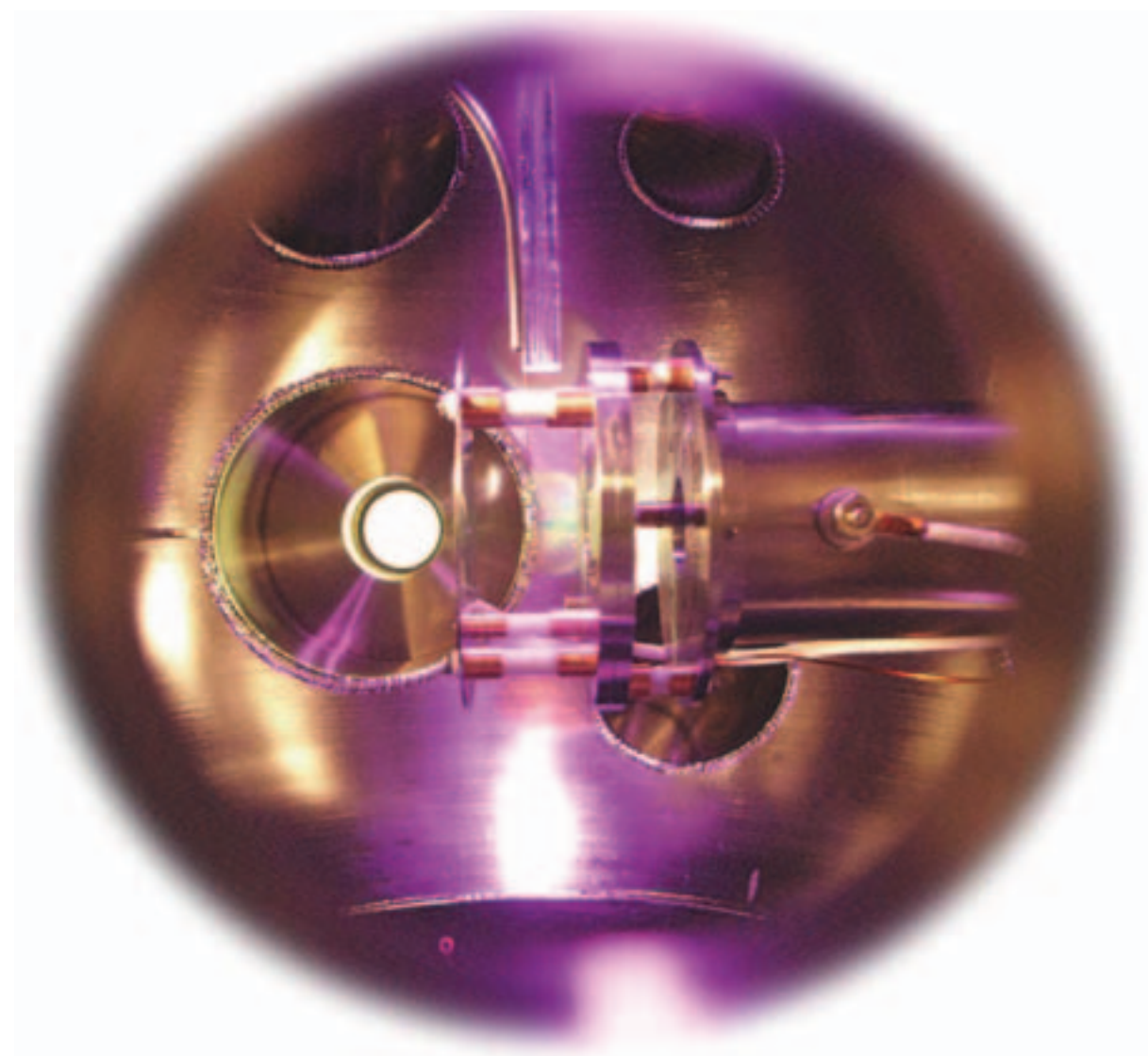


Inledande försök med LI-MS (Laser Ionization Mass Spectrometry) för explosivämnnensdetektion

BIRGIT BRANDNER, ANNA PETTERSSON,
SARA WALLIN, HENRIC ÖSTMARK



FOI är en huvudsakligen uppdragsfinansierad myndighet under Förvarsdepartementet. Kärnverksamheten är forskning, metod- och teknikutveckling till nytta för försvar och säkerhet. Organisationen har cirka 1350 anställda varav ungefär 950 är forskare. Detta gör organisationen till Sveriges största forskningsinstitut. FOI ger kunderna tillgång till ledande expertis inom ett stort antal tillämpningsområden såsom säkerhetspolitiska studier och analyser inom försvar och säkerhet, bedömningen av olika typer av hot, system för ledning och hantering av kriser, skydd mot hantering av farliga ämnen, IT-säkerhet och nya sensorers möjligheter.

Birgit Brandner, Anna Pettersson, Sara Wallin, Henric Östmark

Inledande försök med LI-MS (Laser Ionization Mass Spectrometry) för explosivämnnensdetektion

Utgivare FOI - Totalförsvarets forskningsinstitut Vapen och skydd 147 25 Tumba	Rapportnummer, ISRN FOI-R--1789--SE	Klassificering Underlagsrapport
	Forskningsområde 5. Bekämpning och skydd	
	Månad, år December 2005	Projektnummer E2039
	Delområde 51 VVS med styrda vapen	
	Delområde 2	
Författare/redaktör Birgit Brandner Anna Pettersson Sara Wallin Henric Östmark	Projektledare Sara Wallin	
	Godkänd av	
	Uppdragsgivare/kundbeteckning FM	
	Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig	
Rapportens titel Inledande försök med LI-MS (Laser Ionization Mass Spectrometry) för explosivämnesdetektion		
Sammanfattning Rapporten redovisar den experimentella verksamhet som gjorts i projektet Explosivämnesdetektion under 2005. Den beskriver ombyggnaden av de instrument som behövs för att testa om laserjoniseringsmasspektrometri fungerar för att detektera explosivämnen och de första resultaten på testsubstansen toluen.		
Nyckelord LI-MS, Explosivämnen, Detektion, Explosivämnesdetektion		
Övriga bibliografiska uppgifter	Språk Svenska	
ISSN 1650-1942	Antal sidor: 21 s.	
Distribution enligt missiv	Pris: Enligt prislista	

Issuing organization FOI – Swedish Defence Research Agency Weapons and Protection SE-147 25 Tumba	Report number, ISRN FOI-R--1789--SE	Report type Base data report
	Programme Areas 5. Strike and protection	
	Month year December 2005	Project no. E2039
	Subcategories 51 Weapons and Protection	
	Subcategories 2	
Author/s (editor/s) Birgit Brandner Anna Pettersson Sara Wallin Henric Östmark	Project manager Sara Wallin	
	Approved by	
	Sponsoring agency Swedish Armed Forces	
	Scientifically and technically responsible	
Report title (In translation) Initial experiments with LI-MS		
Abstract The report describes the experimental part of the work done in the Explosives Detection project during 2005. It describes the changes made to the experimental setup that are necessary to test if Laser Ionization Mass Spectrometry works for detection of explosives. The first test results on the test substance toluene are reported.		
Keywords LI-MS, Explosives, Detection		
Further bibliographic information	Language Swedish	
ISSN 1650-1942	Pages 21 p.	
Price acc. to pricelist		

1. Innehållsförteckning

1.	Innehållsförteckning	1
2.	Inledning	2
3.	Beskrivning av metoden	3
3.1.	Inledning	3
3.2.	Principen för jet-REMPI	3
3.3.	Metodens fördelar	5
3.4.	Metodens utmaningar	6
4.	Ombyggnad av instrument	9
4.1.	Existerande utrustning	9
4.2.	Masspektrometer	10
4.3.	Laserjoniseringskälla	10
4.4.	Pulsad ventil	12
4.5.	Ombyggnad av stativ, underhåll av masspektrometern	13
5.	Test av instrument	14
5.1.	Kalibrering	14
5.2.	REMPI-mätningar	15
5.2.1	Toluen och klorbensen	16
5.3.	Datainsamling	17
5.4.	UV-mätningar	18
6.	Sammanfattning och slutsatser	20
7.	Referenser	20

2. Inledning

Under senare år har terrorism framträtt som ett allt tydligare hot mot det fredstida samhället. Den överlägset vanligaste formen av terrorism använder enbart konventionella explosivämnen och har tagit livet av avsevärt fler människor än de betydligt mera uppmärksammade biologiska, kemiska och radioaktiva stridsmedlen. Även för de senare används ofta explosivämnen för att sprida det farliga ämnet. Ett tjugotal människor har mist livet vid attentat med biologiska, kemiska och radioaktiva stridsmedel att jämföras med att tiotusentals omkommit vid sprängdåd. Konsekvensen av attentat med explosivämnen blir ofta stora skador på såväl människor som egendom. Exempel på uppmärksammade attentat är sprängningen av Pan Am's flight 103 över Lockerbie 21:a december 1988 (270 döda) och sprängningen av tre pendeltåg i Madrid 11:e mars 2004 (190 döda och 1500 skadade).

Även vid fredsbevarande och fredsframtvungade operationer behövs möjlighet att kontrollera personer och fordon för att förhindra attentat. Vid internationella operationer är minor, OXA (OeXploderad Ammunition) och IED (Improvised Explosive Device) ett stort problem. Gemensamt för dessa är att de till skillnad från andra ofarliga objekt innehåller explosivämnen. Exempel på problematiken med improviserade sprängladdningar finns praktiskt taget dagligen i Irak, ofta i form av bilbomber och bomber placerade i vägkanten.

Behovet av bra detektionsutrustning har ytterligare aktualiserats under det år som gått genom t.ex. sprängningen av en buss och tre tunnelbanetåg i London 7:e juli 2005 (50 döda). Ett tragiskt exempel på sprängladdningar vid vägkanten är den som nyligen drabbade svenska soldater i Afghanistan och som dödade två och skadade tre den 25:e november 2005.

Ett viktigt vapen mot denna typ av hot är tillgång till känsliga, snabba och tillförlitliga detektionsmetoder. Genom att utnyttja dessa kan en attack stoppas i ett tidigt skede – exempel kan vara person- och godskontroller vid flyg, tull, containertrafik i hamnar och inpassering till anläggningar av stor vikt för samhällets funktion eller checkpoints i militärt oroliga områden.

Önskvärda egenskaper hos ett detektionssystem är snabb respons, lätt provtagning, hög känslighet (som en hund eller bättre) samt hög selektivitet och få falsklarm. Därtill ska systemet kunna arbeta dygnet runt och vara mobilt. Ska personer kontrolleras måste metoden vara oskadlig för människor. Antagligen behöver man kombinera flera metoder för att få ett bra heltäckande system.

De tekniska metoder som idag finns tillgängliga för att detektera explosivämnen klarar endast ett fåtal ämnen eller tar alltför lång tid för att vara praktiskt tillämpbara i dessa sammanhang.

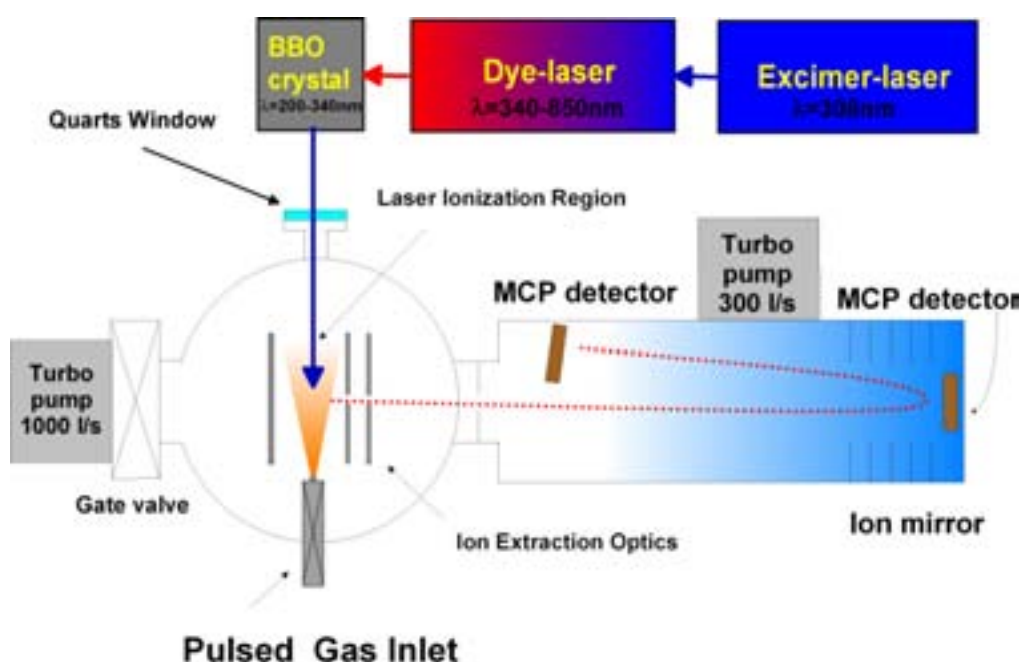
3. Beskrivning av metoden

3.1. Inledning

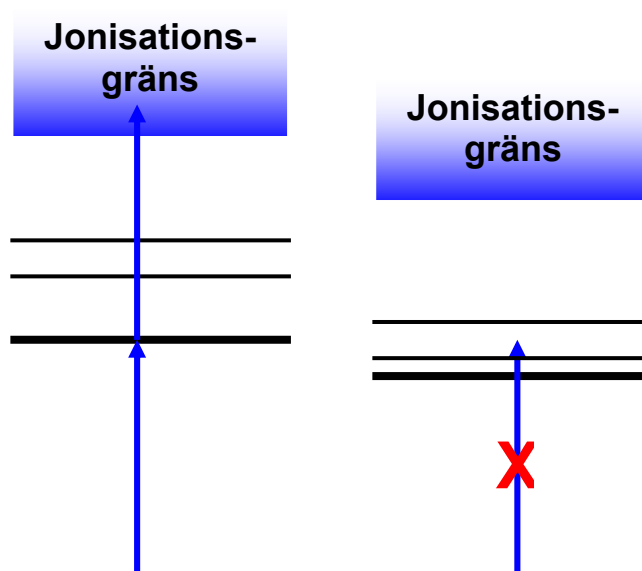
Några forskningsgrupper i världen har utifrån generella spektroskopiska metoder påbörjat utveckling av en analysmetod, jet-REMPI, med mycket hög känslighet och selektivitet. Metoden är utvecklad för studier av förbränningsprodukter[1], men är så generell att den kan användas för detektion av ett stort antal andra ämnen, häribland explosivämnen[2]. Metoden har potential att utvecklas till att omfatta ett mycket stort antal explosiva föreningar, och kan i förlängningen utökas till att omfatta andra klasser av föreningar som kan vara av intresse för samhället, t ex kemiska stridsmedel och narkotiska preparat.

3.2. Principen för jet-REMPI

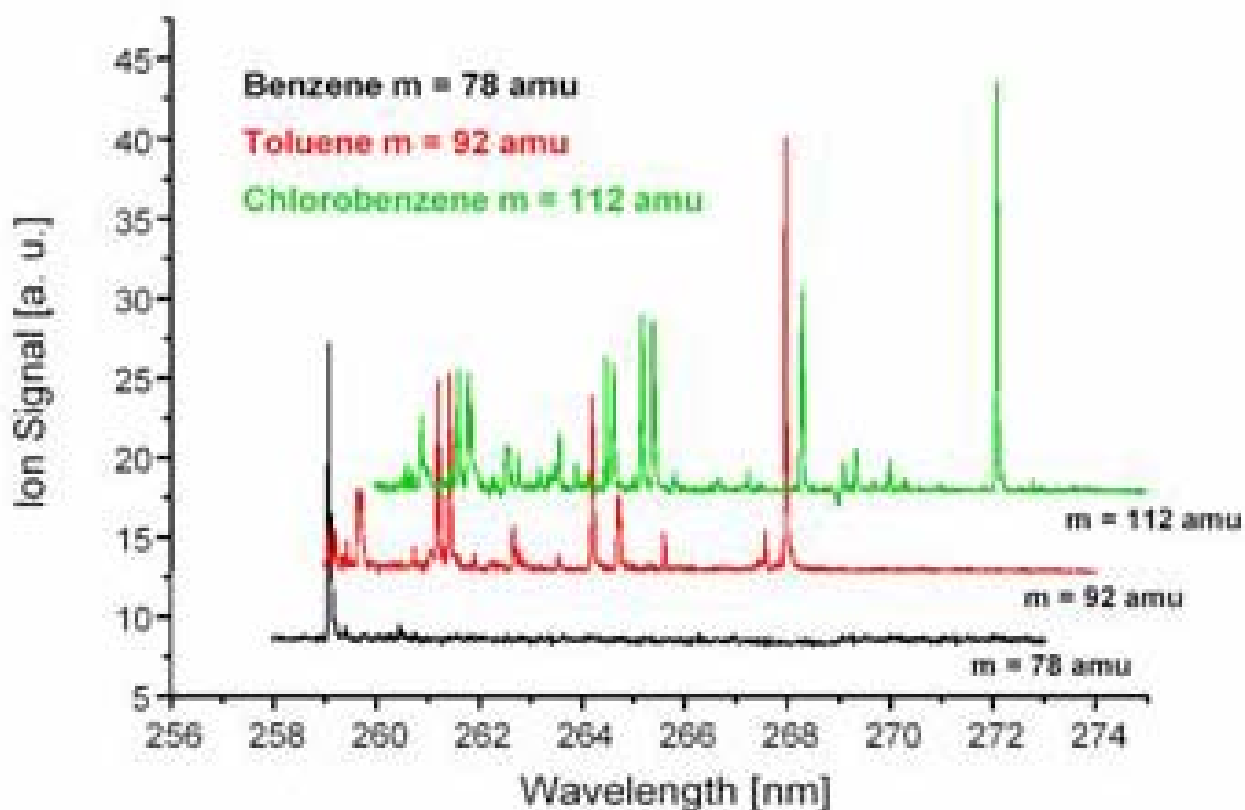
Jet-REMPI utnyttjar en känslig variant av laser-spektroskopi (REMPI) kombinerat med masspektrometri (Figur 1). Båda dessa är sedan länge väl etablerade tekniker. Metoden bygger på att man mäter två mycket specifika egenskaper hos molekylen, den energi som krävs för att excitera molekylen från grundtillståndet till ett känt exciterat tillstånd och molekylen massa. Detta görs genom att med en foton från en laser excitera molekylen till det aktuella exciterade tillståndet och därefter med ytterligare en foton jonisera molekylen. Molekyljonen detekteras därefter med en masspektrometer. Den selektiva joniseringen gör att inga andra ämnen i provet än det man letar efter joniseras vilket eliminerar störningar från omgivningen (Figur 2).



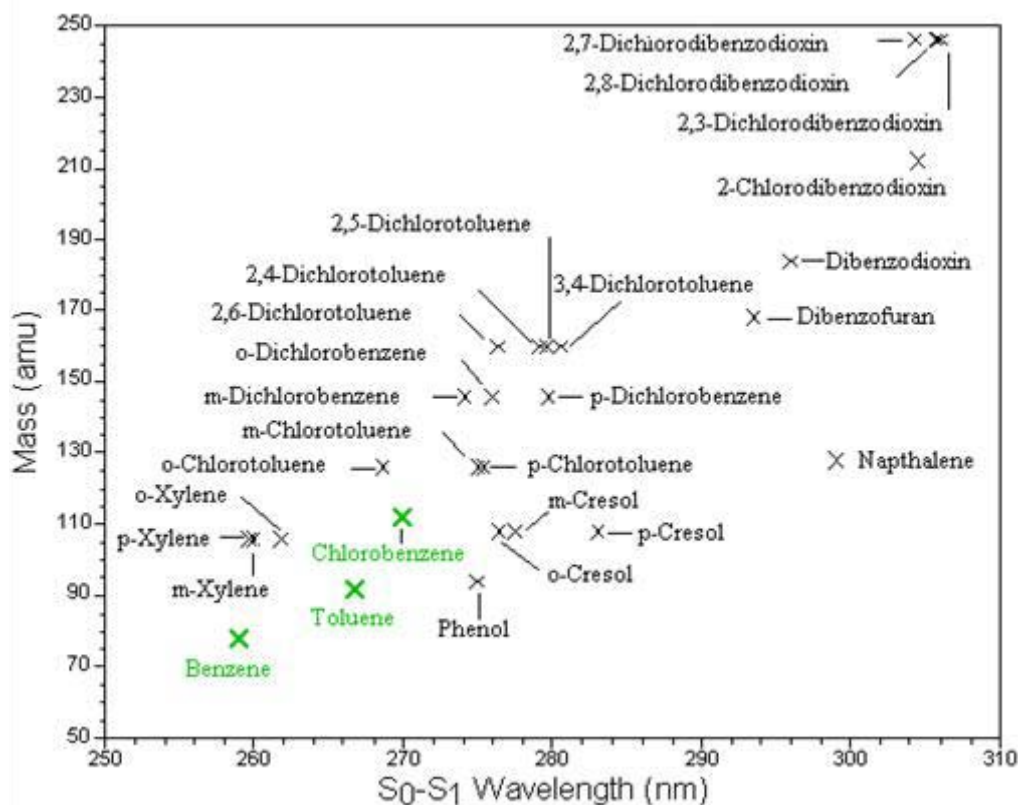
Figur 1 Experimentuppställning för jet-REMPI.



Figur 2 Principen för REMPI. Den vänstra bilden representerar målmolekylen vilken har en energinivå som stämmer överens med energin hos laserljuset och följaktligen joniseras. Den högra bilden representerar alla andra molekyler vilkas energinivåer inte matchar laserljusets energi och därmed inte kan joniseras.



Figur 3 Metoden ger unika mätdata för olika molekyler. Mätdata erhålles i två dimensioner, massa och våglängd, vilket ger goda möjligheter till databehandling och liten risk för falsklarm. Här visas jonsignalen vid förändring av laservåglängden (signal indikerar träff på resonant tillstånd) för tre olika ämnen. Figur från SRI.



Figur 4 Data för våglängd och massa kan plottas i ett diagram. I denna figur visas visat för ett stort antal ämnen hur dessa får unika positioner i ett massa-våglängdsdiagram. Figur från SRI.

Ordet jet i jet-REMPI syftar på insläppet av prov till masspektrometern vilket sker med en pulsad ventil med relativt stor tryckdifferens. Denna typ av provinsläpp leder till en kraftig expansion av gasen då denna kommer in i vakuumkammaren vilket i sin tur leder till kraftig kylning av molekylerna så att dessa befinner sig i de allra lägsta energitillstånden. Detta gör att man får mycket väl definierade absorptionsspektra med mycket smala linjer. Smala linjer är en förutsättning för god selektivitet.

3.3. Metodens fördelar

Det faktum att man mäter två egenskaper så att data erhålles i två dimensioner med samtidig information om massa och våglängd ger metoden mycket god selektivitet. Data kan analyseras med avancerad signalbehandling vilket ger liten risk för falsklarm.

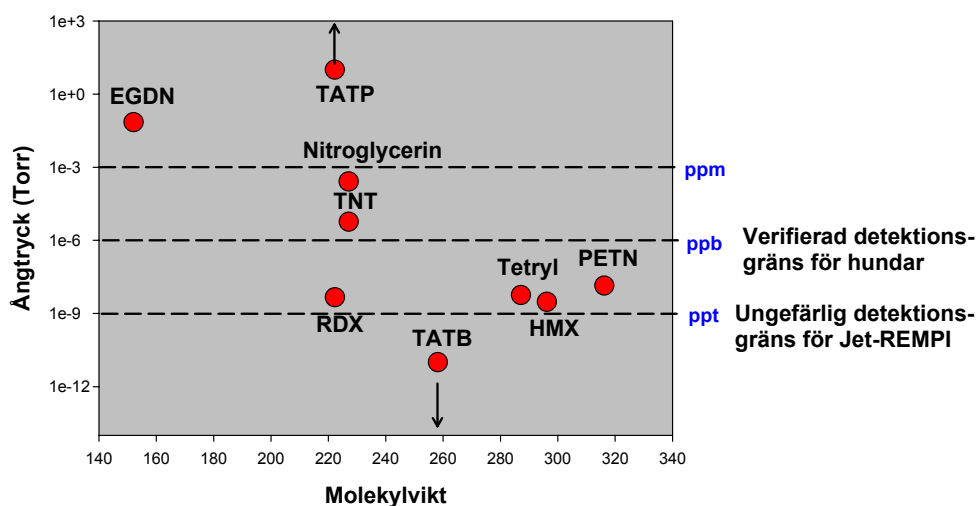
Känsligheten ligger på låg ppt-nivå (parts per trillion dvs en på 10^{12}). Den för explosivämnen (nitroglycerin) verifierade detektionsgränsen för hundar ligger på eller strax under ppb-nivå[3] (parts per billion dvs en på 10^9). Det enda arbete med inriktning mot explosivämnen som oss veterligt publicerats (material från SRI International presenterat på "Sixth Annual Army Landmine Basic Research Technical Review Meeting" i januari 2003) anger den nuvarande detektionsnivån med jet-REMPI till < 1 pg vid mätning under 30 s och uppskattar en möjlig detektionsnivå på < 1 fg vid

mätning under 10 s. Angivna värden avser ett ämne som närmast är jämförbart med DNT (en förorening i TNT som ofta används för att påvisa närvaro av TNT). Den nuvarande detektionsgränsen på system i användning (Ion Mobility Spectroscopy, IMS) ligger på pg-nivå för DNT. Förutom en lägre detektionsgräns har jet-REMPI den stora fördelen att kunna utökas till att omfatta ett stort antal ämnen utan att antalet falsklarm ökar.

Systemet kan göras mobilt. Ett system har utvecklats på SRI International för detektion av miljöfarliga ämnen i förbränningsgaser. Systemet skulle få plats i bakluckan på en kombi. Vi räknar med att ytterligare storleksreducering är möjlig i framtiden om metoden visar sig fungera bra och är värd att bygga vidare på. Små masspektrometrar finns utvecklade för andra ändamål och lasrar blir mindre och mindre med den tekniska utvecklingen.

Med en omfattande databas kan analyser samtidigt utföras på ett mycket stort antal ämnen. Databasen kan även enkelt byggas ut då nya hot upptäcks.

Till skillnad från många andra analysmetoder kan prov tas direkt på luft utan särskild provförberedning och metoden ger snabbt svar (sekunder till minuter). För att hitta ett explosivämne i gasfas krävs att dess ångtryck är tillräckligt högt för att koncentrationen skall nå över detektionsgränsen. TNT, Hexogen, Pentyl, TATP, Ammoniumnitrat och Nitroglycerin har alla tillräckligt högt ångtryck för att ge koncentrationer på ppt-nivå och däröver[4]. För föreningar med mycket lågt ångtryck kan det bli aktuellt med analys av explosivämnespartiklar, eller explosivämne absorberat på partiklar, vilka förångas för att ge en koncentration som tillåter detektion.

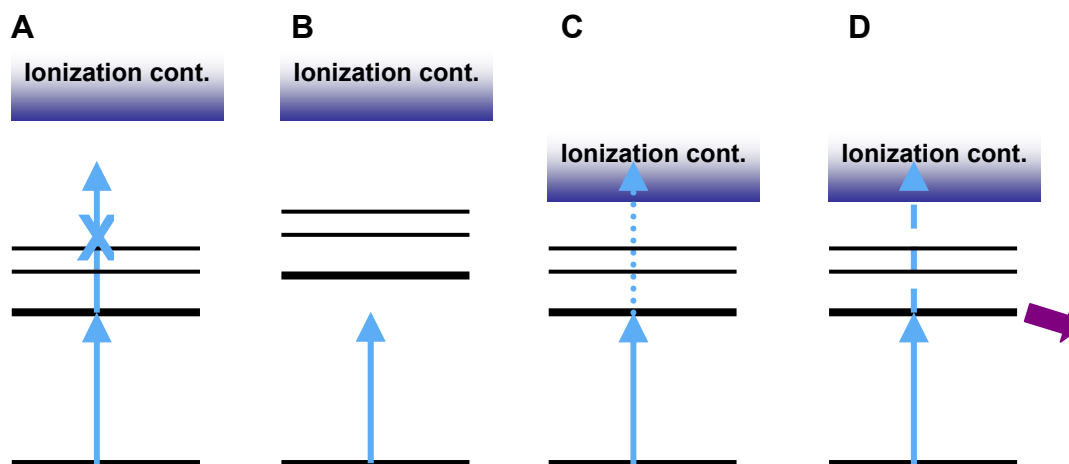


Figur 5 Ångtryck vid rumstemperatur för några vanliga explosivämnena[5, 6]. TATB används endast för mycket speciella applikationer och är svårt att syntetisera utan avancerad utrustning så detta ämne behöver man normalt inte leta efter.

3.4. Metodens utmaningar

Det finns några möjliga problem man kan träffa på med REMPI-metoden. Dessa illustreras i Figur 6. Om man ska slippa använda två lasrar med olika våglängd får inte det exciterade tillståndet ha lägre energi än halva jonisationspotentialen (A). Det får heller inte ligga mer än ca 6 eV över

grundtillståndet för då räcker inte energin hos fotonerna från vanliga lasrar vilka har en gräns på ca 200 nm (B) vilket motsvarar just denna energi hos fotonerna. Dålig övergångssannolikhet i jonisationssteget (C) kan ibland lösas genom att man går via ett annat vibrationstillstånd. Man kan också råka ut för för snabb relaxation hos det intermediära tillståndet (D), t.ex. genom att molekylen sönderfaller.



Figur 6 Möjliga problem med REMPI-mätningar. Ytterligare information finns i texten.

Under sommaren 2004 besöktes SRI International. Avsikten var att diskutera jet-REMPI som detektionsmetod för explosivämnen. Under besöket framkom att SRI har haft vissa problem med denna tillämpning. De har studerat nitroaromaterna TNT och DNT varvid de funnit att deras lägsta exciterade tillstånd är ett dissociativt tillstånd med så kort livstid att den andra fotonen inte hinner jonisera molekylen innan den sönderfallit (jämför fall D i Figur 6). De har valt att lösa detta problem genom att använda femtosekundslasrar istället för nanosekundslasrar, vilket även om det fungerar skulle göra metoden mycket svår att utveckla för annat än forskningsändamål. Vi anser att problemet kan lösas genom att modifiera metoden. Här behövs studier av sönderfallsmekanismer och excitationnivåer hos explosivämnen. Fördelen är en mer användarvänlig och mindre kostsam lösning.

Det finns många frågor om metoden som vi anser viktiga att besvara:

- Istället för att använda femtosekundslasrar kan metoden modifieras genom att detektera sönderfallsprodukterna från molekyler som sönderfaller vid excitation av det exciterade tillståndet. Den första excitationen är redan molekylspecifik eftersom laservåglängden måste anpassas till rätt excitationsenergi. På SRI har man visat att man kan detektera NO som sönderfallsprodukt från TNT och DNT. Detta bör kunna utnyttjas för att detektera dessa ämnen. NO kan tänkas förekomma

som sönderfallsprodukt från ett stort antal ämnen genom icke-resonanta processer. Det är oklart om och hur mycket detta påverkar lägsta detektionsgränsen. Den eventuella risken för ökad felfrekvens med en sådan modifierad jet-REMPI-metod är liten men bör undersökas.

- På SRI har man exciterat ett av de lägsta exciterade tillstånden i molekylen. Man bör undersöka om det finns andra exciterade tillstånd i molekylen, som är åtkomliga med rimliga laservåglängder, vilka inte sönderfaller så fort. Det är svårt att beräkna egenskaper hos exciterade tillstånd, men inte omöjligt. Om beräkningar är en framkomlig väg skulle kvantmekaniska sådana vara till stor hjälp.
- Detektionsmetoder finns för TNT och DNT även om de inte är lika känsliga. Metoden är därför högtintressant även om den inte fungerar för dessa ämnen. Man bör därför inte bara se till svårigheterna med vissa ämnen utan undersöka hur den fungerar för ett stort antal andra explosivämnen, t.ex. TATP som är vanligt förekommande i terroristsammanhang. Med kombinationsinstrument kan man då ändå få detektionsutrustning som fungerar i de flesta sammanhang.
- Avgörande för metodens praktiska användbarhet är provinsamlingen. Som framgår av Figur 5 räcker en detektionsgräns på ppt-nivå inte till för att detektera alla ämnen eftersom deras ångtryck är för lågt. I formuleringar kan det hända att andra ämnen inte heller kommer ut i tillräcklig mängd i gasfas. Det är känt att hundar klarar att detektera *t ex* TATB trots dess extremt låga ångtryck. Hur hundens luktsinne är beskaffat och hur det är möjligt för hunden att detektera dessa ämnen är inte känt. En hypotes är dock att den blåser ut luft för att virvla upp dammpartiklar på vilka något större mängder explosivämnesmolekyler adsorberats varefter den drar in luften för att känna lukten. Motsvarande metod vore önskvärd att applicera i laboratoriemiljö. Explosivämnesmolekylerna måste desorberas från partiklarna då de för detektion måste befinna sig i gasfas.

Vi bedömer att jet-REMPI är en mycket lovande metod för explosivämnen med många fördelar och god prestanda relativt andra metoder.

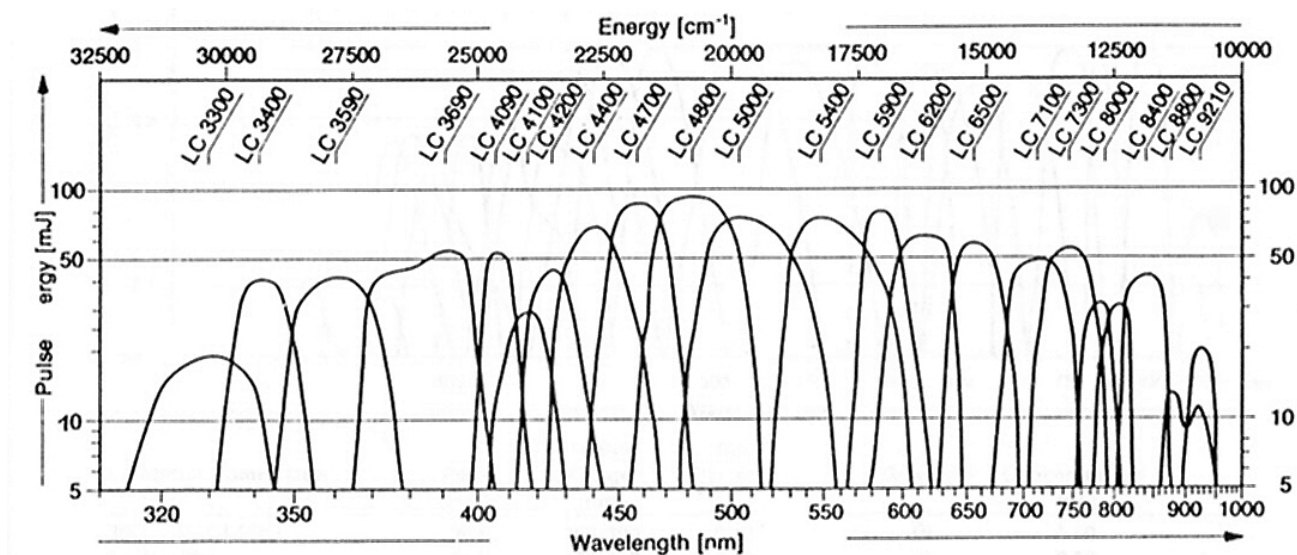
4. Ombyggnad av instrument

Mycket av den utrustning som behövs för att göra masspektrometri med laserjonisering fanns redan i tillgängligt vid FOI, Grindsjön, vid projektets början. Viss ombyggnad av masspektrometern och införskaffande av kringutrustning har dock varit nödvändig för att anpassa utrustningen till verksamheten. Arbetet med detta dokumenteras i detta kapitel.

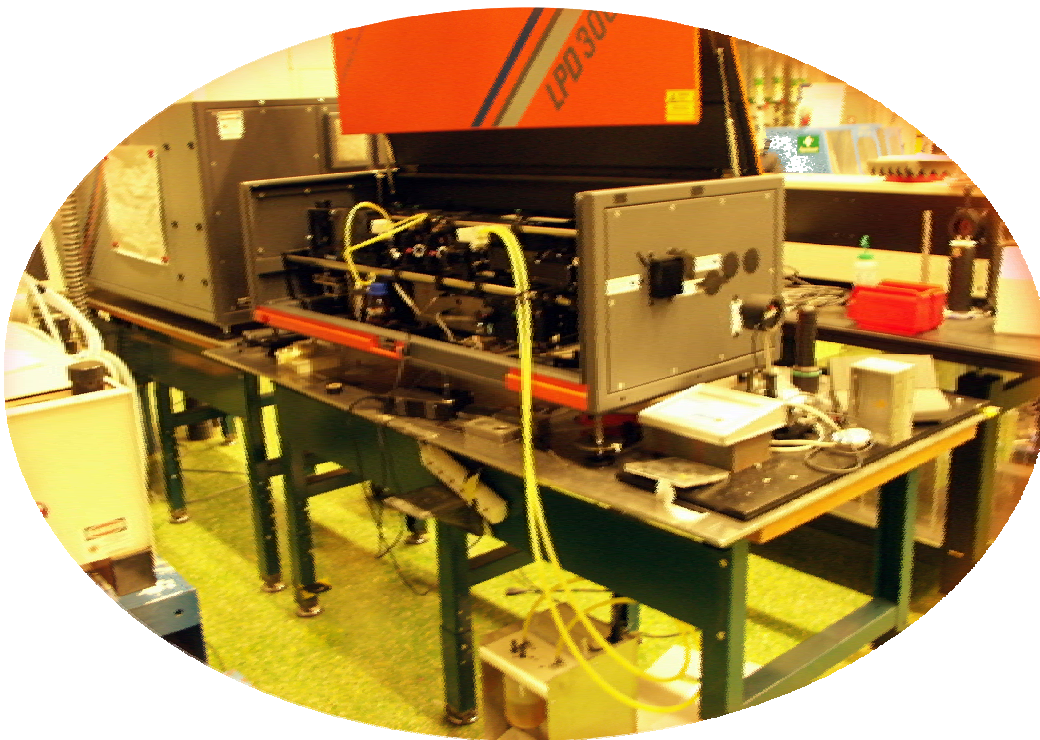
4.1. Existerande utrustning

Den utrustning som behövs för att utföra experimenten är i grova drag följande: En avstämbar laser, Time-of-Flight masspektrometer med laserjoniseringskälla, pulsat insläpp samt utrustning för att registrera och hantera data.

En avstämbar laser finns i form av en Excimer-pumpad (Lambda Physik LPX300) färgämnes-laser (Lambda Physik LPD3000). Idealt vore en YAG-pumpad OPO (Optical Parametric Oscillator) men en sådan ryms inte i nuvarande projektbudget och är heller inte helt nödvändig för de inledande försöken. Nackdelen med en färgämneslaser är att man bara kan skanna ett begränsat våglängdsområde (Figur 7) utan att byta färgämne vilket är relativt tidsödande om det måste göras ofta. En OPO behöver inget byte av färgämne för att skanna hela det tillgängliga området.



Figur 7 Tillgängliga färgämnen för Excimerpumpade färgämneslasrar. Varje färgämne täcker ett relativt litet våglängdsområde och under 320 nm måste laserljuset dubblas i energi, dvs halvera våglängden vilket också halverar våglängdsområdet för varje färgämne.



Figur 8 Excimer- och färgämneslaser. Excimerlasern står bakom färgämneslasern (orange) som här har locket öppet. Färgämnet pumpas från en behållare till lasern i de gula ledningarna av en pump som är placerad under lasern.

4.2. Masspektrometer

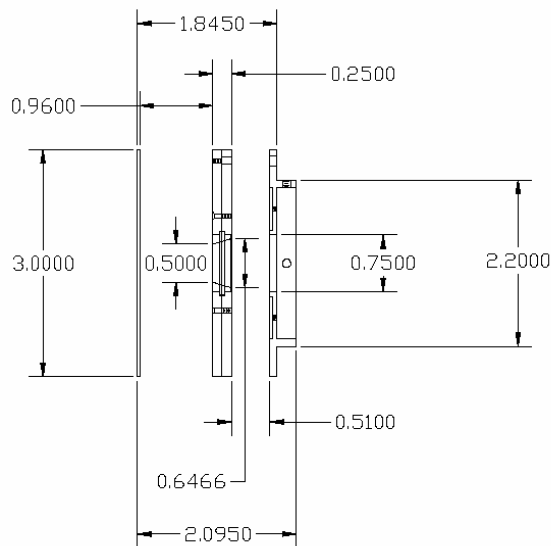
En Time-of-Flight (ToF) masspektrometer, modell RTOF-210/EII från Comstock Inc med MCP-detektorer CP-625C/50F, försedd med en kombinerad joniseringskälla för Electron Impact (EI) och laser fanns tillgänglig för försöken. Masspektrometern kan användas efter viss modifiering.

Joniseringskammaren och flygtuben pumpas av två olika pumpar. Tidigare har en jonpump använts för att pumpa flygtuben men denna har under årets bytts till en turbopump för att minska störningar i detektorerna.

Joniseringskällan har också bytts eftersom den gamla inte var tillräckligt stor för att tillåta fri expansion hos jeten från det pulsade insläppet.

4.3. Laserjoniseringskälla

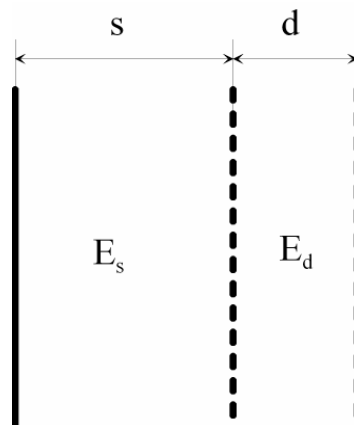
Masspektrometern var försedd med en jonkälla för jonisering med s.k. Electron Impact (EI). Denna tillåter inte en konfiguration där laser och gasjet kan mötas i 90° vinkel och är dessutom för liten för att gasen ska kunna expandera fritt. Därför var det nödvändigt att skaffa en annan jonkälla som är anpassad för laserjonisering (LI).



Figur 9 Till vänster en ritning på laserjoniseringskällan, med mått, enligt leverantören, Comstock Inc. Till höger ett foto av laserjoniseringskällan monterad på flygtuben.

Företaget som har byggt masspektrometern, Comstock Inc., hade ritningar på en sådan jonkälla som de vid tidigare tillfälle hade byggt för en kund, men de kunde inte specificera vilka spänningar den behövde för att fungera. Denna var väsentligt större än vår gamla jonkälla varför det var rimligt att anta att förändring av drivspänningarna skulle bli nödvändigt. Jonkällan var visserligen konstruerad för att passa vår masspektrometer, men risken fanns att den också skulle kräva förändring av spänningsaggregaten. Då Comstock inte kunde specificera masspektrometers konstruktion tillräckligt väl kunde vi inte modellera systemet med programmet SIMION som vi först tänkt. Det visade sig dock att en enkel uppskattning kunde göras enligt följande:

Fokusering i masspektrometern uppnås genom att justera kvoten mellan två elektriska fält i jonkällan[7] (Figur 10). Denna kvot ska alltså vara densamma i den nya jonkällan som i den gamla för att det ska fungera.



Figur 10 Schematisk skiss över jonkälla. s och d betecknar avstånden mellan plattorna och E_s och E_d respektive elektriskt fält.

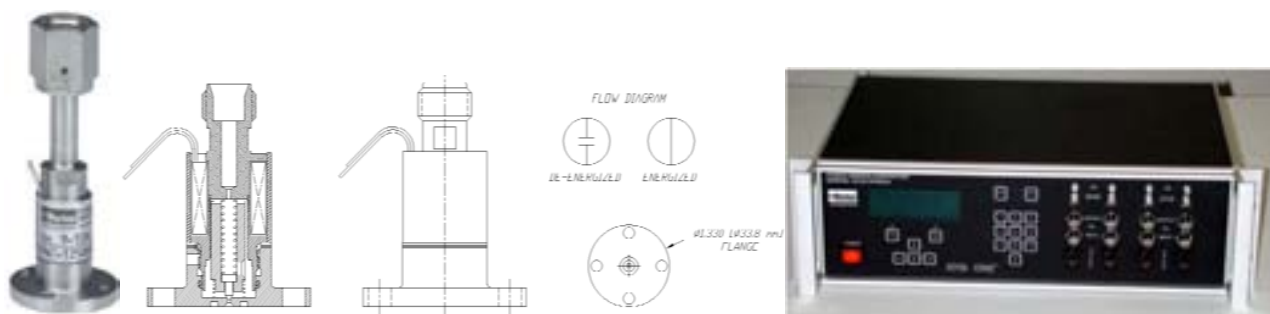
Alltså gäller: $\frac{E_{dg}}{E_{sg}} = \frac{E_{dn}}{E_{sn}}$. Dvs. eftersom $E=U/d$: $\frac{U_{dg}}{d_g} \cdot \frac{s_g}{U_{sg}} = \frac{U_{dn}}{d_n} \cdot \frac{s_n}{U_{sn}}$

Indexen g och s refererar till gamla respektive nya jonkällan. Avstånden mellan plattorna i de två jonkällorna är $s_g=11$ mm, $d_g=11.5$ mm, $s_n=16$ mm och $d_n=31$ mm. Detta betyder att med oförändrad spänning på flygtuben, dvs $U_{dg}=U_{dn}=2$ kV måste repellerspänningen höjas från 110V till 220V. Experimentellt optimerat värde är 200 V. Om masspektrometern ska köras i reflekterad mod krävs en högre spänning vilken för den gamla jonkällan var 450 V. Detta är den maximala spänning som spänningsaggregatet kan ge varför en justering av flygtubens spänning skulle vara nödvändig.

Den nya joniseringskällan från Comstock är installerad och systemet är testat i linjär mod.

4.4. Pulsad ventil

En pulsad ventil från Parker Hannifin Corporation (General Valve) Series 9 (28 V) fanns sedan tidigare. Denna ventil innehåller en teflondel. Då teflon suger åt sig explosivämnen är detta material inte särskilt bra för de framtida försöken. Därför valdes en ventil med Vespel istället för teflon då en extra ventil köptes för att användas i en separat testuppställning. Även ett aggregat (Iota One) för att driva ventilen har införskaffats från samma företag.



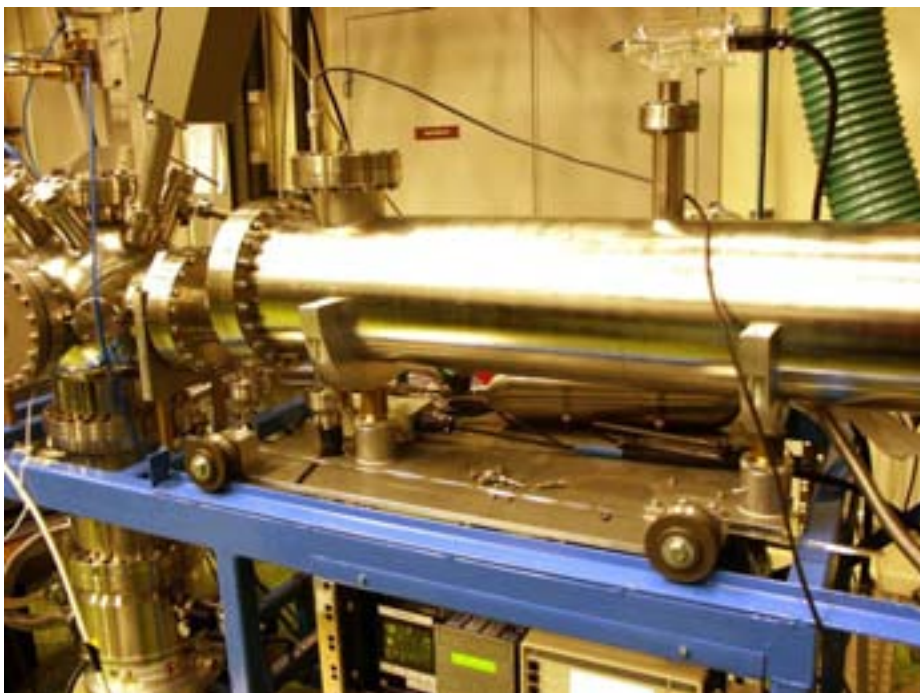
Figur 11 Pulsad ventil, Series 9 från General Valve och dess drivaggregat, Iota One.

Den pulsade ventilen har monterats på en vakuumfläns med elektrisk genomföring och genomföring för gas. Denna har testats i en mindre vakuumkammare.

4.5. Ombyggnad av stativ, underhåll av masspektrometern

Normalt underhåll av masspektrometern har utförts i samband med ombyggnaden. Bland annat har nya detektorer beställts.

I samband med ombyggnationen av masspektrometern har även stativet att byggts om för att underlätta öppnandet av masspektrometern för underhåll. Flygtuben har monterats på en rullbar platta så att denna enkelt kan dras ut från joniseringskammaren av en person. Tidigare behövdes tre personer för att göra detta.



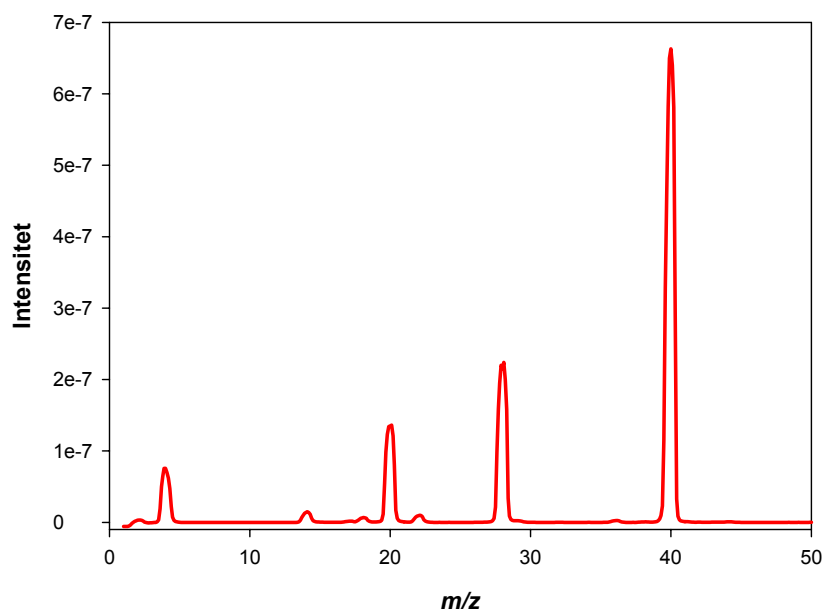
Figur 12 Flygtuben står efter ombyggnaden på en släde så att en person kan göra underhåll på massen, t.ex. vid rengöring eller byte av jonkälla.

5. Test av instrument

5.1. Kalibrering

En ToF-masspektrometer måste vid varje nytt mättillfälle kalibreras så att jonernas uppmätta flygtid kan relateras till en molekylvikt. Laserjonisering är normalt en mild joniseringsmetod, dvs den molekyl som joniseras fragmenteras inte alls eller bara i mycket liten utsträckning. Vid en kalibrering är det istället önskvärt att mäta flera molekylvikter på samma gång, från hela molekyler eller fragment, för att få en hög noggrannhet i kalibreringen. Därför kan det vara svårt att hitta en lämplig substans att kalibrera masspektrometern efter. Antingen måste en speciell blandning av olika substanser som är lämpade för laserjonisering tas fram, eller så måste joniseringen ske på annat sätt.

Den nuvarande uppställningen utnyttjar en mikrovågsgenerator som joniseringskälla. Genom att flöda inert gas genom en mikrovågskavitet fås en kontinuerlig urladdning i gasen. På detta sätt joniseras gasen och kan massbestämmas i ToFen. Ursprungligen användes en gasblandning av He, Ne, N₂, och Ar för att generera kalibreringsspektra, se Figur 13. Ne har tre naturligt förekommande isotoper med m/z 20, 21 och 22, som förekommer i relationen 100.0:0.3:10.2, och ger därför åtminstone två kalibreringstoppar.



Figur 13 Masspektrum över en gasblandning av He, Ne, N₂ och Ar. Gasblandningen strömmar genom en mikrovågskavitet, varpå en kontinuerlig urladdning med påföljande jonisering uppstår. Denna upptagning är gjord med en RGA-masspektrometer avsedd för mätning av bakgrunden och läcksökning.

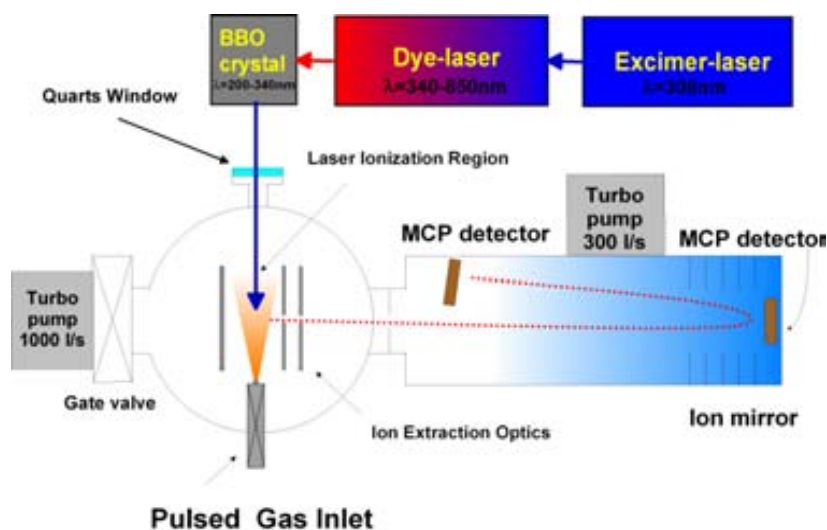
Efterhand framkom det emellertid att de mikrovågsgenererade jonerna i sin tur var kapabla att jonisera en konventionellt använd kalibreringssubstans – FC43. Joniseringen sker sannolikt genom laddningsöverföring. Genom att identifiera vilka fragment som uppstår från FC43 är det därför möjligt att ta fram ett heltäckande kalibreringsschema mellan m/z 18 och 264, se Tabell 1.

Tabell 1 FC43 joniseras via en mikrovågsjoniserad gasblandning bestående av Ar och Ne. Vatten förekommer ofta som "förorening" i vakuumsystem. Observera att de angivna flygtiderna gäller aktuella inställningar av masspektrometern. Se även Figur 17.

Flygtid (ns)	m/z (amu)	Substans
12200	18.0106	H ₂ O
12800	19.9924	Ne
17800	39.9623	Ar
23000	68.9952	CF ₃ (FC43)
31500	130.9920	C ₃ F ₅ (FC43)
40400	218.9856	C ₄ F ₉ (FC43)
44200	263.9871	C ₅ F ₁₀ N (FC43)

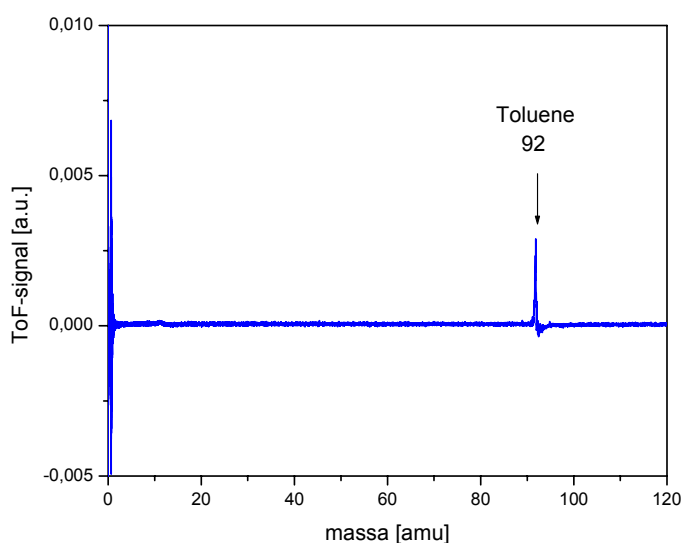
5.2. REMPI-mätningar

Den försökssupställning som avses användas för REMPI-jonisering och massbestämning består i stort av en kontinuerligt avstämbar laser och en TOF-masspektrometer försedd med laserjoniseringskälla samt kapillärinsläpp. Uppställningen finns schematiskt beskriven i Figur 14. För de inledande försöken valdes en testsubstans för vilken det sedan tidigare finns rapporterade REMPI-joniseringsdata, nämligen toluen. Toluen har en resonant elektronisk övergång motsvarande våglängden 266.83 nm. Detta innebär att toluen med lätthet joniseras med en laserpuls av denna våglängd. I det optimala fallet, då ett pulsat insläpp används för att få en kraftfull expansionskylning, är våglängdsintervallet där jonisering är möjligt mycket litet (av storleksordningen några tiondels nm). Då ett kapillärinsläpp används fås inte en lika effektiv avkylning, och därför fås en väsentlig breddning av den resonanta övergången. Kapillärinsläppet kommer i ett senare skede att bytas mot ett pulsat insläpp, men för de initiala försöken är det tillräckligt.



Figur 14 Försökssupställning för REMPI-jonisering. Kapillärinsläppet som i dagsläget är monterat ger inte samma jetkylning som det pulsade insläpp som kommer att monteras inom kort.

En liten mängd (några ml) toluene placerades i en vakuumtät provbehållare gjord av rostfritt stål. Denna provbehållare kan vid behov värmas i ett värmeblock. Kapillären som förbinder provbehållaren med masspektrometern hålls varm i ett värmeskåp för att förhindra adsorption på kapillärens innerväggar och därpå följande tilltäppning av kapillären. Kapillärens innerdiameter är 100µm. Vid de första mättillfällena värmdes provbehållaren till 50°C. Detta konstaterades senare tyvärr ge problem med oregelbunden tillströmning genom kapillären (tryckpuffar). Det kan konstateras att toluen är ett så flyktigt ämne att rumstemperatur ger fullt tillräckligt tillflöde in i masspektrometers kammare. Vid de första upptagningarna noterades endast att signal fanns (joner fanns) mellan våglängderna 267nm och 268nm, med antydning till signal utanför detta intervall.



Figur 15 Toluenspektrum mätt med laserjonisering i Tim-of-Flightmasspektrometern. Den stora toppen nära nollan är en störning från extraktionspulsen och motsvarar alltså inga detekterade joner.

5.2.1 Toluen och klorbensen

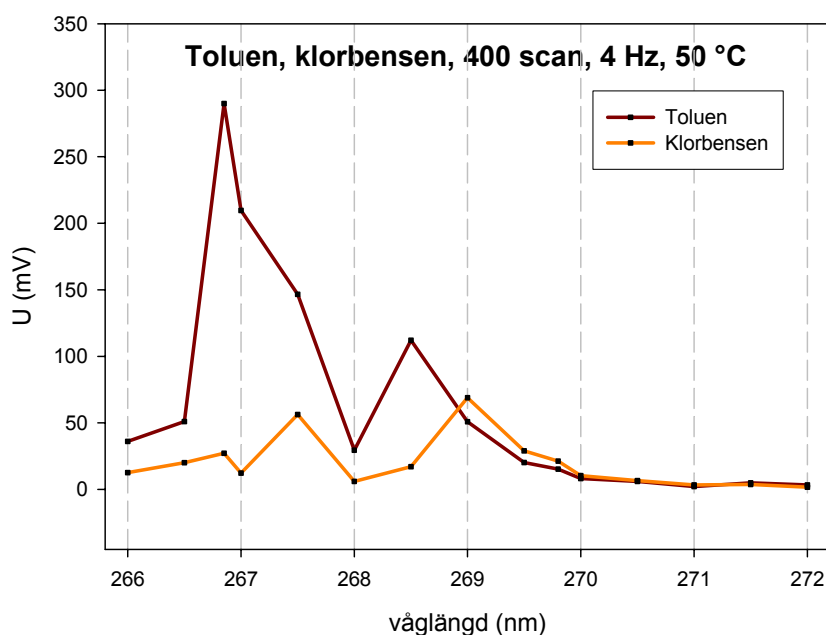
För att närmare undersöka den resonanta naturen av joniseringen byttes toluenprovet ut mot en blandning av toluen, klorbensen och xylen. Dessa har joniseringsvåglängder enligt Tabell 2, hämtat från litteraturen[8].

Tabell 2 Våglängd för resonant laserjonisering för några olika testsubstanser (data från litteraturen).

Ämne	Våglängd (nm)
toluen	266.83
<i>o</i> -xylen	268.00
klorbensen	269.81
<i>m</i> -xylen	270.59
<i>p</i> -xylen	272.24

De upptagningar som är gjorda av signalintensitet relativt våglängd är registrerade direkt på oscilloskop på den signal som medelvärdesbildats över ett antal laserpulser. Inga upptagningar har ännu kombinerats med masskalibrering.

Efter viss signaloptimering gjordes mätningar på toluen och klorbensen. Ingen signal från xylen kunde erhållas. Orsaken har inte helt utretts. Vid resonans för toluen fås ett tydligt signalmaximum. Resultaten för klorbensen är inte lika entydiga, men för intervallet 269nm – 270 nm ger klorbensen starkare signal än toluen, se Figur 16. Oregelbundenheter i tillflödet genom kapillären ger fluktuationer i signalintensitet som gör REMPI-effekten för klorbensen mer svårtolkad. Värming av kapillären i värmeskåp minskar dessa problem.

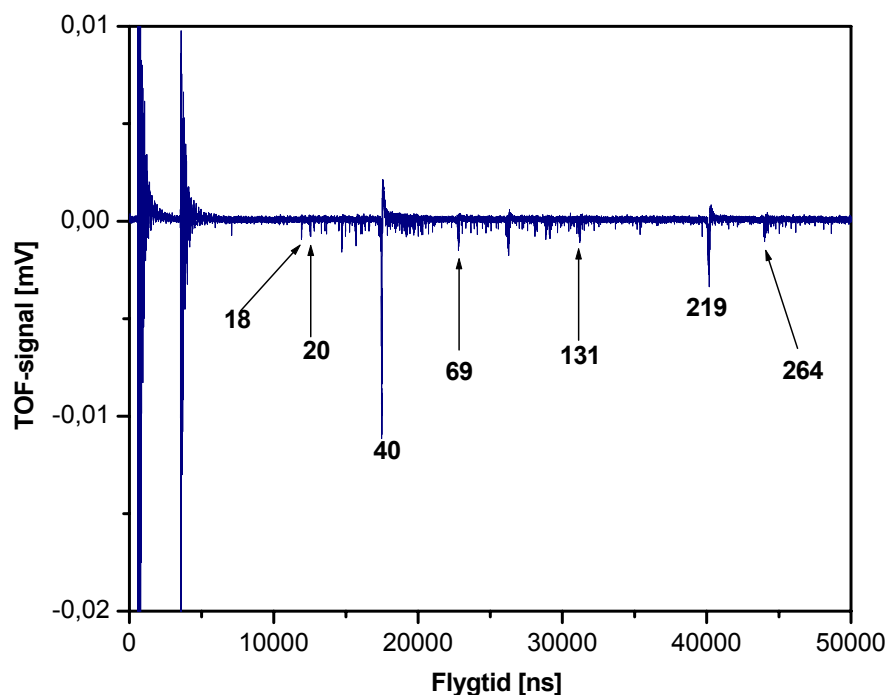


Figur 16 REMPI-jonisering av toluen och klorbensen. Ingen signal från xylen. Litteraturens resonansvåglängder är 266,83 nm för toluen och 269,81 nm för klorbensen. Upptagningen är gjord vid temperaturen 50°C, 4 Hz och medelvärdesbildning över 400 laserpulser.

5.3. Datainsamling

Då masspektrometern körs med standard EI-jonisering är det möjligt att använda ett instrument som införskaffats för att hantera masspektrometerdata (Ortec Fastflight). I fallet med laserjonisering har det visat sig att detta inte fungerar tillfredsställande. En bidragande orsak är att Fastflight inte kan triggas externt. Med en "trigger enabled"-ingång kan man definiera den interna triggnings start, men därefter ger fastflight ett pulståg med frekvensen 400 Hz till masspektrometern. Eftersom denna frekvens är för hög för att kunna styra lasern blir det många mätpunkter som är osynkroniserade med joniseringen.

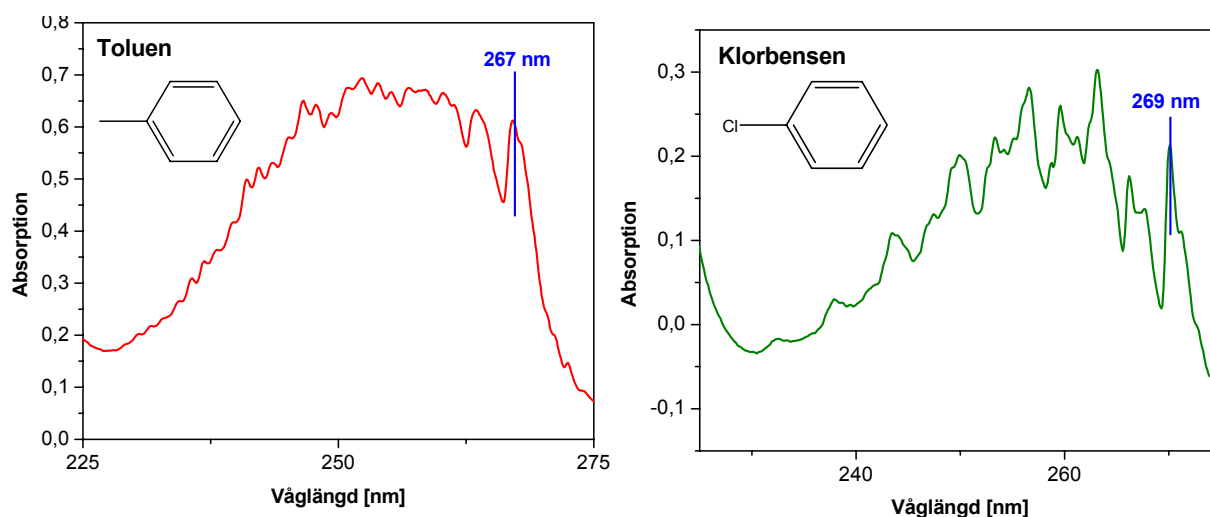
Istället tas signalen in på ett oscilloskop (LeCroy LC684DL). Härigenom kan ett förutbestämt antal laserpulser medelvärdesbildas för varje definierad mätvåglängd. Data från oscilloskopet överförs till en PC för vidare behandling. Det är möjligt att göra en "screendump" från oscilloskopet, men det går också bra att läsa över datafiler för senare bearbetning. Det är möjligt att kalibrera oscilloskopdata med ett DELPHI-program, så att molekylmassa kan relateras till flygtid. Ett exempel på utdata från oscilloskopet visas i Figur 17.



Figur 17 Exempel på utdata från oscilloskopet. Mätningen är gjord på kalibreringsgas och topparna är markerade i figuren. X-axeln visar flygtid och är alltså okalibrerad.

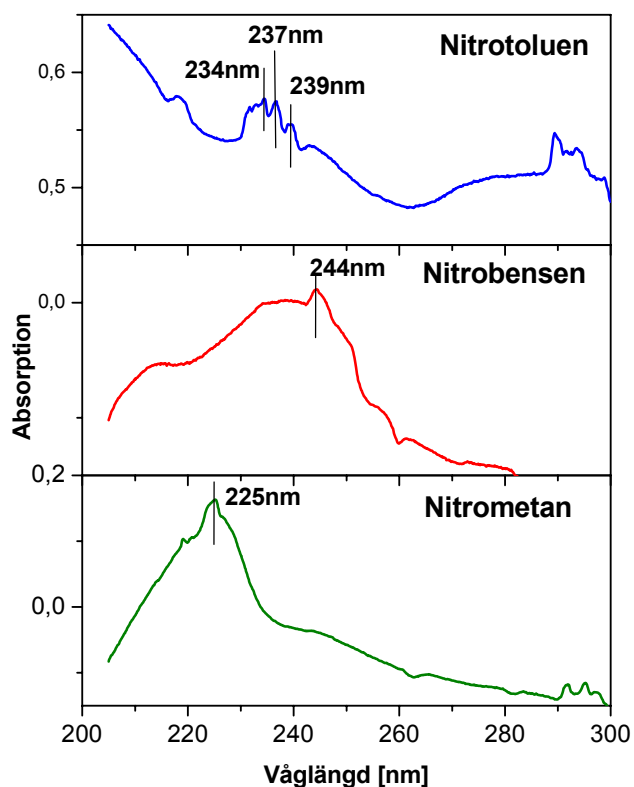
5.4. UV-mätningar

För att göra REMPI-mätningar måste man ha klart för sig var ämnet som studeras har sin UV-absorption. För vårt testämne, toluen, och för många andra ämnen är detta välkänt från litteraturen. Det har dock visat sig mycket svårt att hitta information om explosivämnenas UV-absorption. Därför har vi gjort lågupplösta UV-mätningar i en UV-spektrometer (Perkin Elmer, Lambda 40) för att ta reda på ungefär var absorptionen ligger. Då försöken görs med jet-insläpp blir absorptionslinjerna mycket smala jämfört med de absorptioner som syns i våra mätningar, men de lågupplösta mätningarna räcker för att identifiera ett tillräckligt litet våglängdsområde i vilket absorption finns. Med tillräckligt litet område avses att rätt förgämn till lasern kan väljas från början så att onödiga och tidsödande byten av färgämne kan undvikas i sökandet efter rätt våglängd. För jämförelsens skull mättes till att börja med UV-spektrum från de utvalda testsubstanserna toluen och klorobensen (Figur 18). Mätningarna gjordes på gas i en kyvett med kvartsfönster. Luft sögs ut ur kyvetten med en vattensug och mätningen gjordes på det ångtryck som respektive förening har vid rumstemperatur. Bakgrunden från den tomma kyvetten mättes och subtraherades.



Figur 18 UV-absorptionsmätningar på toluen och klorbensen.

Då REMPI-mätningarna har visat sig gå bra med testsubstanserna är det dags att börja studera de första explosivämnena. Till att börja med har vi valt några substanser med högt ångtryck, nitroföreningarna nitrotoluen, nitrobensen (liknar explosivämnen till struktur och övriga egenskaper) och nitrometan eftersom dessa bör vara lätta att få i gasfas för insläpp till masspektrometern. Resultaten redovisas i Figur 19.



Figur 19 UV-absorptionsspektra på några nitroföreningar.

6. Sammanfattning och slutsatser

Projektet har hittills gått mycket bra och följer den fastlagda planen. De nödvändiga ändringarna av apparaturen, dvs byte till laserjoniseringskälla på masspektrometern, provinsläpp, ombyggnad av stativ och underhåll av masspektrometern är gjorda. De första REMPI-signalerna på testsubstanserna toluen och klorbensen har mätts och ett laseroberoende sätt att kalibrera masspektrometern med laserjoniseringskällan har utvecklats. UV-mätningar på några nitroföreningar har gjorts. Projektet har ett bra utgångsläge inför nästa års verksamhet.

7. Referenser

1. Oser, H., et al., *Development of a jet-REMPI (resonantly enhanced multiphoton ionization) continuous monitor for environmental applications*. Appl. Optics, 2001. **40**(6): p. 859-865.
2. Crosley and Hanson. *Jet-REMPI Detection of Explosive Vapors above Buried Mines*. in *Material presented at the Sixth Annual Army Landmine Basic Research Technical Review Meeting*. 2003.
3. Johnston, *Canine Detection Capabilities: Operational Implications of Recent R & D Findings*. 1999, Auburn University.
4. Yinon, J., *Field detection and monitoring of explosives*. Trends in Analytical Chemistry, 2002. **21**: p. 292-301.
5. Rosen, J.M. and C. Dickinson, *Vapor pressures and heats of sublimation of some high melting organic explosives*. J. Chem. Eng. Data, 1969. **14**(1): p. 120-124.
6. Yinon, J., *Forensic and Environmental Detection of Explosives*. 1999: John Wiley & Sons, Ltd.
7. Wiley, W.C. and I.H. McLaren, *Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution*. The Review of Scientific Instruments, 1955. **26**(12): p. 1150-1157.
8. Imasaka and e. al., *Critical Assessment: Use of supersonic jet spectrometry for complex mixture analysis*. Pure Appl. Chem., 2003. **75**: p. 975-998.

