

**FLUGZEIT-MASSENSPEKTROMETRIE MIT
RESONANTER PHOTOIONISATION**

**ANWENDUNG AUF AROMATISCHE
KOHLENWASSERSTOFFE AUS VERBRENNUNGEN**

ABHANDLUNG

Zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Markus Erich Loepfe

Dipl. Phys. ETH

geboren am 18. Juli 1962

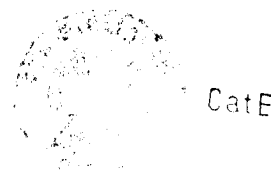
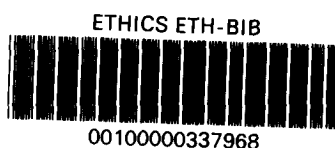
von Gaiserwald (St. Gallen)

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. H.C. Siegmann Referent

Prof. Dr. K. Sattler Korreferent

1992



ZUSAMMENFASSUNG

Time-of-Flight Massenspektrometrie (TOF-MS) kombiniert mit resonanter Zweiphotonionisation (R2PI) wird als allgemeine Nachweismethode für aromatische Kohlenwasserstoffe aus Verbrennungsprozessen und im speziellen als Detektionssystem für die Thermodesorptions-Spektroskopie (TDS) eingeführt. Mit Hilfe eines neu entwickelten Einlasssystems gelingt es, gasförmige und feste Verbrennungsprodukte ohne Zuhilfenahme von Lösungsmitteln oder anderer präparativer Methoden online zu analysieren. Abgase aus Verbrennungen oder von Russproben desorbierende Substanzen werden durch eine beheizte Quarzkapillare direkt in den Überschallgasstrahl (supersonic jet) des Massenspektrometers eingekoppelt. Damit kann ein Druckunterschied im Verhältnis von $1:5 \cdot 10^6$ zwischen Probenkammer und Massenspektrometer aufrechterhalten werden und die Probenahme kann dadurch bei Atmosphärendruck erfolgen. Die resonante Photoionisation erlaubt eine selektive Ionisation einzelner Substanzen und damit den massenspektrometrischen Nachweis von Strukturisomeren ohne vorgängige Trennung mittels Gas-Chromatographie (GC) oder anderer spektroskopischer Verfahren. Durch Kühlung der nachzuweisenden Substanzen im Überschallgasstrahl kann die Selektivität dieser Methode gegenüber Raumtemperaturmessungen um mehrere Größenordnungen gesteigert werden. Dies wird an Beispielen von ein-, drei- und fünfkring Aromaten demonstriert. Anwendungen auf den selektiven Nachweis von Benzol, Toluol und Xylol im Abgas eines Viertaktbenzinmotors werden präsentiert.

Mit Hilfe der TDS werden die Adsorptionseigenschaften verschiedener polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) auf Russpartikeln untersucht. Es wird ein Vergleich zwischen Dieselmotorsproben und Aktivkohle als Modellruss gezogen. Thermodesorptionspektren von künstlich mit Anthracen und Perylen beschichtetem Dieselmotorsruss werden gezeigt. Es wurde eine wesentlich höhere Desorptionstemperatur von Aktivkohle im Vergleich zu Dieselmotorsruss gefunden.

ABSTRACT

Time of flight mass spectrometry (TOF-MS) combined with resonant two-photon ionization is applied to detect aromatic hydrocarbons in combustion products. The sample is introduced through a heated capillary into the supersonic jet of the TOF-MS. For ionization, a tunable, frequency-doubled dye-laser is used. The inlet system allows a direct measurement of samples at atmospheric pressure. The resonant ionization can distinguish structural isomers without preceding chromatography. By cooling the sample in the supersonic jet, the selectivity of this method can be enhanced by more than an order of magnitude compared to room temperature measurements. The short response time of the system allows for example on-line monitoring of combustion emissions. This is demonstrated by thermo-desorption experiments of anthracene and perylene from activated charcoal and from diesel soot. A significant higher desorption temperature from charcoal than from diesel soot is found. In addition, examples showing selective measurements of benzene, toluene and three dimethyl-benzene isomers in the exhaust gas of a gasoline engine are presented.