



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 274 117 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
08.01.2003 Patentblatt 2003/02

(51) Int Cl.7: **H01J 49/40, H01J 49/04**

(21) Anmeldenummer: **02013194.2**

(22) Anmeldetag: **15.06.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Zimmermann, Ralf, Prof. Dr.**
80339 München (DE)
• **Ferge, Thomas**
80339 München (DE)
• **Kettrup, Antonius, Prof. Dr.**
59821 Ansberg (DE)

(30) Priorität: **05.07.2001 DE 10132735**

(71) Anmelder: **GSF-Forschungszentrum für Umwelt
und Gesundheit GmbH**
85764 Oberschleissheim (DE)

(54) **Verfahren und Vorrichtung zum Nachweis der chemischen Zusammensetzung von Aerosolpartikeln**

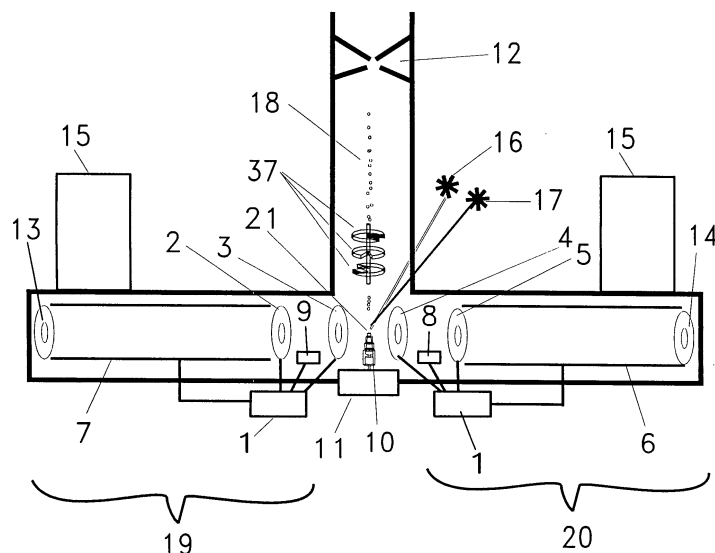
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Aerosolpartikeln.

Aufgabe der Erfindung ist eine Vorrichtung und ein Verfahren zur quantitativen on-line Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Aerosolpartikeln.

Gelöst wird diese Aufgabe durch Einführen eines Aerosol- oder Partikelstrahls in eine Ionenquelle eines Flugzeitmassenspektrometers senkrecht zur Flugrichtung der nachzuweisenden Ionen wobei der Aerosol-

oder Partikelstrahl in der Ionisationsregion der Ionenquelle auf eine beheizbare Fläche trifft, Heizen dieser beheizbaren Fläche auf eine vorwählbare Temperatur und Nachweis der an der beheizbaren Fläche direkt gebildeten Ionen im Flugzeitmassenspektrometer, und durch eine Partikelstrahlquelle welche einen gerichteten Strahl erzeugt, ein Flugzeitmassenspektrometer, Ionisationseinrichtungen sowie durch eine heizbare Fläche mit Halterung in der Flugbahn des gerichteten Strahls im Bereich der Ionisationsregion in der Ionenquelle des Flugzeitmassenspektrometers.

Fig. 1



EP 1 274 117 A2

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Aerosolpartikeln.

[0002] Neben Parametern wie der Partikelgrößenverteilung und der Partikelkonzentration ist die chemische Zusammensetzung der Partikel besonders bedeutend, da vermutlich Eigenschaften wie chemische Reaktivität und biologische Wirksamkeit damit assoziiert sind. Weiterhin werden vor allem auf der Oberfläche adsorbierte Verbindungen als bedeutender Faktor diskutiert, der für die Wirkung von Aerosolen auf die menschliche Gesundheit verantwortlich sein kann.

[0003] Verfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Aerosolpartikeln beruhen als on-line Verfahren z. B. auf der Lasermassenspektrometrie. Mit diesen Methoden können allerdings keine quantifizierbaren Aussagen getroffen werden. Quantifizierbare Analysemethoden sind nur off-line verfügbar, d. h. die chemische Zusammensetzung kann nur von einer aufgesammelten Probe quantitativ bestimmt werden. Eine weitere elegante Möglichkeit zur Quantifikation der chemischen Zusammensetzung ist die thermische Verdampfung von Partikeln und Partikelbestandteilen. Hierbei werden durch schnelles Aufheizen der Partikel auf eine bestimmte vorgewählte Temperatur die Bestandteile quantitativ verdampft und ionisiert und können somit in einem Massenspektrometer analysiert werden.

[0004] Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Aerosolpartikeln erfolgt an gesammelten Proben mit verschiedenen Analysemethoden. Hierzu zählen beispielsweise Extraktion und gaschromatographische Auftrennung organischer Bestandteile [1] oder die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung mittels PIXE [2]. Nachteil dieser Methoden ist allerdings deren off-line Charakter, da hierfür Partikelproben über längere Zeiträume gesammelt werden müssen. Solche Filterproben haben aber den Nachteil, dass bei der Analyse keinerlei Aussagen über die Größenverteilung und eventuelle Verteilung der chemischen Bestandteile der Partikel über den gemessenen Größenbereich getroffen werden können. Wichtige Erkenntnisse sind aber gerade über die Morphologie und die Zusammensetzung einzelner oder einiger weniger Partikel zugänglich. Off-line Einpartikelanalytik ist beispielsweise mit der Laser-Mikrosonden-Massenspektrometrie möglich [2, 3]. Sie erlaubt die chemische Charakterisierung einzelner Partikel. Nachteil ist allerdings auch hier der off-line Charakter der Methode, da wie bei den Filtermethoden zunächst Partikel gesammelt und zur Analyse gebracht werden müssen. Problem hierbei ist, dass im Lauf der Zeit, die zwischen Probensampling und -analyse liegt, auf der Oberfläche der Partikel adsorbierte Verbindungen verdampfen und damit für einen eventuellen Nachweis verloren gehen. Ebenso möglich sind chemische Umwandlungen innerhalb des Partikels, die während

Lagerung oder Transport der Proben auftreten können.

[0005] In der Literatur sind auf Basis der Massenspektrometrie arbeitende Analysegeräte bekannt, welche die chemische Zusammensetzung von Aerosolpartikeln erlauben, wobei on-line Analytik einzelner Teilchen möglich ist [4, 5]. Die Aerosolpartikel werden aus dem atmosphärisch getragenen Zustand mittels eines speziellen Einlasssystems in das Vakuum eines Massenspektrometers transferiert. Die chemische Analyse erfolgt nach der Größenbestimmung (mittels einer Lichtschrankentechnik - aerodynamischer Durchmesser) nach dem Prinzip der Lasermikroprobenmassenspektrometrie (Ionisation mit intensiv fokussierten Laserpulsen geeigneter Wellenlängen zur Elementbestimmung bzw. zum Nachweis von Fragmenten organischer Spezies).

[0006] Einteilchen-Lasermassenspektrometrie wurde in den letzten Jahren erfolgreich für eine Reihe von Untersuchungen an Umweltaerosolen oder an im Labor generierten Partikeln verwendet.

[0007] Eine Einteilchenanalytik dieser Art erlaubt allerdings nur qualitative Aussagen über die Zusammensetzung der Partikel, da hierbei die relativ geringe Empfindlichkeit und die starken Matrixeffekte als deutliche Nachteile festzuhalten sind. Weiterhin steht die erhaltene Signalintensität nicht in einem linearen Zusammenhang mit der absoluten Menge an vorhandener Spezies.

[0008] Eine Methode zur Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung von Partikeln mit massenspektrometrischen Methoden beruht auf der thermischen Verdampfung der Aerosole auf einer beheizten Fläche und nachfolgender Ionisation der gebildeten Molekülwolke mittels Laserstrahlung [6]. Durch die Verwendung eines Quadrupolmassenspektrometers ist allerdings nur der Nachweis einer einzigen Masse und somit Molekülspezies pro Zeiteinheit möglich.

[0009] Bei Verwendung eines time-of-flight Massenspektrometers wäre der Nachweis sämtlicher gebildeter Ionen pro Zeiteinheit möglich, womit eine quantitative Bestimmung sämtlicher Partikelbestandteile möglich wird.

[0010] Aufgabe der Erfindung ist eine Vorrichtung und ein Verfahren zur quantitativen on-line Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Aerosolpartikeln.

[0011] Gelöst wird diese Aufgabe durch die Merkmale der Patentansprüche 1 und 11. Die Unteransprüche beschreiben vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung.

[0012] Das Messprinzip beruht auf der thermischen Verdampfung der Partikel auf einer beheizten Fläche und Detektion der direkt gebildeten Ionen bzw. Ionisation und nachfolgende Detektion der gebildeten gasförmigen Moleküle und Molekülfragmente mittels verschiedener Ionisationstechniken. Hierzu zählen Laserionisation mit verschiedenen Wellenlängen (266nm für REM-PI - resonance enhanced multiphoton ionisation, 118nm für Vacuum-UV single photon ionisation - VUV-SPI) sowie lichtinduzierte Elektronenstoßionisation (LEI) [7, 8].

[0013] Für eine schnelle (zur Erhaltung der on-line Fähigkeit) und vollständige (zum Nachweis aller gebildeten Ionen) Analytik eignet sich vor allem die Flugzeitmassenspektrometrie (TOFMS). Die beheizte Fläche muss so in die Ionisationskammer eingebracht werden, dass die für die Beschleunigung der gebildeten Ionen benötigten Felder möglichst wenig gestört werden. Dies kann durch die spezielle geometrische Ausführung und Anordnung dieser Oberfläche bewerkstelligt werden. In erster Linie eignen sich hierfür räumlich kleine Flächen, wie die abgeflachte Spitze einer dünnen Nadel. Mit einem TOF-Massenspektrometer werden nun über die Detektion der gebildeten Ionen Analysen der Partikel vorgenommen. Dabei wird neben dem aerodynamischen Durchmesser der Partikel auch deren chemische Zusammensetzung quantitativ bestimmt. Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen mit Hilfe der Figuren 1 bis 4 näher erläutert.

[0014] Dabei zeigt

die Fig. 1 eine schematische Darstellung der Gesamtapparatur

die Fig. 2 verschiedene Typen von beheizbaren Oberflächen sowie deren geometrische Anordnungsmöglichkeiten

die Fig. 3 beispielhafte Ausführungen der heizbaren Ionisationsfinger

die Fig. 4 Chopper-Vorrichtungen zur Größenselektion.

[0015] Die Figur 1 zeigt ein typisches bipolares Aerosol-Flugzeitmassenspektrometer. Im Einlasssystem 12 werden die Partikel durch ein Skimmer-System mit differentiellen Vakuumpumpstufen schlagartig von der Gasphase separiert und in Abhängigkeit ihrer Masse und damit gekoppelter Größe beschleunigt. Es bildet sich ein Partikelstrahl 18 aus. In den Ionisationsbereich gelangen nur Partikel einer bestimmten Größenfraktion, die durch ein System von zwei zeitlich gekoppelten Chopperrn 37 gelangen können (Figur 4a). Hierbei können nur diejenigen Partikel ungehindert bis in die Ionisationskammer vordringen, die eine zur Umlauffrequenz der Chopper passende Geschwindigkeit besitzen. Bei Verwendung von 3 Chopperrn 37 (Figur 4b) wird durch die erhöhten Anforderungen der Größenbereich enger, die Fraktionierung also feiner.

Die so ermittelte Geschwindigkeit der Aerosolpartikel kann dann bei bekannter Einstellung der Chopperposition und Umlauffrequenz, die über ein Lichtschrankensystem (in der Zeichnung aus Platzgründen nicht dargestellt) bestimmt und eingeregelt werden kann, zur Berechnung der Flugzeit bis zum Auftreffen auf die beheizte Prallfläche 1 verwendet werden. Dies ist für die Triggerung der Ionisationslaser 17 sowie für die Triggerung der gepulsten Ionenextraktion im Massenspektrometer notwendig. Beim Auftreffen auf die beheizte Fläche werden die Bestandteile des Aerosolpartikels thermisch

verdampft und ionisiert. Die bei der Verdampfung direkt gebildeten Ionen und die mit Laserstrahlung geeigneter Wellenlänge nachionisierten Bestandteile der gebildeten Molekülwolke werden sodann massenspektrometrisch nachgewiesen.

[0016] In Figur 2 a bis g sind mögliche geometrische Ausführungen der beheizbaren Fläche gezeigt.

[0017] Die Verwendung von räumlich in der Abzugsrichtung der Ionen möglichst wenig ausgedehnten Ionisationsfingern ist notwendig um die elektrischen Felder, die zum Abzug der gebildeten Ionen aus der Ionenquelle benötigt werden, geringst möglich zu beeinträchtigen. Diese beheizten Elemente 22, 23, 24, 25, 26, 28 sind kollinear zum Aerosolstrahl ausgerichtet, so dass die Partikel auf der am oberen Ende ausgeformten Prallfläche 1 auftreffen. Geometrische Möglichkeiten für die Ausformung der Ionisationsfinger sind beispielsweise eine spitze Nadel 22, ein drahtförmiger Körper 23 mit abgeflachter Prallfläche 1 oder ein konisch zulaufender Körper 24 mit abgeflachter Prallfläche 1. Geringe Abweichungen in der Fokussierung des Aerosolstrahls 18 können beispielsweise durch Vergrößerung der Prallfläche 1 ausgeglichen werden. Dies kann weitestgehend ohne Beeinflussung der elektrischen Felder in der Ionenquelle durch die Ausformung der Prallfläche als gestreckte rechteckige Prallfläche 1 erreicht werden. Als Körper kommt hierbei ein geeignet angeordneter plattenförmiger Körper 25 in Frage. Die Beheizung der Elemente 22, 23, 24, 25 kann beispielsweise durch thermische Leitung (d.h. durch z.B. den Kontakt mit einem elektrisch auf Temperaturen von 30-2800 °C gebrachten Körper) oder durch Bestrahlung der Target-Region 1 mit IR-Laserlicht erfolgen. Weiterhin kann die gestreckte Prallfläche durch ein Heizband 26, welches über die Kontaktdrähte 27 geheizt wird, gebildet werden. Die durch das Heizband 26 gebildete Fläche kann auch gepulst kurzzeitig auf die gewünschte Temperatur gebracht werden um eine auf der kälteren Fläche aufgesammelte Partikelmenge (bzw. deren thermisch verdampfbaren Anteil) quantitativ zu verdampfen und wie beschrieben zu ionisieren und zu analysieren.

[0018] Eine Möglichkeit für die verbesserte Aufheizung der gestreckten Prallfläche durch IR-Laserstrahlung besteht in der geometrischen Ausformung als drahtförmigem Körper mit t-förmiger Targetregion 28. Durch die Einschnürung am Übergang zwischen Prallfläche 1 und Draht kann die Wärmeübertragung aus dem Bereich der Fläche vermindert werden, wodurch diese Geometrie vor allem für den Einsatz mit IR-Laserpulsen geeignet ist.

[0019] Eine mögliche Ausführung eines Ionisationsfingers ist in Figur 3a gezeigt. Hier wird ein drahtförmiges Objekt 29 durch Kontakt mit einem Heizelement 32 auf die gewünschte Temperatur gebracht. Zur Isolierung ist es von Keramikhüllen 30 umgeben, deren Oberflächen mit einer dünnen Metallschicht belegt sind, die über eine Drahtzuleitung auf Potential gelegt werden können. Weiterhin kann die Beheizung der Target-Re-

gion 1, wie in Figur 3b gezeigt, nur in einer dünnen Schicht erfolgen. Hierzu wird die Prallfläche 1 als dünnes hochohmiges Plättchen oder Beschichtung 33 ausgeführt, welche mit elektrischen Zuleitungen 34 und Ableitungen 35 verbunden ist, welche durch eine dünne Isolatorschicht 36 getrennt sind.

[0020] Eine weitere Möglichkeit zur Ionisation der verdampften Bestandteile ist die chemische Ionisation mit einem Reaktivgas (beispielsweise Ammoniak, NH_3). Dieses kann über einen Kapillareinlass über die beheizte Fläche geleitet werden und mit den durch Aufprall auf die Prallfläche 1 gebildeten Ionen und Molekülen unter Einfluss von Elektronenbeschuss (LEI) reagieren. Diese so chemisch veränderten ionischen Bestandteile können danach auf die beschriebene Weise im TOFMS nachgewiesen werden.

[0021] Statt des Skimmer-Systems kann zur Ausbildung eines Partikelstrahls auch ein alternativer Einlass verwendet werden, um feine und ultrafeine Partikel zu analysieren. Hierzu wird das polydisperse Aerosol zuerst mittels einer aerodynamischen Linse [9] zu einem Partikelstrahl fokussiert und anschließend wieder durch ein System von 2 bis 3 zeitlich gekoppelten Choppern 37 eine bestimmte Größenfraktion herausselektiert (Figur 4). Hierbei können wiederum nur diejenigen Partikel, die eine geeignete Geschwindigkeit und die damit korrelierte Größe besitzen ungehindert durch die rotierenden Chopper 37 gelangen und auf die beheizte Prallfläche 1 treffen. Mit dieser Vorrichtung kann dann in Experimenten mit gepulster Ionenextraktion die Zusammensetzung feiner Partikel bestimmt werden. Der Bereich der ultrafeinen Partikel ($< 150 \text{ nm}$) kann jedoch mit dem beschriebenen Chopper-System nicht mehr in verschiedene Größenintervalle fraktioniert werden, da die Geschwindigkeit der unterschiedlichen Partikel in diesem Größenbereich nahezu identisch wird. Eine Unterscheidung der verschiedenen Größenfraktionen in diesem Bereich ist jedoch mit einem elektrostatischen Klassifizierer möglich. Dieser selektiert aufgrund der Mobilität in einem elektrischen Feld eine bestimmte Größenfraktion aus dem polydispersen Aerosol, diese Partikel werden danach durch die aerodynamische Linse in einen Strahl fokussiert und auf die beheizte Fläche gerichtet. Ein einzelner Chopper (Figur 4c) ermöglicht hier beispielsweise wieder das Auftreffen von definierten Partikelmengen auf die Fläche. Wird die Fläche gepulst beheizt können mit dieser Vorrichtung auch ultrafeine Partikel quantitativ analysiert werden. Da die Anzahl an Molekülen auf der Oberfläche von feinen und ultrafeinen Molekülen nur sehr gering ist, ist ein Nachweis dieser Moleküle auf einzelnen Partikeln nur schwer zu bewerkstelligen. Durch Aufsammeln einer gewissen Menge kann man jedoch die Menge an Analytmolekülen erhöhen und einen Nachweis ermöglichen. Durch die beschriebene Probenahme werden jedoch die Nachteile der herkömmlichen off-line Methoden vermieden, da die Analyse quasi zur selben Zeit stattfindet (on-line).

[0022] Für den Nachweis können vorteilhaft doppelte

Reflektron-Spektrometer verwendet werden. Diese eignen sich wegen des möglichen gleichzeitigen Nachweises sowohl positiver wie auch negativer Ionen sehr gut für eine Analytik von Aerosolpartikeln. Die Verwendung eines doppelten TOFMS Systems und gepulsten Spannungen zum Abzug der Ionen ("delayed extraction" Technik) erlaubt somit eine große Variabilität im Nachweis der chemischen Partikelzusammensetzung und Partikeleigenschaften.

[0023] Im folgenden sind beispielhaft mögliche Ausgestaltungen von Verfahren vorgestellt. Sie beziehen sich auf die Figur 1. Hierbei ist zu beachten, dass die ionenoptischen Elemente in Figur 1 nicht vollständig dargestellt sind.

1. Verwendung eines doppelten Reflektron TOFMS im bipolaren Mode (ein Flugrohr 19 für die negativen, ein Flugrohr 20 für die positiven Ionen), ständiger Beheizung der Fläche 1. und Nachionisationslaserpuls 17. An den Blenden 2, 3, 4, 5 der Ionenquelle liegen bereits geeignete Potentiale an. Direkte Ionen, die durch thermische Ionisation gebildet werden, werden kontinuierlich abgezogen. Nach einem Ionisationslaserpuls 17 werden die photoionisierten oder durch Elektronenstoß ionisierten (LEI) positiven Molekülionen am TOFMS 20 nachgewiesen. Ständig direkt gebildete Ionen werden nur als Untergrundrauschen aufgenommen und sind somit unsichtbar.

Im TOFMS 20 werden somit nur Verbindungen, die verdampft wurden und über REMPI oder VUV ionisiert wurden nachgewiesen.

2. Verwendung eines doppelten Reflektron TOFMS im bipolaren Mode, ständiger Beheizung der Fläche 1 und Nachionisationslaserpuls 17. Das Zentrum der Ionenquelle ist feldfrei während der thermischen Verdampfung auf der beheizten Fläche 1. Direkt gebildete positive und negative Ionen werden nicht beeinträchtigt. Nach dem Ionisieren der verdampften neutralen Moleküle mittels eines Ionisationslaserpulses mit geeigneter Wellenlänge 17, oder mit Elektronenstoßionisation (LEI) werden die Blenden 2, 3, 4, 5 der Ionenquelle schlagartig auf Hochspannung gelegt. Das TOFMS wird im bipolaren Modus betrieben (ein Flugrohr 19 für die negativen Ionen, ein Flugrohr 20 für die positiven Ionen). Die direkt gebildeten positiven Ionen und die durch Photoionisation oder Elektronenstoß gebildeten positiven Ionen werden im TOFMS 20 nachgewiesen, die direkt gebildeten negativen Ionen im TOFMS 19.

3. Verwendung eines doppelten Reflektron TOFMS, ständig beheizter Fläche 1 und chemischer Ionisation durch ein Reaktivgas induziert durch Elektronenstoß (LEI). An den Blenden 2, 3, 4, 5 der Ionenquelle liegen bereits geeignete Potentiale an. Direkte Ionen, die durch thermische Ionisation gebildet werden, werden kontinuierlich abgezogen.

Durch Laserpulse ausgelöste Elektronen induzieren die chemische Ionisation durch Reaktion mit dem eingeleiteten Gas. Das TOFMS wird im bipolaren Modus betrieben (ein Flugrohr 19 für die negativen Ionen, ein Flugrohr 20 für die positiven Ionen). Die durch chemische Ionisation gebildeten positiven Ionen werden im TOFMS 20 nachgewiesen. Ständig direkt gebildete Ionen werden nur als Untergrundrauschen aufgenommen und sind somit unsichtbar.

4. Verwendung eines doppelten Reflektron TOFMS, ständig beheizter Fläche 1 und chemische Ionisation durch ein Reaktivgas induziert durch Elektronenstoß (LEI). Das Zentrum der Ionenquelle ist feldfrei während der Verdampfung auf der beheizten Fläche. Eventuell direkt durch thermische Ionisation gebildete Ionen werden nicht beeinflusst. Durch Laserpulse ausgelöste Elektronen induzieren die chemische Ionisation durch Reaktion mit dem eingeleiteten Gas. Danach werden die Blenden 2, 3, 4, 5 schlagartig auf Hochspannung gelegt. Das TOFMS wird im bipolaren Modus betrieben (ein Flugrohr 19 für die negativen Ionen, ein Flugrohr 20 für die positiven Ionen). Die durch chemische Ionisation gebildeten positiven Ionen sowie die direkt gebildeten positiven Ionen werden im TOFMS 20 nachgewiesen, die direkt gebildeten negativen Ionen werden im TOFMS 19 nachgewiesen.

5. Verwendung eines doppelten Reflektron TOFMS und kurzzeitig gepulst beheizter Fläche. Das innere der Ionenquelle ist feldfrei während dem Auftreffen der Partikel auf die Prallfläche 1. Da die Temperatur zu Beginn noch niedrig ist, werden die Partikel auf der Fläche aufgesammelt. Durch einen Heizpuls werden schlagartig Partikel und Verbindungen von der Oberfläche der Partikel verdampft und thermisch ionisiert. Danach wird schlagartig an die Blenden 2, 3, 4, 5 Hochspannung angelegt. Die direkt durch thermische Ionisation gebildeten positiven Ionen werden im TOFMS 20 nachgewiesen, die direkt gebildeten negativen Ionen werden im TOFMS 19 nachgewiesen.

6. Verwendung eines doppelten Reflektron TOFMS mit gepulster Beheizung der Prallfläche und Nachionisationslaserstrahlen. An den Blenden 4, 5 liegt zu Beginn schon eine geeignete Spannung an. Nach dem kurzzeitigen Aufheizen der Fläche direkt gebildete positive Ionen werden im TOFMS 20 nachgewiesen. Direkt gebildete negative Ionen werden zwar durch die Blenden 2, 3 abgezogen, aber z. B. durch ein Deflektionsfeld durch die Ablenkung so abgelenkt, dass sie den Detektor 13 des TOFMS 19 nicht erreichen. Vor dem Nachionisationslaserpuls 17 werden die Spannungen der Blenden 2, 3 auf geeignete Hochspannungen gelegt um im TOFMS 19 positive Ionen aus der Ionenquelle abziehen (die direkten Ionen haben bereits die Ionenquelle verlassen und sind im feld-

freien Driftraum des TOFMS 20). Gleichzeitig wird das Deflektionsfeld abgeschaltet. Die durch die Nachionisation mit einem Laserpuls oder Elektronenstoß gebildeten positiven Ionen werden im TOFMS 19 nachgewiesen. Gleichzeitig kann ein Deflektionsfeld im Bereich der Ionenquelle im TOFMS 20 an die Elektrode 8 gelegt werden um eventuell gebildete negative Ionen vom Detektor 14 im TOFMS 20 abzuhalten.

Im positiven MS des TOFMS 20 sind die direkt über thermische Ionisation gebildeten Ionen sichtbar.

Im positiven MS des TOFMS 19 sind die durch die Nachionisation gebildeten Ionen sichtbar.

15 Anwendungsbeispiele

[0024]

a) Prozessanalytik (z. B. Verbrennungsaerosole aus industriellen Quellen)

Bei Verbrennungsprozessen entstehen eine große Anzahl von Partikeln. Diese können unterschiedliche chemische Eigenschaften aufweisen. Neben dem Partikelkern wird auch die Beladung der Partikel mit toxischen organischen Verbindungen als gesundheitsrelevanter Parameter diskutiert. Dabei ist auch eine möglichst genaue Kenntnis der exakten Mengen an chemischen Substanzen vonnöten um definierte Aussagen über die Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit zu erhalten.

Durch eine quantifizierbare on-line Analytik von Aerosolpartikeln in Abhängigkeit der Prozessparameter können umwelt- und gesundheitsschonende Verbrennungsbedingungen gefunden werden (prozessintegrierter Umweltschutz).

b) Monitoring von Umweltaerosolen

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lässt sich das Umweltaerosol umfassend charakterisieren (aerodyn. Durchmesser, quantitative chemische Zusammensetzung). Dies ist interessant z. B. um die Belastung der Bevölkerung mit anthropogenen Aerosolen und deren gesundheitliche Auswirkungen zu erfassen.

c) Überwachung der Produktion definierter Nanopartikel

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich künstlich erzeugte bzw. produzierte Aerosole umfassend charakterisieren (aerodyn. Durchmesser, quantitative chemische Zusammensetzung). Dies ist interessant um z. B. die Produktions/Prozessbedingungen zu optimieren und zu überwachen.

Bezugszeichenliste:

55 [0025]

1 elektronisch gesteuerte, individuell pulsare Spannungsversorgung für Blenden (2, 3, 4, 5), Li-

	ner (6, 7), Ablenkplatten (8, 9) und andere ionen-optische Elemente (nicht dargestellt)	
2	Zweite Blende von TOFMS 19	
3	Erste Blende von TOFMS 19	
4	Erste Blende von TOFMS 20	5
5	Zweite Blende von TOFMS 20	
6	Liner von TOFMS 20	
7	Liner von TOFMS 19	
8	Ablenkplatte von TOFMS 20	
9	Ablenkplatte von TOFMS 19	10
10	beheiztes Objekt	
11	Vakuumschleuse für heizbares Element	
12	Einlasssystem mit Skimmern	
13	Detektor von TOFMS 19	
14	Detektor von TOFMS 20	15
15	Vakuumpumpen	
16	gepulster Laserstrahl zur Aufheizung der Prallfläche 21 (i. a. IR-Licht, z. B. 10.6 µm aus CO ₂ -Laser)	
17	gepulster Laserstrahl zur Nachionisation mit REMPI oder Einphotonenionisation (i. a. UV oder VUV, 0.1-30ns Pulsbreite, 0.01-100000 µJ/Puls)	20
18	Aerosol-Partikelstrahl	
19	Erstes TOFMS für negative (bipolarer Mode) oder positive Ionen	25
20	Zweites TOFMS für positive Ionen	
21	Prallfläche	
22	Nadelförmiger Körper	
23	Drahtförmiger Körper	
24	Konisch ausgezogener Körper	30
25	Plattenförmiger Körper	
26	Heizband oder -wendel	
27	Kontaktdrähte	
28	Drahtförmiger Körper mit t-förmiger Targetregion	
29	Konusförmig ausgezogener Körper	35
30	Metallbeschichtete Keramikhüllen	
31	Kontaktdrähte	
32	Heizelement	
33	Hochohmiges Plättchen	
34	Elektrische Zuleitung	40
35	Elektrische Ableitung	
36	Isolierung	
37	Chopper	

Literaturverzeichnis:

[0026]

- [1] Cass, G. R., *Organic molecular tracers for particulate air pollution sources*, trends in analytical chemistry, **17(6)**, 356-366, 1998.
- [2] K. Willeke, P. A. Baron (Ed.), *Aerosol Measurement*, Van Nostrand Reinhold, New York 1993.
- [3] R. Zimmermann, L. Van Vaeck, A. Adams, M. Davidovic, M. Beckmann, *Analysis of the organic adsorbat layer on soot particles from an incineration plant by fourier transform laser microprobe mass spectrometry (FT-LMMS) : Chemical fingerprints*,

Environmental Science and Technology, (submitted).

[4] S. H. Wood, K. A. Prather, *Time-of-flight mass spectrometry methods for real time analysis of individual aerosol particles*, trends in analytical chemistry, **17(6)**, 346-356, 1998.

[5] A. Trimborn, K.-P. Hinz, B. Spengler, *Online analysis of atmospheric particles with a transportable laser mass spectrometer*, Aerosol Science and Technology, **33(1-2)**, 191-201, 2000.

[6] J. T. Jayne, D. C. Leard, X. Zhang, P. Davidovits, K. A. Smith, C. E. Kolb, D. R. Worsnop, *Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles*, Aerosol Science & Technology, **33(1-2)**, 49-70, 2000.

[7] H. J. Heger, R. Zimmermann, R. Dorfner, M. Beckmann, H. Griebel, A. Kettrup, U. Boesl, *On-line emission analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons down to pptv concentration levels in the flue gas of an incineration pilot plant with a mobile resonance-enhanced multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometer*, Analytical Chemistry, **71**, 46-57, 1999.

[8] F. Mühlberger, R. Zimmermann, *A mobile mass spectrometer for comprehensive on-line analysis of trace and bulk components of complex gas mixtures*, Analytical Chemistry (submitted).

[9] G. A. Petrucci, P. B. Farnsworth, P. Cavalli, N. Omenetto, *A differentially pumped particle inlet for sampling of atmospheric aerosols into a time-of-flight mass spectrometer: Optical characterization of the particle beam*, Aerosol Science and Technology, **33(1-2)**, 105-121, 2000.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Nachweis der chemischen Zusammensetzung von Aerosolpartikeln mit folgenden Verfahrensschritten:

a) Einführen eines Aerosol- oder Partikelstrahls oder eines Gasstrahls in eine Ionenquelle eines Flugzeitmassenspektrometers senkrecht zur Flugrichtung der nachzuweisenden Ionen wobei der Aerosol- oder Partikelstrahl in der Ionisationsregion der Ionenquelle auf eine beheizbare Fläche trifft.

b) Heizen dieser beheizbaren Fläche auf eine vorwählbare Temperatur

c) Nachweis der an der beheizbaren Fläche direkt gebildeten Ionen im Flugzeitmassenspektrometer oder Ionisieren der von den Aerosolteilchen oder Partikeln verdampften Substanzen und Nachweis der Ionen im Flugzeitmassenspektrometer.

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekenn-

zeichnet, dass die beheizbare Fläche zur Anreicherung der Aerosolteilchen oder Partikel auf eine niedrigere Temperatur gebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Ionisierung über *resonance enhanced multiphoton ionization* (REMPI) erfolgt. 5
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Ionisierung über Einphoton-Ionisation (single photon ionization = SPI) mit VUV Licht erfolgt. 10
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Ionisierung über Elektronenstoßionisation (EI) erfolgt. 15
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** Komponenten aus einem Gas-, Aerosoloder Partikelstrahl über thermische Ionisation an der beheizten Fläche direkt ionisiert wird. 20
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 **dadurch gekennzeichnet, dass** als beheizbare Fläche die Spitze einer Nadel verwendet wird, wobei die Nadel kollinear zum Aerosoloder Partikelstrahls angeordnet ist. 25
30
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 **dadurch gekennzeichnet, dass** als beheizbare Fläche ein Band verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 **dadurch gekennzeichnet, dass** als beheizbare Fläche ein Draht verwendet wird. 35
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 **dadurch gekennzeichnet, dass** ein bestimmter Teilchengrößenbereich für die Messung verwendet wird. 40
11. Vorrichtung zum Nachweis der chemischen Zusammensetzung von Aerosolpartikeln bestehend aus einer Ionenquelle, einer Gas-, Aerosol- oder Partikelstrahlquelle welche einen gerichteten Strahl erzeugt, einem Flugzeitmassenspektrometer, Ionisationseinrichtungen, **gekennzeichnet durch** eine beheizbare Fläche mit Halterung in der Flugbahn des gerichteten Strahls im Bereich der Ionisationsregion in der Ionenquelle des Flugzeitmassenspektrometers. 45
50

55

Fig. 1

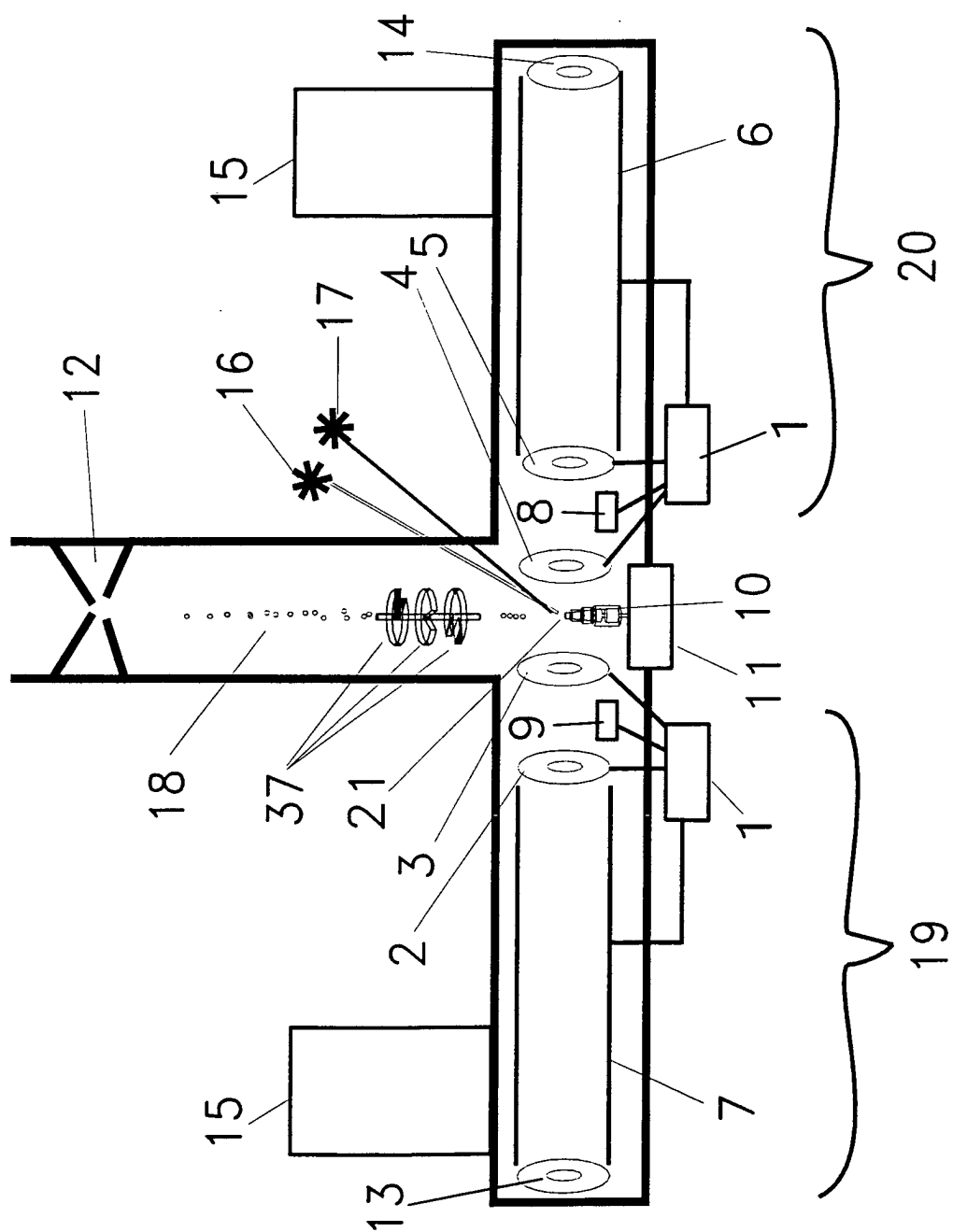


Fig. 2

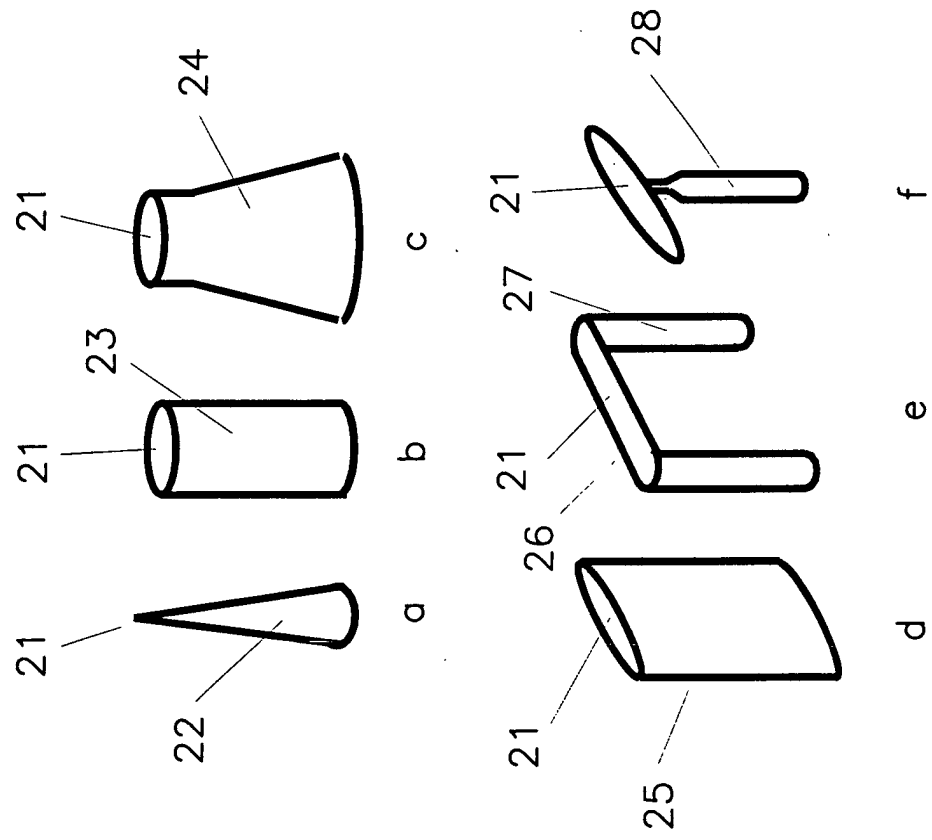


Fig. 3

