

Jörg Emanuel Rink

**Grundlegende Untersuchung
der Laserionisation und Laserdesorption
für die Spurenanalytik organischer Stoffe
in Festkörpern**

2., unveränderte Auflage



Laserspektroskopie und Lasermassenspektrometrie

Band 11

Zugl.: Diss., 2000

Bibliografische Information der Deutschen
Nationalbibliothek:

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese
Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie;
detaillierte bibliografische Daten sind im Internet
über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.
Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die
der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme
von Abbildungen, der Wiedergabe auf foto-
mechanischem oder ähnlichem Wege und der
Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben
– auch bei nur auszugsweiser Verwendung –
vorbehalten.

2., unveränderte Auflage (Erstauflage 2000)
frühere Ausgabe: ISBN 978-3-89675-778-4 (2000)

Copyright © utzverlag GmbH · 2021

ISBN 978-3-8316-8525-7

Printed in EU
utzverlag GmbH, München
www.utzverlag.de

Gliederung

1. Einleitung	1
2. Polzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs)	5
2.1. Vorkommen und Gefährdungspotential	5
2.2. Probengewinnung und konventionelle Meßmethoden zur PAK-Analyse	11
2.3. Alternative Extraktions- bzw. Meßmethoden von PAKs	14
3. Methode (REMPI / TOF-MS / LD)	16
3.1. Resonante Multiphotonenionisation (REMPI)	16
3.2. Flugzeitmassenspektrometrie (TOF-MS)	18
3.3. Laserdesorption (LD)	21
3.3.1. Laserinduzierte Thermische Desorption	22
3.3.1.1. Partielles thermisches Gleichgewicht zwischen Oberfläche und Adsorbat-Oberflächen-Bindung ('Bottleneck'-Mechanismus)	22
3.3.1.2. Thermisches Gleichgewicht zwischen Oberfläche und adsorbiertem Molekül	24
3.3.2. Laserinduzierte Nicht-Thermische Desorption	25
3.3.2.1. Schockwellen induzierte Desorption	25
3.3.2.2. Desorption in Folge mechanischer Spannungen	26
3.3.3. Resonante Desorption	27
3.3.4. MALDI verwandte Desorption	28
3.4. Anwendung der Kombination aus Laserdesorption und Lasermassenspektrometrie in der Analytik:	
Arbeiten anderer Forschungsgruppen	30
3.5. Ziel der vorliegenden Arbeit	33

4. Das Lasersystem	35
4.1. Die Funktionsweise eines OPO	35
4.2. Der dye-geseedete OPO	38
4.3. All-solid-state OPO	40
4.4. Auswirkung der OPO-Bandbreiten auf die spektrale Auflösung	43
4.5. Das Lasersystem im Labor	45
5. Die Optogalvanische Zelle (OGZ)	48
5.1. Der optogalvanische Effekt	48
5.2. Technischer Aufbau der OGZ	49
5.3. Test der neuen optogalvanischen Kalibrierereinheit	51
6. Experimenteller Aufbau	55
6.1. Grundlegender Experimenteraufbau	55
6.1.1. Reflektron und Detektor	56
6.1.2. Überschallgasstrahl	58
6.1.3. Ionenquelle	59
6.1.4. Experimentsteuerung	60
6.2. Konzepte verschiedener Laserdesorptionseinheiten	62
6.2.1. Experimenteller Aufbau zur hochdruckseitigen Desorption mit kontinuierlichem Trägergasstrahl	62
6.2.2. Experimenteller Aufbau zur hochdruckseitigen Desorption mit gepulstem Trägergasstrahl	65
6.2.2.1. Zeitmanagement	67
6.2.2.2. Kühleigenschaften des Jet	68
6.2.2.3. Desorption von Pyren	70
6.2.3. Desorption in separater Vakuumkammer	72
6.2.3.1. Einkopplung in freien Überschalljet	73
6.2.3.2. Einkopplung in geführten Gaspuls	75
6.2.4. Desorption in der Ionenkammer	78
6.2.4.1. Einkopplung in geführten Gaspuls	79
6.2.4.2. Einkopplung in freien Überschalljet	83

7. Das Desorptionsverhalten von PAKs	85
7.1. Testsubstanzen und -substrate	85
7.2. Massenspektren	87
7.3. Zeitliches Verhalten bei der Desorption	93
7.4. Readsorption von Pyren auf einem TiN-Waver	96
8. Desorptionsverhalten von PAKs aus Bodenproben	100
8.1. Bodenpräparation	100
8.2. Desorption von Pyren aus einer Bodenprobe	101
8.3. Desorption aus verschiedenen präparierten Bodenproben	104
8.3.1. Einsatz der neuen In-Line Desorptionsanordnung	104
8.3.2. Untersuchungen zur Desorption aus dickeren Bodenproben	105
8.3.3. Untersuchungen zur Linearität	110
8.3.4. Untersuchungen zur Sensitivität	111
8.4. Fazit zur Desorption aus Bodenproben	113
9. Untersuchung real kontaminiert Bodenproben	114
9.1. Arbeiten anderer Forschungsgruppen zur lasergestützten	
PAK-Analyse realer Bodenproben	115
9.1.1. Laserdesorption/Laserpostionisation und Massenspektrometrie	
einer vorbehandelten Bodenprobe	115
9.1.2. Laserdesorption/Laserionisation und Ionenmobilitätsspektrometrie ..	116
9.2. Eigene Messungen an real kontaminierten Bodenproben	118
9.2.1. PAH kontaminierte reale unbehandelte Bodenproben	118
9.2.1.1 Erde-USA	120
9.2.1.2 Erde-PANALYTIK	120
9.2.2. Analyse	121
9.2.2.1 Erde-USA	121
9.2.2.2 Erde-PANALYTIK	126
9.3. Vergleich der drei vorgestellten Arbeiten	130

9.4. Quantifizierung	131
9.4.1. Versetzen einer Bodenprobe mit verschiedenen Konzentrationen eines Stoffes	132
9.4.2. Untersuchungen zum Versetzen einer Bodenprobe mit einem Standard	133
9.4.2.1. Deuteriertes Pyren als Standard?	133
9.4.2.2. Zugabe von deuteriertem Pyren in Erde	135
9.5. Fazit zur Anwendung auf reale Bodenproben	139
10. Absorptionsspektroskopie von PAKs in der Gasphase	141
11. REMPI-Spektroskopie an desorbierten Molekülen.....	148
11.1. Stand der Technik	148
11.2. REMPI-Spektroskopie an den 16 EPA-PAHs	150
11.2.1. Zwei-Farben-REMPI-Spektroskopie von Benzo[k]fluoranthen	151
11.2.2 Ein-Farben-REMPI-Spektroskopie der 16 EPA-PAHs	154
12. Untersuchungen zur Selektivität	161
12.1 Trennung von Isomeren über den S₃-Zustand	161
12.2. Alternative Möglichkeiten zum selektiven Nachweis von PAKs	164
12.2.1 Schwellenionisation	164
12.2.2. Pulsed-Field-Ionisation	165
12.2.3. Anwendung der Schwellenionisation in der Umweltanalytik zum selektiven Nachweis	168
13. Zusammenfassung und Ausblick	170
Literaturverzeichnis	174
Anhang: Gasphasenabsorptionsspektren und Ein-Farben-REMPI-Spektren aller 16 EPA-PAHs.....	181

1. Einleitung

Der heutige westliche Wohlstand beruht auf einem steigendem Wirtschaftswachstum in Verbindung mit zunehmendem Rohstoff- und Energieverbrauch. Daraus resultierte seit dem Beginn der Industrialisierung eine steigende Belastung der Umwelt durch den Menschen. Betroffen sind die Umweltmedien Luft, Wasser und Boden. Einen wesentlichen Beitrag zur Schadstoffemission steuern hierbei Verbrennungsprozesse bei, durch die der enorme Energieverbrauch für Verkehr, Heizung oder zur Stromerzeugung zu ca. 90% gedeckt wird [*Warn 1996*]. Neben den 'klassischen' Luftschadstoffen wie Schwefeldioxid SO₂, verantwortlich für den sauren Regen, Kohlendioxid CO₂, Verursacher des Treibhauseffektes, oder den Stickoxiden NO_x, mitverantwortlich für den Sommersmog, werden auch Kohlenwasserstoffe freigesetzt. Zu der letzteren Gruppe zählen unter anderem die chlorierten Kohlenwasserstoffe CKW, die zur Zerstörung der Ozonschicht beitragen, sowie die polzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe PAKs, deren Verbreitung hauptsächlich auf unvollständige Verbrennung bei zu niedrigen Temperaturen ($T < 1000^{\circ}\text{C}$) zurückzuführen ist. Nachdem mit Dibenz[a,h]anthracen, einem Mitglied der Stoffklasse der PAKs, 1930 das erste chemische Karzinogen entdeckt wurde [*Kenn 1930*], ist diese Stoffklasse in den Blickpunkt der Toxikologie und der Umweltforschung getreten. Inzwischen konnte bei vielen weiteren Einzelsubstanzen der PAKs eine kanzerogene Wirkung nachgewiesen werden [*IARC 1983, WHO 1998*]

Der Gesetzgeber versucht dieser Problematik, aber auch dem gestiegenen Umweltbewußtsein in der Bevölkerung, durch verschiedene Gesetze, wie z. B. dem Bundesimmissionsschutzgesetz (BimSchG) oder der technischen Anleitung (TA) Luft, Rechnung zu tragen.

Für die weitere Ausbreitung der PAKs, vor allem auch in der Nahrungskette, ist ihre Verteilung in Böden von entscheidender Bedeutung. Neben der direkten Deposition durch Abfall oder Klärschlamm (Altlasten), ist der atmosphärische Eintrag, der zum Teil in großen Entferungen vom Verursacher stattfindet, der wichtigste Eintragungspfad für PAKs.

Dementsprechend werden im Bundesbodenschutzgesetz auch Grenzwerte für die PAK-Belastung angegeben.

Die Überwachung der immer niedrigeren Grenzwerte stellt in zunehmendem Maße auch höhere Anforderungen an die Methoden der analytischen Chemie. So sind entsprechende Techniken notwendig, die in der Lage sind, die geforderten Konzentrationen für eine Stoffklasse oder gar einer einzelnen Substanz in einer komplexen Matrix, wie sie z. B. der Boden darstellt, nachzuweisen. In der konventionellen Analytik wird dies durch aufwendige Probenaufbereitung ('clean-up') und anschließende Analyse der einzelnen vorgetrennten Fraktionen mit mehrdimensionalen analytischen Verfahren gelöst. Eine weitverbreitete Methode ist z. B. die Kopplung der Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie (GC/MS), die in Bezug auf Empfindlichkeit und Selektivität ausgesprochen weit entwickelt ist. Leider gestaltet sich hier vor allem der notwendige, laborgebundene 'clean-up' als sehr zeit- und kostenintensiv.

Deshalb ist die Entwicklung alternativer Techniken zur schnellen Spurenanalytik in Böden, wenn möglich auch vor Ort ('on-site'), besonders gefragt. Sie könnten unter anderem als schnelle Entscheidungshilfe bei chemischen Unfällen dienen. Aber auch bei der Bewältigung großer Probenmengen, wenn z. B. großflächige Areale auf ihre Kontamination hin geprüft werden sollen ('screening'), wären sie von Vorteil.

In der vorliegenden Arbeit wird die resonante Lasermassenspektrometrie, eine Kombination aus der lasergestützten Mehrphotonen-Resonanzionisation (REMPI) und Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS), als zweidimensionales Verfahren zur Lösung der angesprochenen Probleme vorgeschlagen. Der REMPI-Prozeß erlaubt hierbei aufgrund des charakteristischen Absorptionsbereiches der PAks eine speziesselektive Ionisation aus einer komplexen Matrix heraus. Die beschriebene Methode wurde bereits erfolgreich für die on-line Messung an Automobilabgasen und Müllverbrennungsanlagen eingesetzt. Wird ein größerer experimenteller Aufwand betrieben, indem ein Überschallgasstrahl zur Kühlung der Moleküle eingesetzt wird, ist über diesen Schritt sogar die Trennung von Isomeren möglich. Über diese und weitere umfassenden Möglichkeiten, welche die resonante Lasermassenspektrometrie in der Analytik bietet, kann man sich in diversen Übersichtsartikeln informieren [*Boesl 1998, Boesl 2000/1, Boesl 2000/2*].

Die Lasermassenspektrometrie läßt sich allerdings nur in Verbindung mit gasförmigen Analyten anwenden. Da aber im diskutierten Fall mit Bodenproben eine feste Matrix vorliegt,

müssen die zu untersuchenden Substanzen aus der Bodenmatrix gelöst und in die Gasphase überführt werden. Eine mögliche Variante hierzu bietet die Laserdesorption, bei der die PAKs infolge eines Laserbeschusses intakt freigesetzt werden. Durch diese Methode wird die Probenaufbereitung drastisch reduziert oder gar vermieden, womit sie einen wesentlichen Vorteil gegenüber den herkömmlichen Extraktionsverfahren bietet. Sie kann prinzipiell mit derselben Geschwindigkeit durchgeführt werden, wie die anschließende Ionisation und Detektion. Damit sind Meßfrequenzen im Minutenakt möglich, die primär von der benötigten Zeit zum Einbringen der Probe in die Apparatur bestimmt werden.

Die experimentelle Umsetzung des beschriebenen Verfahrens war ein Hauptziel dieser Arbeit. Vor allem der Kopplung von Laserdesorption und Laserionisation, die räumlich und zeitlich getrennt stattfanden, wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Dieser Ansatz ermöglichte zwar die separate Optimierung beider Prozesse, stellt aber die Frage nach einem effizienten Transport der desorbierten Moleküle an den Ort der Ionisation. Zu dieser Fragestellung wurden mehrere Lösungsvorschläge erarbeitet und getestet, die sich ihren grundlegenden Prinzipien folgend, in zwei Gruppen einteilen lassen. Zum einen kann die Desorption außerhalb des Vakuumsystems des Massenspektrometers ('hochdruckseitige' Desorption) stattfinden, zum anderen innerhalb ('vakuumseitige' Desorption). Beide Techniken lassen sich jeweils mit einem Überschallgasstrahl oder einem Trägergasstrom, die für den Transport in die Ionenquelle sorgen, kombinieren. Die genannten Varianten wurden in Bezug auf ihre Sensitivität und Selektivität getestet.

Die Untersuchung des eigentlichen Desorptionsprozesses war ein weiterer wichtiger Punkt, der betrachtet wurde. In diesem Zusammenhang interessierte vorrangig das Desorptionsverhalten in Abhängigkeit von verschiedenen Substraten, wobei das Hauptaugenmerk natürlich auf Erde lag. Im Zuge dieser Experimente wurde auch eine schnelle Bodenpräparation entwickelt, welche die mögliche Zeitauflösung der Messungen nicht beeinträchtigte.

Mit der Anordnung, welche die größte Sensitivität aufwies, wurden schließlich reale Bodenproben, die mit PAKs kontaminiert waren, untersucht. An Hand der gewonnenen Ergebnisse werden mögliche Anwendungen des vorgestellten Konzepts in der on-site Analytik diskutiert.

Voraussetzung für einen effizienten Einsatz der resonanten Multiphotonenionisation ist die Kenntnis und das Verständnis der Resonanzionisationsspektren der relevanten Substanzen. Im

spektroskopischen Teil der Arbeit wurden deshalb 16 verschiedene PAKs untersucht, welche die US-Umweltbehörde EPA als besonders potente Schadstoffe einstuft ('high priority pollutants'). Zuerst wurden über einen großen Wellenlängenbereich Gasphasenabsorptionsspektren von den 16 PAKs aufgenommen und an Hand der Ergebnisse in ausgesuchten Wellenlängenbereichen, die hohe Absorptionskoeffizienten aufwiesen, REMPI-Spektren aufgenommen. Zielsetzung war es, geeignete Ionisationswellenlängen und Nachweisschemata für die 16 PAKs zu erarbeiten. Weiterhin wird die Möglichkeit eines isomerenselektiven Nachweises diskutiert.

Zur Durchführung der spektroskopischen Untersuchungen, die abstimmbare Lasersysteme voraussetzen, standen zwei neuartige OPO-Systeme zur Verfügung. Es handelte sich in beiden Fällen um Prototypen, die auf ihre Eignung für den Einsatz im Labor unter realen Bedingungen getestet wurden. Ein Teil der Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, das Verhalten dieser Prototypen zu testen und zu untersuchen, sowie Vorschläge für eine Weiterentwicklung zu erarbeiten und an den Laserhersteller weiterzuleiten. Ziel war es, geeignete Lasersysteme für den reibungslosen Routinebetrieb in der On-line-Lasermassenspektrometrie, sowie in der Laserspektroskopie zur Verfügung zu haben. Weiterführend soll später aus einem der Prototypen ein kompakter, abstimmbarer Laser entstehen, der auch außerhalb eines Labors, z.B. für vor-Ort-Messungen, geeignet ist.