

TNO PUBLIEK

Defensie & Veligiheid

Lange Kleiweg 137
2288 GJ Rijswijk
Postbus 45
2280 AA Rijswijk

www.tno.nl

T +31 88 866 80 00
F +31 88 866 69 49

TNO-rapport**TNO 2021 R11717****Nationaal Technologie Programma InfiTOF -
D1: Verslag van werkzaamheden WP 1**

Datum	24 september 2021
Auteur(s)	Dr.ir. M.J. van der Schans T. van Groningen, BSc
Oplage	4
Aantal pagina's	16 (incl. bijlagen)
Aantal bijlagen	-
Opdrachtgever	JEOL Europe BV
Projectnaam	JEOL_NTP_C_2020
Projectnummer	060.42396

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor opdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© 2021 TNO

TNO PUBLIEK

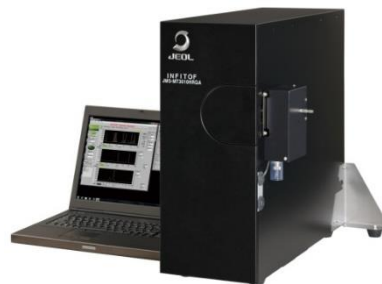
Inhoudsopgave

1	Inleiding	3
2	Beschrijving van JEOL InfiTOF	4
3	Experimenteel	5
3.1	Chemicaliën	5
3.2	Dampgeneratie	5
4	Resultaten	6
4.1	Detecteerbaarheid CBRN relevante stoffen	6
4.2	Massa resolutie.....	6
4.3	Gevoeligheid.....	8
4.4	Fotoionisatie	10
4.5	Bediening van de InfiTOF	11
5	Conclusie.....	14
6	Referenties	15
7	Ondertekening	16

1 Inleiding

De JEOL InfiTOF is een compacte hoge resolutie massaspectrometer die gebruikt kan worden voor de analyse van (toxische) stoffen die zich in de lucht bevinden. In het gelijknamige Nationaal Technologie Project zal onderzocht worden of dit instrument kan worden doorontwikkeld tot een nieuw type chemische detector. Dit rapport doet verslag van de werkzaamheden die in Werkpakket 1 zijn verricht. Doelstellingen van dit werkpakket zijn:

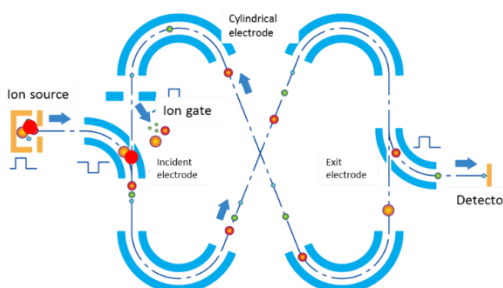
- Eigen maken van de bediening van de JEOL InfiTOF;
- Verkenning naar detecteerbaarheid van CBRN relevante vluchtige stoffen;
- Inzicht verkrijgen in benodigde resolutie bij detectie van CBRN relevante vluchtige stoffen;
- Inzicht verkrijgen in de gevoeligheid van detectie van CBRN relevante vluchtige stoffen.



Figuur 1 Foto van JEOL InfiTOF.

2 Beschrijving van JEOL InfiTOF

De JEOL-InfiTOF is een massaspectrometer die gebaseerd is op het time of flight principe. In de ionisatiekamer worden ionen gecreëerd welke vervolgens in de vluchtbuis worden gescheiden. De hoeveelheid kinetische energie (U_{kin}) die aan de ionen wordt toegevoegd is voor alle ionen gelijk. Afhankelijk van de massa zal een andere vluchttijd (time of flight) worden verkregen. Ofwel, een groter molecuul heeft meer tijd nodig om bij de detector te komen dan een klein molecuul. Het unieke van de InfiTOF is dat de vlucht buis de vorm van een 8 vormige lus heeft. De operator kan kiezen de ionen het traject 1 maal (lineaire modus) of maximaal 200 maal (extended modus) af te laten leggen. In de praktijk wordt meestal gekozen voor 10 tot 20 omwentelingen.



Figuur 2 Lay-out van de JEOL -InfiTOF. Ionen kunnen de 8 lus éénmaal doorlopen (linear mode, lage resolutie) of maximaal 200 maal (extended mode, hoge resolutie).

Met iedere extra afgelegde omwenteling neemt de afgelegde weg toe en daarmee de resolutie. In het uiterste geval kan de massa tot op 2 mDa nauwkeurig worden bepaald. Nadat de ionen de driftbuis doorlopen hebben worden zij middels een detector, de electron multiplier, gedetecteerd. De output van de electron multiplier wordt uitgedrukt in aantal *counts* en wordt bepaald door het aantal ionen (hoeveelheid van de stof) en de energie van de ionen.

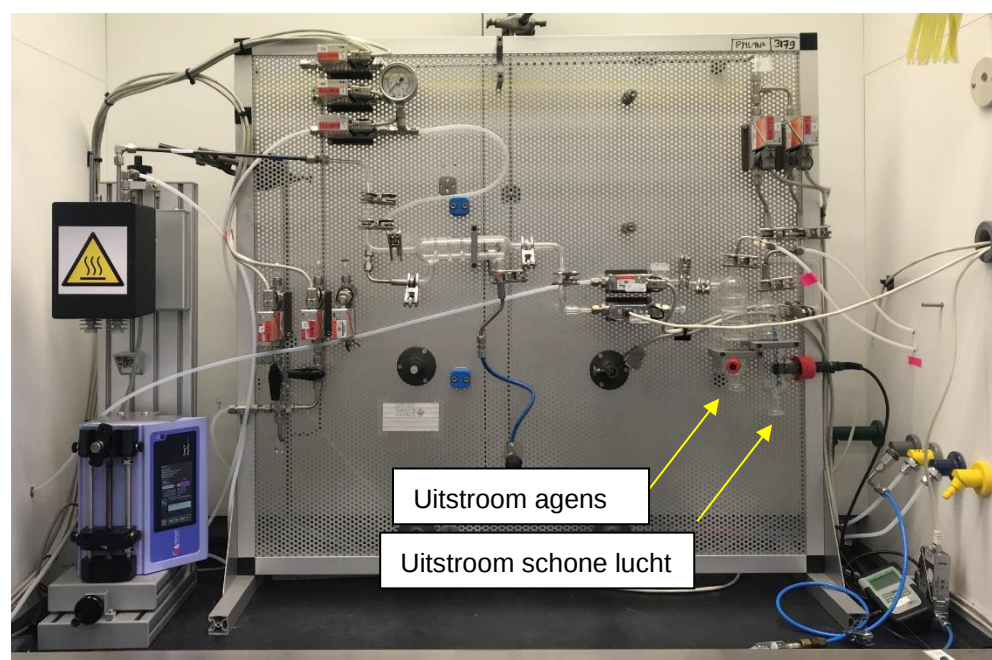
3 Experimenteel

3.1 Chemicaliën

Benzeen werd verkregen bij Sigma Aldrich. Lachgas (cilinder 1000 ppm in stikstof) en ammonia (cilinder 1000 ppm in stikstof) werden verkregen bij Linde.

3.2 Dampgeneratie

Een damp of gas bij gecontroleerde concentratie werd gegenereerd middels de dampgeneratie setup van TNO. Met behulp van een set mass flow controllers kan het agens tot de gewenste concentratie verdund worden met stikstof of lucht met bepaalde luchtvochtigheid. Benzeen werd eerst verdampt door met een infuuspomp een gecontroleerde hoeveelheid te verdampen (nl/min) en de damp vervolgens te verdunnen. Lachgas en ammonia werden aangeleverd in cilinders met een gecertificeerde concentratie en konden direct worden doorverdund. Figuur 3 toont een foto van de dampgeneratieopstelling. De opstelling levert een schoon lucht kanaal en een kanaal met agens in lucht. De InfiTOF werd blootgesteld door het aanvoercapillair in de uitstroom van de schone lucht of het agens te plaatsen.



Figuur 3 Foto van de dampgeneratieopstelling.

4 Resultaten

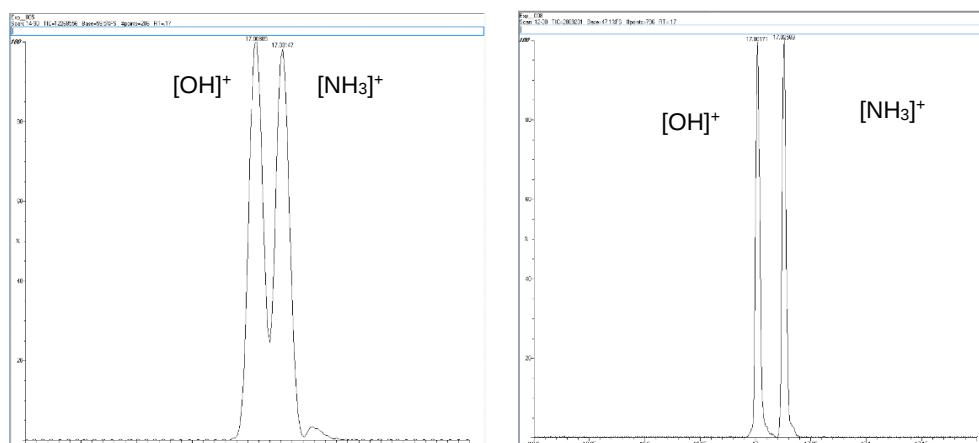
4.1 Detecteerbaarheid CBRN relevante stoffen

Het is de bedoeling dat de JEOL InfiTOF zal worden ingezet voor de detectie van bepaalde toxische stoffen in lucht. Tot op heden bestaat er niet één detector die alle relevante stoffen met voldoende betrouwbaarheid kan detecteren en eventueel ook identificeren. De InfiTOF zou in principe een stof moeten kunnen detecteren, wanneer de stof voldoende vluchtig is om in een detecteerbare concentratie in de lucht te kunnen bevinden en wanneer de stof geïoniseerd kan worden en vervolgens een massa spectrum oplevert. Om een uitspraak te doen over de detecteerbaarheid van toxische stoffen is de zogenaamde ICMS lijst van defensie bekeken en is nagegaan of de verschillende stoffen voldoende vluchtig zijn en of er een massaspectrum van de betreffende stof is opgenomen in de NIST MS data base. De ICMS stoffenlijst is door TNO in 2011 samengesteld met als doel een voor Nederland representatieve verzameling gevaarlijke stoffen vast te stellen in de context van ICMS Chemische, Biologisch, Radiologische en Nucleaire (CBRN) bescherming [1,2].

De ICMS lijst bevat 25 CWA's waarvan in principe 22 stoffen met de InfiTOF kunnen worden geanalyseerd. Ricine, 3-Quinuclidinyl benzilate (BZ) en saxitoxine kunnen niet gedetecteerd worden vanwege hun lage vluchtigheid. De ICMS lijst bevat daarnaast 65 TIC's waarvan er 59 met de InfiTOF gedetecteerd kunnen worden. Stoffen van de ICMS lijst die niet gedetecteerd kunnen worden zijn F_2 , HF, HNO_3 , H_2Se , OsO_4 en H_3PO_4 vanwege het ontbreken van een massaspectrum. Van de ICMS lijst kunnen dus 81 van de 90 stoffen (90%) met de InfiTOF worden gedetecteerd, hetgeen een ruime dekking is. Daarbij komt nog dat de stoffen ook *provisional* geïdentificeerd kunnen worden vanwege de specificiteit van het massaspectrum.

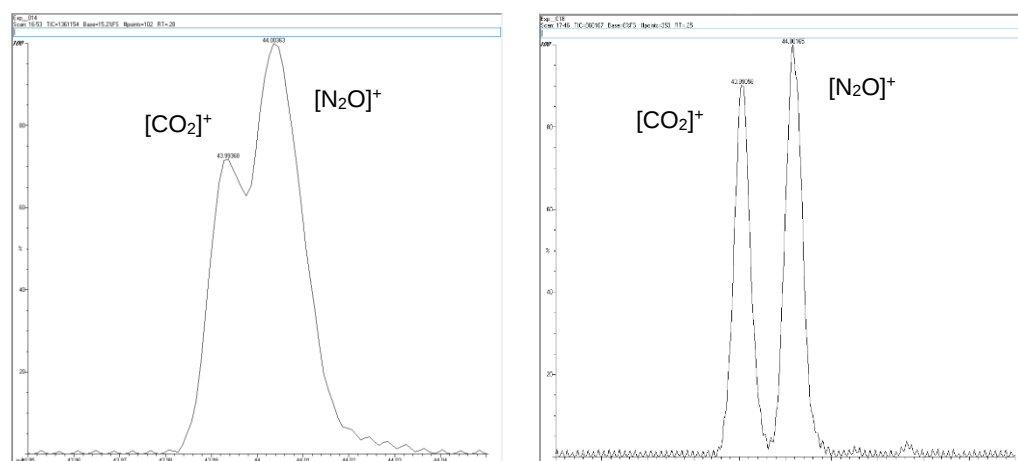
4.2 Massa resolutie

De massa resolutie van de InfiTOF werd onderzocht door het instrument bloot te stellen aan ammonia in lucht. De belangrijkste ionen in het spectrum van ammonia zijn m/z 17,026 en m/z 16,01. In lucht komt veelal zuurstof (m/z 15,99) water (m/z 18,01 en 17,002) voor. Om ammonia in vochtige lucht te kunnen meten is het dus noodzakelijk onderscheid te kunnen maken tussen m/z 17,026 en 17,002 (verschil m/z 0,024, benodigde resolutie: $m/\Delta m = 17,026/0,024 = 709$). Figuur 4 toont het massaspectrum van ammonia in aanwezigheid van water. Het linker spectrum is verkregen naar 2 turns, het rechter spectrum is verkregen na 8 turns. Duidelijk is dat pas bij 8 turns volledige basislijn resolutie wordt verkregen.



Figuur 4 Scheiding van waterfragment en ammonia (588 ppm) bij 2 turns (links) en 8 turns (rechts).

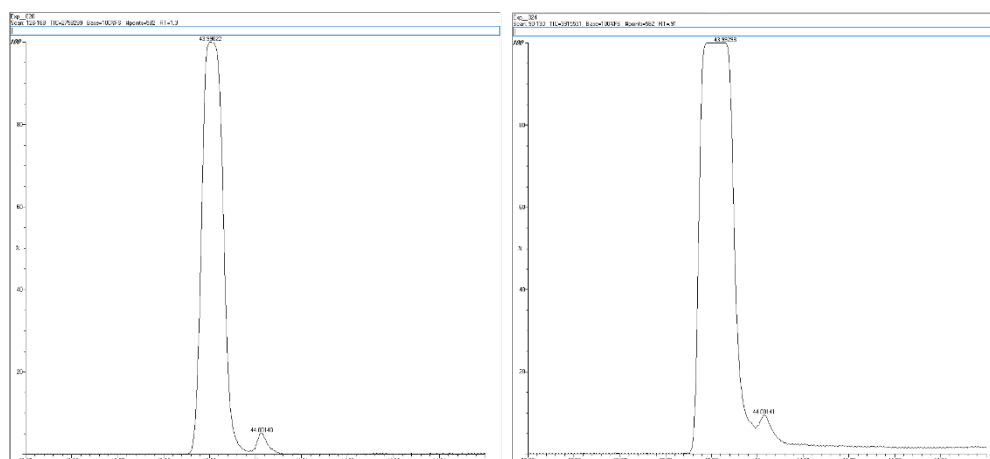
De resolutie werd verder onderzocht door onder meer de detectie van lachgas te onderzoeken. Lachgas is een anesthetisch gas, maar is ook bekend als party drug. De detectie van lachgas (N_2O , $m/z = 44,001$) in lucht is een uitdaging in verband met de aanwezigheid van koolstofdioxide (CO_2 , $m/z = 43,989$). Het verschil in massa bedraagt m/z 0,012 (benodigde resolutie: $m/\Delta m = 44,001/0,012 = 3667$).



Figuur 5 Scheiding van CO_2 en N_2O (50 ppm) bij 8 turns (links) en 30 turns (rechts).

Figuur 5 toont de massa spectra van lachgas (50 ppm) in stikstof. Uit het spectrum wordt duidelijk dat stikstof uit het leidingnet ook een spoor CO_2 bevat. Figuur 5 laat zien dat 8 turns een beperkte scheiding te zien geeft. Er blijken minimaal 30 turns noodzakelijk om N_2O in aanwezigheid van CO_2 te kunnen onderscheiden, wat ook al kon worden opgemaakt uit de hoge benodigde resolutie (3667). Overigens bestaat er de behoefte om N_2O ook onder meer in uitgedemde lucht te kunnen detecteren. In dat geval loopt het gehalte CO_2 op naar 40.000 ppm. Figuur 6 laat zien dat N_2O in aanwezigheid van 4000 ppm CO_2 nog steeds gedetecteerd kan worden, zij het dat 50 turns noodzakelijk zijn om voldoende resolutie te behalen. De rechterfiguur laat zien dat N_2O nauwelijks gescheiden wordt van CO_2 (40.000 ppm), zelfs wanneer de ionen 50 turns doorlopen.

Tabel 1 toont een overzicht van de detecteerbaarheid van N_2O in aanwezigheid van CO_2 bij verschillende concentraties.



Figuur 6 Analyse N₂O (50 ppm) bij 50 turns in aanwezigheid van CO₂ 4000 ppm (links) en 40.000 ppm (rechts).

Tabel 1 Resolutie van de scheiding tussen N₂O (50 ppm) en CO₂ (variabel).

# turns	400 ppm CO ₂	1000 ppm CO ₂	1900 ppm CO ₂	4000 ppm CO ₂	40000 ppm CO ₂
30	Ja	Ja/nee	Nee	Nee	Nee
40	Ja	Ja	Ja	Ja/nee	Nee
50	Ja	Ja	Ja	Ja	Nee

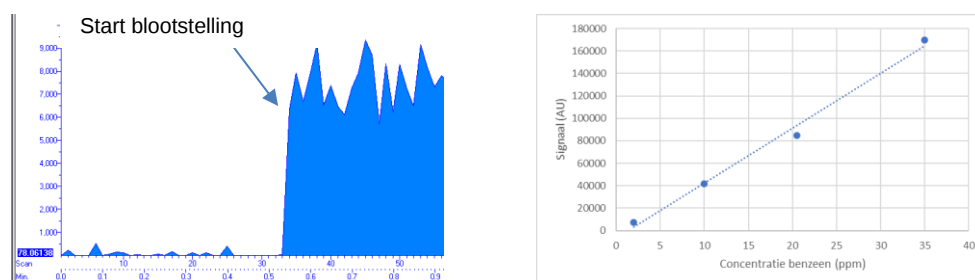
Ja = voldoende resolutie, Nee = Onvoldoende resolutie.

4.3 Gevoeligheid

Naast het van elkaar kunnen onderscheiden van stoffen is het ook essentieel dat een detector in staat is stoffen bij een relevante concentratie te kunnen detecteren. De relevante concentratie is afhankelijk van een aantal factoren zoals toxiciteit, vluchtigheid en persistentie. Deze parameters in ogenschouw nemend zijn onder meer alarm grenswaarden (AGW) en voorlichtingsgrenswaarden (VGW) gepubliceerd voor vele toxische stoffen. Met name de AGW kan een leidraad vormen voor de bepaling van een gewenste detectielimiet van toxische stoffen. Afhankelijk van de genoemde parameters kan de AGW variëren van enkele tientallen ug/m³ (voor CWA's) tot vele tientallen mg/m³.

De InfiTOF werd beproefd door de detectielimiet van benzeen te bepalen.

De molecuulmassa van benzeen bedraagt 78,04 en interfererende stoffen met dezelfde molecuulmassa zijn in lucht niet aanwezig. Het is daardoor dus mogelijk benzeen te detecteren in de lineaire modus, waarbij de InfiTOF het meest gevoelig is. Benzeen kon gedetecteerd worden bij een concentratie van ca 5 ppm, waarbij een brede mass range (massabereik) van [35-100] was ingesteld. Wanneer de mass range verkleind werd tot [43-100], kon het electron multiplier voltage verhoogd worden, waardoor benzeen ook bij een concentratie van 2 ppm kon worden aangetoond. Figuur 7 toont links het signaal van m/z 78,06 bij een blootstelling aan benzeen bij een concentratie van 2 ppm. Figuur 7 rechts toont aan dat het signaal lineair toeneemt met de concentratie, wat betekent dat kwantificering ook mogelijk is.



Figuur 7 Links: Signaal van massa 78.06 bij blootstelling aan benzeen (2 ppm). Rechts: ijklijn van benzeen.

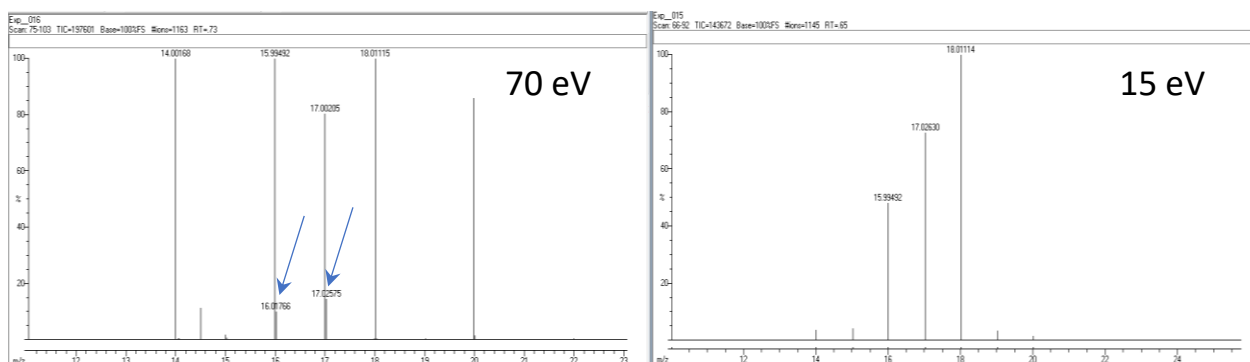
Naarmate er meer resolutie benodigd is om stoffen van elkaar te kunnen scheiden zal dat ten koste gaan van de gevoeligheid. Zoals in de voorgaande paragraaf besproken is voor de analyse van ammonia in aanwezigheid van water een hogere resolutie benodigd, die volledig bereikt wordt door de ionen 8 turns te laten doorlopen. Tabel 2 toont het signaal van de piek m/z 17,02 welke karakteristiek is voor ammonia bij verschillende concentraties en aantal turns.

Tabel 2 Signaal (counts) ammonia piek (m/z 17,02) bij verschillende concentraties en aantal turns bij EI = 70 eV.

# turns	558 ppm	220 ppm	110 ppm
4	40.000	16.000	9.000
8	18.000	7.000	2.500
10	12.000	5.000	2.400
20	5.000	2.400	1.200

Rood: signaal vs achtergrondverhouding te laag (< 3) voor piek herkenning, Groen: signaal vs achtergrondverhouding (> 4) verhouding voldoende voor piek herkenning, Geel: signaal vs achtergrondverhouding (tussen 3 en 4) is voldoende om piek te herkennen mits op voorhand bekend welke stof gedetecteerd dient te worden. Het achtergrondsignaal varieerde tussen 600 en 1100 counts per meting.

Tabel 2 toont duidelijk aan dat het signaal afneemt naarmate het aantal turns wordt vergroot en dat de laagst detecteerbare concentratie van ammonia ca 110 ppm bedraagt. Deze waarde ligt weliswaar ruimschoots onder de AGW ($200 \text{ mg/m}^3 = 280 \text{ ppm}$) maar is in het licht van andere te detecteren stoffen toch zeer hoog. Het signaal is echter te sturen door de ionisatie-energie te verminderen. Door in plaats van 70 eV een ionisatie-energie van 15 eV te gebruiken wordt de fragmentatie van water sterk verminderd. Figuur 8 toont het massaspectrum van ammonia in vochtige lucht bij een ionisatie energie van 70 en 15 eV. Het linker spectrum toont de massa pieken van water (m/z 18,01 [H_2O^+] en m/z 17,00 [OH^+]) en zuurstof m/z 15,99. De kleinere pieken aangeduid met de pijlen zijn afkomstig van ammonia (m/z 17,02 [NH_3^+] en m/z 16,01 [NH_2^+]). In het rechter spectrum is de moleculair ion piek van water (m/z 18,01) nog steeds aanwezig. Het fragment van water m/z 17,00 is echter afwezig en het ammonia fragment m/z 16,01 is eveneens afwezig. Een lagere ionisatie-energie levert dus minder fragmentatie op. Daarbij blijkt de ionisatie van ammonia efficiënter te verlopen wat resulteert in een hoger signaal voor ammonia.



Figuur 8 MS analyse van ammonia (220 ppm) in vochtige lucht (RV= 30%). Links EI =75 eV ionisatie-energie, rechts EI = 15 eV.

Tabel 3 toont een overzicht van het signaal verkregen bij een ionisatie energie van 15 eV. Vanwege de afwezigheid van het water fragment kan volstaan worden met minder turns hetgeen ook bijdraagt aan gevoeliger detectie. In tabel 3 is te zien dat met aangepaste settings ammonia bij een concentratie van 10 ppm gedetecteerd kon worden. Het is echter niet vanzelfsprekend dat voor alle stoffen met een lagere ionisatie-energie een verbeterde gevoeligheid kan worden verkregen.

Tabel 3 Signaal (counts) ammonia piek bij verschillende concentratie en aantal turns EI = 15 eV.

# turns	110 ppm	55 ppm	10 ppm
4	60.000	40.000	5.000
8	32.000	28.000	5.000
10	25.000	21.000	4.000
20	10.000	7.000	-

Rood: signaal vs achtergrondsignaal verhouding te laag (< 3) voor piek herkenning, Groen: signaal vs achtergrondsignaal (> 4) verhouding voldoende voor piek herkenning, Geel: signaal vs achtergrondsignaal verhouding (tussen 3 en 4) is voldoende om piek te herkennen mits op voorhand bekend welke stof gedetecteerd dient te worden. Het achtergrondsignaal varieerde tussen 1000 en 1500 counts per meting.

4.4 Fotoionisatie

De resultaten van de experimenten met ammonia geven aan dat met een lagere ionisatie energie goede resultaten te behalen zijn. In dat licht wordt het ook interessant om fotoionisatie, een zachtere ionisatievorm dan electron impact ionisatie (EI), toe te passen. Fotoionisatie (Photo ionisation, PI) is een techniek, waarbij gebruik gemaakt wordt van een UV lamp, die UV-straling van een bepaalde energie (10,6 eV) uitzendt. Moleculen worden hierbij geïoniseerd, maar er vindt in mindere mate fragmentatie plaats. Dat betekent enerzijds dat massaspectra minder informatierijk zijn maar dat het moleculair ion wel zichtbaar zal zijn, wat bij EI vanwege hogere fragmentatie niet altijd het geval is. Een ander voordeel van PI is ook dat de spectra eenvoudiger te interpreteren zijn, wat van belang is wanneer meerdere stoffen aanwezig zijn. Een nadeel is echter dat een aanzienlijke aantal stoffen pas bij een hogere energie geïoniseerd worden en daardoor dus niet gedetecteerd zullen worden indien van PI wordt gebruik gemaakt. Van de in paragraaf 3.1 genoemde ICMS lijst zullen 24 van de 65 TIC's niet detecteerbaar zijn

met fotoionisatie omdat de ionisatie energie (IE) hoger is dan 10,6 eV. De IE waarden van CWA's zijn veelal onbekend maar Sarin en mosterdgas kunnen bijvoorbeeld met een fotoionisatie detector wel gedetecteerd worden. Naar verwachting zal dat ook gelden voor de meeste andere CWA's. De InfiTOF wordt ook uitgerust met een PI bron en deze zal tijdens WP 2 en WP3 beproefd worden.

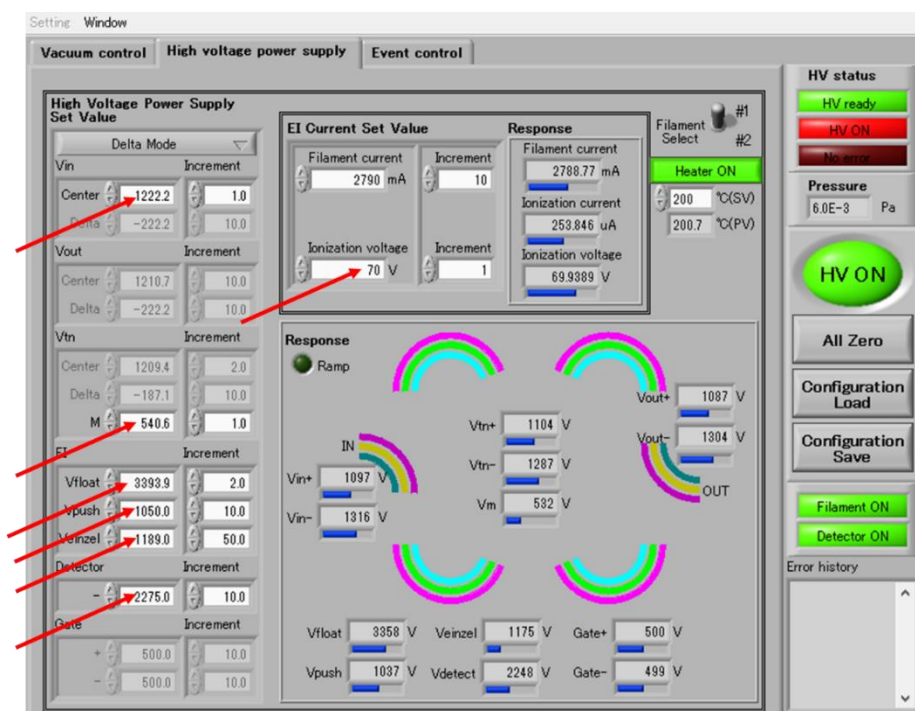
4.5 Bediening van de InfiTOF

De InfiTOF is een high end analyse instrument, waarbij verschillende parameters nog handmatig moeten worden ingesteld. Een tweetal processen, tunen en calibreren, zijn daarbij essentieel. Bij het tunen is het belangrijk dat ionen door de 8 vormige vluchtbuis geleid worden, zonder dat daarbij verliezen of piekverbreeding optreedt. Figuur 9 toont het belang van tunen. In de linkerfiguur is de piek van stikstof (m/z 28) te zien waarop het systeem getuned is en toont een smalle symmetrische (Gaussische) piek. Wanneer bij dezelfde tune parameters het spectrum van water (m/z 18) wordt opgenomen is te zien dat de piek niet symmetrisch is. Het is nog onbekend wat de consequenties zijn wanneer het instrument gebruikt wordt in een massagebied waarbij het instrument niet optimaal getuned is. Dit aspect zal in de komende periode (WP 5) worden onderzocht.



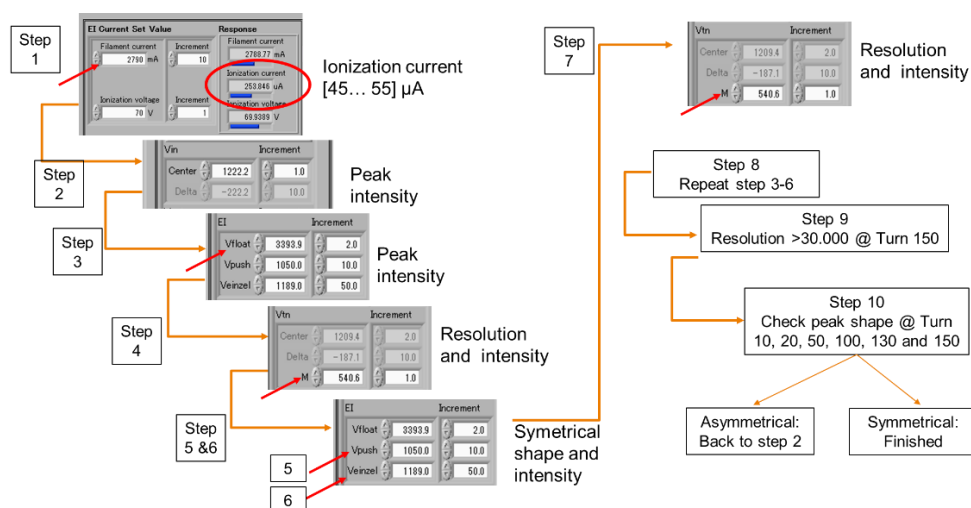
Figuur 9 Links massa piek m/z 28 van stikstof originele tune setting (stikstof), rechts massa piek water m/z 18 gebruik makend van tune settings m/z 28.

Het proces van tunen is een handmatig proces waarbij verschillende parameters na elkaar geoptimaliseerd dienen te worden. Figuur 10 toont het tuning scherm met daarin de diverse parameters die in dit proces betrokken zijn.



Figuur 10 Tuning scherm van InfITOFTuning. Rode pijlen geven de parameters aan die gebruikt worden bij de tuning.

Figuur 11 toont het stappenplan dat tijdens het tunen gevolgd dient te worden. In de diverse stappen worden de betreffende parameters gevarieerd waarbij piek intensiteit, piek breedte en piek symmetrie worden geoptimaliseerd. Het kan nodig zijn dat het gehele proces een aantal maal doorlopen dient te worden.



Figuur 11 Stappenplan bij het tunen van de InfITOFTuning.

Wanneer het systeem getuned is en de settings zijn opgeslagen in een tune file zijn deze settings voor langere tijd bruikbaar. Het is wel mogelijk dat wanneer bij een andere massa gemeten wordt een nieuwe tuning nodig is om optimale gevoeligheid te bereiken. De tolerantie van de tuning zal in de komende periode (WP 2 en 3)

verder worden onderzocht. Het is wenselijk en ligt in de planning dat het tuning proces geautomatiseerd wordt, hetgeen onderzocht gaat worden in WP 5 (verbetering bediening).

Een ander essentieel proces is het calibreren, waarbij de gemeten massa geijkt wordt aan de theoretische massa. Meestal gebeurt dat met een ion dat in de lucht voorkomt bijv CO₂. Calibreren van het systeem is vaak noodzakelijk, maar is een vrij eenvoudig proces. Desalniettemin zal ook dit proces in WP5 geautomatiseerd worden.

5 Conclusie

De InfiTOF is in staat stoffen met een gelijke nominale massa te onderscheiden door een hogere resolutie in te stellen. Zo kon ammonia in aanwezigheid van water, en lachgas in aanwezigheid van CO₂, worden geanalyseerd. Een hogere resolutie gaat ten koste van de gevoeligheid, maar zowel ammonia als lachgas konden bij een relevante concentratie, beneden de alarmgrenswaarde (AGW), worden bepaald. In het geval van deze twee stoffen ligt de AGW zo hoog (200 ppm voor NH₃ en 5500 ppm voor N₂O) dat eenvoudig aan deze voorwaarde kon worden voldaan. Of de InfiTOF ook stoffen bij lagere concentraties kan bepalen zal voornamelijk afhangen van aanwezigheid van interfererende stoffen en de benodigde resolutie om de stoffen toch te kunnen onderscheiden. Wanneer geen interfererende stoffen aanwezig zijn kan het agens in de lineaire (meest gevoelige) modus worden bepaald. Bijvoorbeeld, benzeen kon bij een concentratie van 2 ppm worden bepaald.

De hierboven genoemde resultaten werden bereikt nadat de InfiTOF optimaal was ingesteld. Daarbij was op voorhand bekend welke stof gedetecteerd zou moeten worden. Met die kennis kon op voorhand verschillende parameters als mass range, electron multiplier voltage, ionisatie energie, tuning en calibratie optimaal worden ingesteld. In een operationele situatie zal dat niet altijd het geval zijn. Daarom zal in het vervolg van het project de performance van de InfiTOF verder worden onderzocht wanneer gebruikgemaakt wordt van standaard settings van de bovengenoemde parameters.

6 Referenties

[1] Wuijckhuijse et al. (2011). Advies mix van detectoren. TNO DV 2011 A353

[2] Rumley-van Gurp, R.A. Van het Veld, B.F.P., Van Wuijckhuise, A.L., Busker, R.W., (2017) Update-mogelijkheden van de ICMS Stoffenlijst [ICMS-4], TNO 2017 R110977.

7 Ondertekening

Rijswijk, 28 september 2021

TNO

Dr.ir. A.M.J. Kliphuis
Afdelingshoofd

Dr.ir. M.J. van der Schans
Auteur