fluoren	<u>14</u>	0.0473	0.0731	0.0841	0.11413	0.01918	0.00608
9-Methylantracen	<u>17</u>	0.0899	0.1290	0.0850	0.06391	0.00383	0.00134
Heneicosan	<u>18</u>	0.2046	0.5728	0.0807	0.26678	0.00654	0.00692
Docosan	<u>19</u>	0.1272	0.4612	0.0425	0.20381	0.00133	0.00449
Triacosan	<u>20</u>	0.0663	0.4649	0.0884	0.19167	0.0051	0.00801
Hexacosan	<u>21</u>	0.1394	0.4048	0.0890	0.16646	0.00176	0.00284
Tetracontan	<u>22</u>	0.2504	0.5245	0.0262	0.16246	0.00576	0.00484
1,2-Benzanthrachinon	<u>23</u>	0.0165	0.0101	0.0653	0.16943	0.00865	0.03103
1,4-Chrysenchinon	<u>24</u>	0.0155	0.0035	0.0835	0.05416	0.00138	0.00244
Phenanthren-9-aldehyd	<u>25</u>	0.0521	0.0644	0.0844	0.06868	0.00149	0.00258
Pyren-1-aldehyd	<u>26</u>	0.0512	0.0723	0.0835	0.32159	0.00916	0.00936
1-Naphtol	<u>27</u>	0.0656	0.0934	0.0945	0.08634	0.00318	0.00444
Stearinsäure	<u>28</u>	0.0212	0.4234	0.0112	0.07430	0.00105	0.0015
Natriumstearat	<u>29</u>	0.0212	0.4362	0.0823	0.03725	0.00041	0.00222
Saccharose	<u>30</u>	0.0223	0.1455	0.0755	0.14100	0.00903	0.00952
γ-Hexachlorcyclohexan	<u>32</u>	0.0512	0.1835	0.0468	0.06862	0.00012	0.0183
Chloranil	<u>33</u>	0.0332	0.0033	0.0168	0.30713	0.01202	0.01345
Heptachlor	<u>34</u>	0.0734	0.0501	0.0258	0.01178	2.49E-06	0.00001
1-Chloranthrachinon	<u>36</u>	0.0223	0.0100	0.0923	0.10567	0.00446	0.01544
2-Chloranthrachinon	<u>37</u>	0.0232	0.0201	0.0834	0.35373	0.01488	0.01081
Bromthymolblau	<u>41</u>	0.0232	0.1479	0.0868	0.11285	0.00171	0.0145
Tetrabromphenolblau	<u>42</u>	0.0345	0.1245	0.0945	0.04822	0.00129	0.02398
2-Fluor-7-nitrofluoren	<u>44</u>	0.0932	0.1117	0.0736	0.65588	0.0306	0.00675
2-Chlor-7-nitrofluoren	<u>45</u>	0.1125	0.1334	0.0734	0.69511	0.02527	0.00483
2-Brom-7-nitrofluoren	<u>46</u>	0.0984	0.0996	0.0735	0.68614	0.02727	0.00523
Acridin	<u>47</u>	0.0435	0.1093	0.0934	0.70300	0.00004	3·10 ⁻⁰⁶

Name	Nummer	I(12 D)/I(24 D)	I(13 D)/I(24 D)	I(36 D)/I(24 D)	I(26 D)/I _{sum}	I(42 D)/I _{sum}	I(32 D)/I _{sum}
Tetraphenylporphyrin	48	0.0432	0.0302	0.0788	0.72774	0.01172	0.00286
2-Aminoanthracen	49	0.0334	0.1238	0.0679	0.64466	0.00152	0.00244
2-Aminofluoranthen	50	0.0132	0.0093	0.0932	0.77207	0.0045	0.00355
3-Aminofluoranthen	51	0.0734	0.0834	0.0645	0.59321	0.00371	0.00155
2-Aminofluoren-9-on	52	0.0534	0.0773	0.0645	0.66258	0.00558	0.01101
4-Aminofluoren-9-on	53	0.0654	0.0731	0.0544	0.66179	0.00401	0.00341
2,3-Diaminonaphtalin	54	0.0223	0.0574	0.0945	0.74341	0.01269	0.00354
2-Aminopyridin-3-carbonsäure	55	0.0834	0.0432	0.0735	0.84754	0.0117	0.00178
3-Aminophenol	56	0.1001	0.0791	0.1001	0.79829	0.01188	0.00369
3-Aminobenzoesäure	57	0.1003	0.0574	0.0845	0.6996	0.0119	0.01622
1,12-Diaminododecan	58	0.0453	0.5342	0.0845	0.7747	0.00567	0.0036
Nylon-6	59	0.0976	0.3564	0.0343	0.43572	0.03105	0.3252
Nylon-66	60	0.0677	0.3801	0.0478	0.51424	0.02958	0.21019
2-Nitrofluoren-9-on	62	0.0674	0.1033	0.0745	0.63123	0.0414	0.00607
9-Nitroanthracen	63	0.0979	0.1274	0.0799	0.67584	0.04821	0.0052
1-Nitropyren	64	0.0956	0.0556	0.0668	0.61916	0.02641	0.01107
2-Nitrofluoranthen	65	0.1546	0.1546	0.0657	0.63549	0.02934	0.01842
Dinoseb	66	0.0965	0.0053	0.0966	0.73696	0.03395	0.00713
Atrazin	67	0.0299	0.2281	0.0967	0.9028	0.06515	0.00017
Desethylatrazin	68	0.0400	0.3119	0.0967	0.89232	0.07262	0.007
Terbutylazin	69	0.0335	0.2317	0.0544	0.90288	0.0936	0.00528
Hydroxyatrazin	70	0.0435	0.3421	0.0623	0.82563	0.1058	0.0115
Harnstoff	71	0.0244	0.2476	0.0626	0.70011	0.29781	0.001
Benzo[b]-naphto[2,1-d]-thiophen	73	3.1908	0.6342	0.0001	0.05389	0.00152	0.23683
Natriumnitrat	75	0.0400	0.0634	0.0945	0.06372	0.00938	0.89153
Natriumcarbonat	76	1.7186	0.0832	0.0003	0.13523	0.01315	0.73999
c(76)/c(75+76)=0.1	80	0.2481	0.0508	0.0005	0.12763	0.02367	0.78289
c(76)/c(75+76)=0.3	81	0.4701	0.0624	0.0006	0.15023	0.03445	0.72622
c(76)/c(75+76)=0.5	82	0.3246	0.0763	0.0005	0.14563	0.02406	0.69745
c(76)/c(75+76)=0.7	83	1.3767	0.0867	0.0005	0.13564	0.02793	0.75903
c(76)/c(75+76)=0.9	84	1.7727	0.1028	0.0004	0.06057	0.01548	0.87302
c(76)/c(74+76)=0.0	90	0.0505	0.0297	0.0008	0.2971	0.03173	0.60252
c(76)/c(74+76)=0.1	91	0.1551	0.0322	0.0007	0.37411	0.03406	0.74889
c(76)/c(74+76)=0.3	92	0.4682	0.0449	0.0008	0.06611	0.01408	0.90313
c(76)/c(74+76)=0.5	93	0.6863	0.0510	0.0008	0.05635	0.01354	0.91794
c(76)/c(74+76)=0.7	94	1.1329	0.0720	0.0006	0.07146	0.01773	0.89373
c(76)/c(74+76)=0.9	95	1.5253	0.0921	0.0004	0.10387	0.0234	0.84093
c(76)/c(74+76)=1.0	96	1.7523	0.0948	0.0007	0.27074	0.02859	0.68725

Tab. 11.1: Intensitätenverhältnisse von Reinsubstanzen zur Verbindungscharakterisierung mit nSIMS (Beschub: Ar⁺, 5 keV, 80 µA·cm⁻²; I_{sum} = I(24 D)+I(26 D)+I(32 D)+I(42 D))

12 Zeitprofilanhang

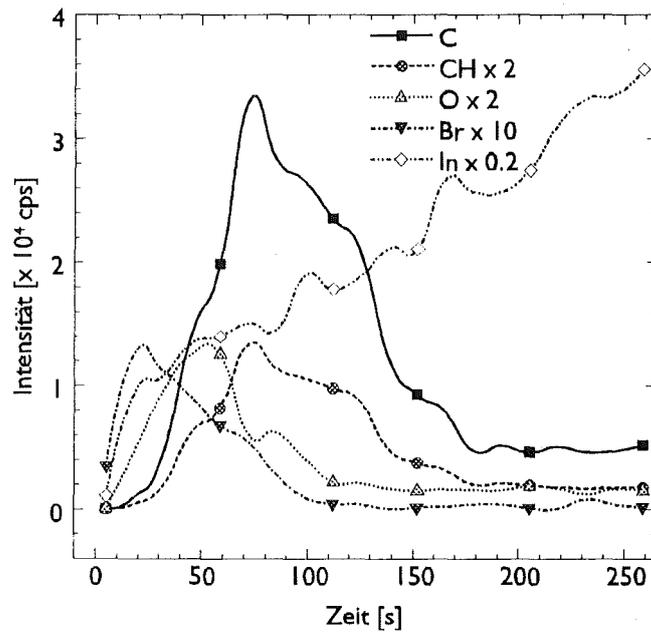


Abb. 12.1: SNMS-Zeitprofil der Größenfraktion $0.3-0.8 \mu\text{m}$ der Verpackungsmaterialpartikel (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

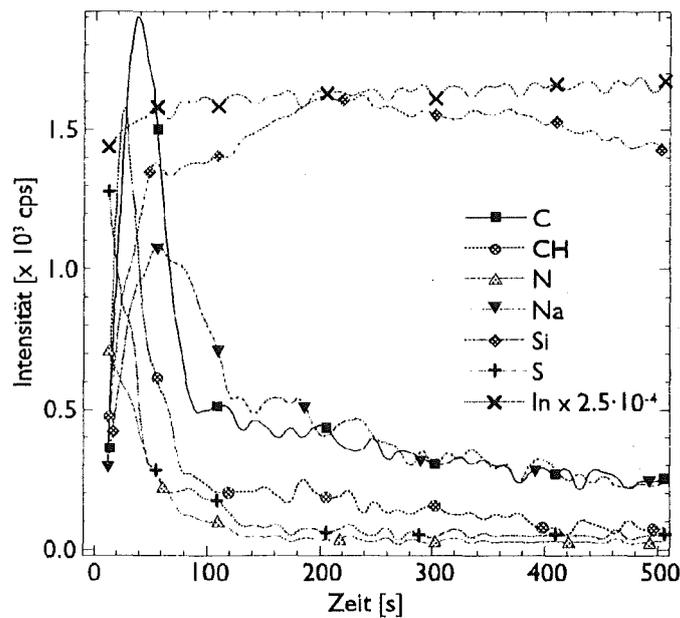


Abb. 12.2: SNMS-Zeitprofil der Größenfraktion $d_{75} = 1.2-3.5 \mu\text{m}$ der Aerosolpartikel aus Leopoldshafen vom 23.5.93 (Beschuß: Ar^+ , 400 eV, $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).