



**Anwendungen der photoakustischen Spektroskopie
zur zeitaufgelösten Beobachtung der N₂O-Emission
aus Kläranlagen und der Photokinetik in
suspendierten Einzelpartikeln**

Klemens Maria Thaler

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Doktors der Naturwissenschaft (Dr. rer. nat.)

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. phil. nat. Ueli Heiz

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Reinhard Nießner

2. apl. Prof. Dr. rer. nat. Christoph Haisch

Die Dissertation wurde am 22.05.2017 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät Chemie am 21.06.2017 angenommen.

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich

- die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt,
- keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt,
- die wörtlich oder dem Inhalt nach aus fremden Arbeiten entnommenen Stellen, bildlichen Darstellungen und dergleichen als solche genau kenntlich gemacht und
- keine unerlaubte fremde Hilfe in Anspruch genommen habe.

München, 25. April 2017

Klemens M. Thaler

Diese Arbeit im Fachbereich Chemie der TU München wurde im Zeitraum von Januar 2014 bis Januar 2017 am Lehrstuhl für Analytische Chemie am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie durchgeführt.

Es ist wichtiger, daß sich jemand über eine Rosenblüte freut, als daß er ihre Wurzel unter das Mikroskop bringt.

Oscar Wild

Danksagung

Ich danke o. Univ.-Prof. Dr. Reinhard Nießner für die entgegenkommende Aufnahme am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, für die nützlichen Tipps zu meiner Arbeit und für seine Restaurant- und Weinempfehlungen in meiner Heimat.

Ein herzlicher Dank gilt Prof. Dr. Christoph Haisch, der mir jederzeit zur Hilfe stand, und meine Fragen immer beantworten konnte. Ich danke ihm für die Betreuung, die Unterstützung und die aufbauenden Worte, die mir persönlich sehr geholfen haben. Vielen Dank auch für die Geduld, die Korrekturen meiner Arbeiten und das entgegengebrachte Vertrauen.

Für die Unterstützung im Labor danke ich Christoph Berger und Bastian Striebel, die eine sehr große Hilfe waren und durch die ich viel lernen konnte.

Danke Carmen Leix für Deine tatkräftige Unterstützung bei den Kläranlagenmessungen und die zahlreichen gemeinsamen Stunden bei der Datenauswertung. Vielen Dank für die tolle Zusammenarbeit und konstruktiven Diskussionen bei Kälte, Schnee und Regen oder bei 33 °C in einer Schweizer Versuchshalle.

Prof. Dr. Jörg Drewes, Dr. Konrad Koch und Max Weißbach vom Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft danke ich für die gemeinsame Projektarbeit und die konstruktiven Diskussionen.

Stefan Heberle und die Laser-Gruppe haben mir viele lustige Momente beschert, die die Arbeit zu einer steten Freude gemacht haben. Danke auch für die Geduld beim Beantworten meiner zahlreichen Fragen zu Zeichensoftware und Labview.

Vielen Dank an die fleißigen Arbeiter in der Werkstatt, Sebastian Wiesemann und Roland Hoppe, die mit Sorgfalt meine Zeichnungen in die Praxis umgesetzt haben. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Die Beratung und Hilfe, auch außerhalb der Arbeitszeiten schätzte ich sehr und werde ich nie vergessen.

Danke an Christine Sternkopf für die REM-Messungen und den Angestellten des Instituts.

Prof. Ruth Signorell und Johannes Cremer danke ich für die nette Aufnahme in ihrem Labor an der ETH Zürich. Die gute Zusammenarbeit und die netten Gespräche waren sehr lehrreich.

Thank you Prof. Gary Hieftje, Andy Schwartz and Andrew Storey for the great time I had in Bloomington and for the dinner at Janko's and Malibu Grill!

Vielen Dank Moritz Herbrich für die Einführung in die Gaschromatographie. Deine Erklärungen und die wissenschaftlichen Diskussionen haben mir ebenfalls die Augen geöffnet.

Danke allen Doktoranden des Instituts für Wasserchemie, die für eine gute Arbeitsatmosphäre gesorgt haben.

Grazie Valentina Mazzucchelli per il tempo insieme in questo laboratorio e per le cene che abbiamo passato insieme. Sei diventata anche tu un'amica speciale che è sempre benvenuta, con cui si può scherzare più di 555 volte al giorno e parlare anche in momenti difficili. Grazie per la guida turistica a Genova e per tutto quello che hai fatto per me. Sono contento di averti conosciuta!

Den von mir betreuten Studenten Magdalena Strobel, Steffen Amann und Christian Schröder danke ich für ihre Unterstützung.

Kerstin Mayer danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die wertvolle Zeit während all dieser Jahre hier in München.

Herzlich gedankt sei meiner Familie, die mir stets zur Seite stand, immer an mich geglaubt hat und jederzeit auf die Verleihung des Nobelpreises hofft. Danke, dass ihr mir dieses Studium ermöglicht und meine Freude am Forschen unterstützt habt. Danke für die aufbauenden Worte und die netten Besuche in München. Liebe Elis, Dir möchte ich ganz besonders für das Korrekturlesen dieser Arbeit danken!

Meinem Paten Günther Werth und meinem Onkel Luis Parschalk danke ich für die finanzielle Unterstützung. Sie sind stets an meinen Arbeiten interessiert und freuen sich, genau wie ich, über meine Besuche.

Meine Freundin Noemi hat mich begleitet, unterstützt, mit Kuchen versorgt, getröstet, aufgebaut, Kommas gesetzt, mir stets geholfen und vieles mehr! Grazie del tuo sostegno, delle tue parole e di tutto il tempo passato insieme. Anche dopo giornate faticose è sempre bello arrivare a casa.

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgenden Fachjournalen publiziert:

Cremer, J. W., K. M. Thaler, C. Haisch, and R. Signorell, *Photoacoustics of single laser-trapped nanodroplets for the direct observation of nanofocusing in aerosol photokinetics*. Nature Communication, 2016. **7**. DOI: 10.1038/ncomms10941.

Thaler, K. M., C. Berger, C. Leix, J. Drewes, R. Niessner, and C. Haisch, *Photoacoustic spectroscopy for the quantification of N₂O in the off gas of wastewater treatment plants*. Analytical Chemistry, 2017. **89**: p. 3795-3801. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b00491.

Thaler, K. M., R. Niessner and C. Haisch, *Laboratory and field studies on a new sensor for dissolved N₂O*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, accepted 2017.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	12
2. Aufgabenstellung.....	14
3. Hintergrund.....	15
3.1 Distickstoffmonoxid (N ₂ O).....	15
3.2 N ₂ O-Entstehung in Kläranlagen	18
3.3 Messmethoden	21
3.3.1 Gaschromatographie	21
3.3.2 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	23
3.3.3 Infrarot-Laser-Absorptionsspektroskopie.....	23
3.3.4 Quantenkaskadenlaser	24
3.3.5 Photoakustische Spektroskopie.....	25
3.3.6 Elektrochemische Sensoren	29
3.4 Henry-Gesetz und Permeation	30
3.5 Gasextraktionskinetik	32
3.6 Entgasung von Flüssigkeiten.....	35
3.7 Messung von gelösten Gasen.....	38
4. Materialien und Methoden	40
4.1 Herstellen von N ₂ O-gesättigten Lösungen	40
4.2 Gaschromatographische Bestimmung von N ₂ O.....	40
4.3 Aufbau des 2,9-µm-PA-Lasersystems	41
4.4 Aufbau des 4,5-µm-QCL-Systems.....	42
4.5 Silikonmembran.....	45
5. Ergebnisse	46
5.1 Gaschromatographische Bestimmung von N ₂ O.....	46
5.2 Kalibrierung des 2,9-µm-PA-Systems	47

5.3	Kalibrierung des 4,5- μm -QCL-PA-Systems	48
5.4	Membrantgasung.....	50
5.4.1	Aufbau des Testsystems zur Membrantgasung.....	50
5.4.2	Ergebnisse der Membrantgasung mit Testsystem	51
5.4.3	Finite-Elemente-Simulation-Testsystem	55
5.4.4	Membrantgasung von Abwasser im Testsystem	56
5.4.5	Aufbau der Membransonde	57
5.4.6	Ergebnisse der Laborversuche mit Membransonde.....	58
5.5	Aerosolentgasung	60
5.5.1	Berechnung der Extraktionseffizienz im Durchfluss	63
5.6	Entgasung durch Stripping	64
5.6.1	Stripping-Versuche mit Klärwasser	66
5.7	Entgasung durch Druckerniedrigung	67
5.8	Zusammenfassung Entgasungsergebnisse	75
5.9	Feldmessung Kläranlage I	76
5.9.1	Prozessführung Kläranlage.....	76
5.9.2	Messmethodik.....	79
5.9.3	Ergebnisse der Messung mit Ablufthaube am Nitritationsbecken	80
5.9.4	Ergebnisse der N_2O -Messung in der Gasphase des abgedeckten Nitritationsbeckens.....	81
5.9.5	Ergebnisse der N_2O -Messung mittels Ablufthaube im Anammox-Becken	82
5.9.6	Ergebnisse der N_2O -Messung in der Gasphase des abgedeckten Anammox-Beckens	83
5.10	Emissionsberechnung aus Kläranlagenmessung I.....	84
5.10.1	Emissionsberechnung aus der Gasphase	84
5.10.2	Emissionsberechnung aus der Flüssigkeitsphase	86
5.10.3	Zusammenfassung der Ergebnisse Nitritationsbecken	87
5.10.4	Zusammenfassung der Ergebnisse Anammox-Becken.....	88
5.11	Feldmessung Kläranlage II	89

5.11.1	Messmethodik.....	89
5.11.2	Ergebnisse und Vergleich zwischen Membransonde und elektrochemischer Sonde	90
6.	Diskussion und Ausblick	93
7.	Exkurs: Photoakustik an Nanotröpfchen	95
7.1	Aufbau	95
7.2	Ergebnisse.....	99
7.3	Zusammenfassung	103
8.	Literaturverzeichnis	104
9.	Abkürzungsverzeichnis	117
10.	Geräteverzeichnis	119
11.	Symbolverzeichnis	120

Abstract

Nitrous oxide (N_2O) is a strong greenhouse gas. The atmospheric N_2O -concentration is continuously increasing for more than 200 years. Anthropogenic sources for N_2O emissions are e. g. agriculture, fossil fuel combustion and wastewater treatment plants (WWTPs). In order to meet climate change objectives and to minimize N_2O emissions online measuring techniques are required. Since in WWTPs N_2O is formed directly in the liquid phase by bacteria, a determination of the N_2O concentration in solution is important. Many devices exist for N_2O determination in the gas phase, but until now only one electrochemical sensor is known that can measure dissolved N_2O at its point of origin. Such sensors are needed to understand the mechanisms of formation and to initiate measures for minimizing the N_2O emission.

Various methods for the degassing of liquids have been tested in this work with the goal of quantifying dissolved N_2O with a combination of degassing and already existing gas analyzers. Mechanical apparatuses for fully automatic degassing of a fluid sample were constructed and examined. The use of a water-impermeable but gas-permeable membrane was also tested for degasification. In addition to theoretical calculations on membrane degassing, test modules have been developed to understand mass transfer mechanisms. The promising laboratory experiments prompted the construction of a membrane probe. This membrane was also tested in the field at several WWTPs. In combination with the photoacoustic detection system for gaseous N_2O , which was developed at the Institute of Hydrochemistry, a sensor could be developed that allows to quantify dissolved N_2O . Comparisons with the available electrochemical sensor showed good accordance. The performance of the membrane sensor was better than the commercial available sensor. In particular the dynamic range is by far superior. A combination of the membrane degassing system with other N_2O gas analyzers is possible, making this new approach widely useable. Furthermore, this knowledge can be transferred to develop other membrane extraction systems for dissolved gas analysis that might be of wider interest.

Zusammenfassung

Distickstoffmonoxid (N_2O) ist ein starkes Treibhausgas, dessen Atmosphärenkonzentration seit mehr als 200 Jahren kontinuierlich zunimmt. Zu den Hauptquellen der anthropogenen N_2O -Emission zählen Landwirtschaft, Verbrennung fossiler Brennstoffe sowie Kläranlagen. Um Klimaschutzziele zu erfüllen und den N_2O -Ausstoß zu minimieren, ist geeignete Messtechnik zur Quantifizierung der Emissionen notwendig. Neben bereits existierenden Messgeräten zur N_2O -Bestimmung in der Gasphase gibt es nur einen elektrochemischen Sensor, der gelöstes N_2O messen kann. In Kläranlagen entsteht N_2O direkt in der Flüssigkeit durch Bakterienproduktion. Eine Bestimmung der N_2O -Konzentration in Lösung ist daher von entscheidender Bedeutung, um Entstehungsmechanismen zu verstehen und Maßnahmen für die Minimierung von N_2O -Emissionen einzuleiten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden zur Entgasung von Flüssigkeiten getestet. Die N_2O -Konzentration des entweichenden Gases wurde anschließend durch existierende Gasanalysatoren quantifiziert. Mechanische Apparate zur vollautomatischen Entgasung einer Flüssigkeitsprobe wurden entwickelt, aufgebaut und untersucht. Auch eine wasserdichte, gaspermeable Membran wurde eingesetzt und getestet. Neben theoretischen Berechnungen zur Membranentgasung halfen Testmodule die Stoffübergangsmechanismen zu verstehen. Die vielversprechenden Laborexperimente führten zum Bau einer Membransonde, die auch bei Feldversuchen in Kläranlagen eingesetzt wurde. In Kombination mit dem am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie entwickelten photoakustischen Detektionssystem für gasförmiges N_2O , wurde so ein Sensor entwickelt, der es ermöglicht, gelöstes N_2O zu quantifizieren. Vergleiche mit dem bereits verfügbaren elektrochemischen Sensor haben eine hohe Übereinstimmung gezeigt, dabei konnte sogar dessen Arbeitsbereich weit übertroffen werden. Eine Kombination des Membran-Entgasungssystems mit anderen N_2O -Gasanalysatoren ist ebenfalls möglich, wodurch diese Methode eine vielseitig anwendbare Technik ist, wobei neben N_2O auch andere gelöste Gase nachgewiesen werden können.

1. Einleitung

Im Zuge der Klimaschutz-Bemühungen und mit der Unterzeichnung des Kyoto-Protokolls 1997 haben sich 191 Nationen, darunter auch alle Staaten der Europäischen Union, dazu verpflichtet, den Ausstoß von Treibhausgas um durchschnittlich 5,2 % gegenüber dem Stand von 1990 zu verringern [1]. Deutschland verpflichtet sich darüber hinaus, die Treibhausgasemissionen bis 2020 um mindestens 40 % gegenüber 1990 zu mindern. Die Reglementierungen beinhalten folgende Treibhausgase: Kohlenstoffdioxid (CO_2), Methan (CH_4), Distickstoffmonoxid (N_2O), teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe (H-FKW/HFCs), perfluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW/PFCs) und Schwefelhexafluorid (SF_6) [2]. In diesem Kontext verabschiedeten diese Nationen Klimaschutzgesetze mit dem Ziel der Reduktion der genannten Verbindungen und der Koordination wirksamer Maßnahmen, wie die Bestimmung spezifischer Treibhausgas-Emissionsfaktoren. Beispielsweise existiert für Fernwärme eine entsprechende Untersuchung der Emissionsfaktoren, durchgeführt durch das Umweltbundesamt [3]. In Österreich wird im Rahmen des Klimaschutzgesetzes (BGBl. I 106/2011) auch im Sektor Abfallwirtschaft eine Höchstmenge an Treibhausgasemissionen festgelegt [4]. Neben CO_2 ist hier die Untersuchung von N_2O -Emissionen von entscheidender Bedeutung. Das österreichische Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft ist Vorreiter für die Untersuchung dieser Emissionen und hat bereits 2015 einen Bericht über das Reduktionspotential von N_2O aus Kläranlagen veröffentlicht [5]. Distickstoffmonoxid, auch unter dem Trivialnamen Lachgas bekannt, trägt mit rund 5-6 % zum anthropogenen Treibhauseffekt bei [6]. Mit einem ca. 300-mal höheren Treibhauspotential als CO_2 gehört es zu einem der wichtigsten Treibhausgase des 21. Jahrhunderts. Zudem kann N_2O auch die Ozonschicht abbauen [7]. Anthropogene Quellen von N_2O emittieren jährlich zwischen 24 und 30 Teragramm N_2O mit einer jährlichen Wachstumsrate von ca. 0,3 % [8]. Zu den Hauptquellen zählen Landwirtschaft, Verbrennung von fossilen Energieträgern sowie Emission aus Kläranlagen [9]. Zur Berechnung und Abschätzung zukünftiger Emissionen sind robuste Probenahme- und Messmethoden notwendig. Heute eingesetzte Probenahmetechniken wurden zuerst für die Quantifizierung von N_2O -Emissionen in der Landwirtschaft entwickelt. Mittlerweile werden dazu eingesetzte Messhauben für die N_2O -Bestimmung sowohl in Böden, als auch in Kläranlagen verwendet [10-12]. Diese Methoden haben jedoch auch Nachteile. So muss beim Einsatz von schwimmenden Hauben in Kläranlagen der Gasfluss exakt gemessen werden, was bei variierenden

Belüftungen nicht immer einfach ist. Solche Probenahmetechniken können mit N_2O -Messmethoden wie Gaschromatographie kombiniert werden [11]. Aber auch Gasanalysatoren zur online-Bestimmung von emittiertem N_2O sind möglich [13]. Für die Messung von gelöstem N_2O werden heute elektrochemische Sensoren eingesetzt [14, 15]. Diese Sensoren haben Nachweisgrenzen von $0,5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{N}_2\text{O}$. Sie müssen häufig kalibriert werden, um die Nullpunktstabilität zu überprüfen [16]. Mit einer mittleren Lebenszeit von 4 - 6 Monaten ist eine ständige Erneuerung der Sonden notwendig. Dennoch ist es der bisher einzig bekannte Sensor, der eine online-Bestimmung von gelöstem N_2O zulässt. Da in Kläranlagen das N_2O in der Flüssigkeit entsteht, wird durch Messung der gelösten N_2O -Konzentrationen mehr Information über Entstehungsprozesse gewonnen. Daraus lassen sich wiederum Möglichkeiten für die Verminderung der N_2O -Emissionen ableiten.

2. Aufgabenstellung

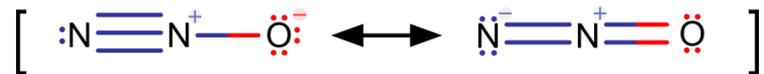
Die am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie entwickelten photoakustischen Gas-Messmethoden wurden im Rahmen dieser Arbeit zur N_2O -Bestimmung untersucht. Neben Kalibrierung und anfänglichen Tests im Labor sollte ein Einsatz der Messgeräte bei Feldmessungen überprüft werden. In Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft wurden die N_2O -Emissionen an Batch-Reaktoren sowie in einer Kläranlage gemessen.

Da es bisher nur einen elektrochemischen Sensor für die Bestimmung von gelöstem N_2O gibt, war es Ziel ein Verfahren zu entwickeln, um die photoakustischen Messgeräte für eine direkte online-Messung der gelösten N_2O -Konzentration zu verwenden. Dazu sollten Analysen sowohl an reinem Wasser als auch an realem Abwasser erfolgen. Durch die Untersuchung verschiedener Entgasungsmethoden wurde eine ideale Kombination aus Entgasungsverfahren und photoakustischem Messverfahren geschaffen. Ein Test des neuen Verfahrens in einer Kläranlage wurde ebenfalls angestrebt. Neben der Messung der gelösten N_2O -Konzentration sollte auch eine Messung des N_2O in der Gasphase über dem Reaktor stattfinden. Dadurch lässt sich die N_2O -Emission besser abschätzen, da ein Übergang von N_2O aus der Flüssigkeit in die Gasphase bei verschiedenen Belüftungsbedingungen in der Kläranlage aufgezeichnet werden kann.

3. Hintergrund

3.1 Distickstoffmonoxid (N₂O)

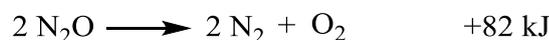
Distickstoffmonoxid (N₂O) ist ein farbloses, diamagnetisches Gas. Die Konstitution des linear gebauten Distickstoffmonoxid ist NNO und lässt sich durch folgende Mesomerieformel beschreiben [17]:



Der NN-Abstand beträgt 1,126 Å, der NO-Abstand hat einen Wert von 1,186 Å. Technisch wird N₂O durch Erhitzen von Ammoniumnitrat oder einer Mischung von Ammoniumsulfat und Natriumnitrat bei 200 °C dargestellt [17]:

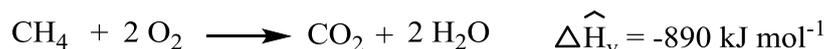


N₂O ist brandfördernd, unterhält nicht die Atmung und hat schwach betäubende Wirkung. In geringen Mengen eingeatmet, ruft es eine krampfartige Lachlust hervor und wird deshalb auch als Lachgas bezeichnet. N₂O wird bereits seit mehr als 150 Jahren als Anästhetikum eingesetzt. Dabei inhibiert N₂O einen *N*-Methyl-D-Aspartat-(NMDA)-Glutamat-Rezeptor und hemmt exzitatorische Neuronen im Gehirn [18]. Zudem aktiviert N₂O Zweiporen-Kaliumkanäle; ein weiterer Grund für die anästhetische und sogar neuroprotektive Wirkung [19]. Neben seiner Anwendung als Anästhetikum wird N₂O auch als Oxidator in Raketentriebwerken eingesetzt [20]. N₂O zerfällt zwischen 570 und 900 °C exotherm nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Zersetzungsreaktion des N₂O kann in Triebwerken dazu genutzt werden, um einen Impuls zu erzeugen. Weitere Anwendungen sind der Einsatz als Lebensmittelzusatzstoff (E942), beispielsweise in Sprühsahne. Bei Verbrennungsmotoren wird eine Steigerung der Motorleistung durch die höhere Standardverbrennungsenthalpie $\Delta \hat{H}_v$ des N₂O im Vergleich zu O₂ erzielt. Bei der Verbrennung von CH₄ führt der Einsatz von N₂O zu einer Steigerung der Verbrennungsenthalpie von ~30 %:





N_2O kommt in Spuren in der Atmosphäre vor. 2011 lag die globale, jährliche Durchschnittskonzentration bei $324,0 \pm 0,1$ ppb [21]. Nahezu 80 % der terrestrischen Infrarotstrahlung wird in einem Spektralbereich von 7 - 13 μm abgestrahlt. In diesem „Fenster“ ist die Atmosphäre relativ transparent. Treibhausgase wie CO_2 , N_2O u.a. tragen zur „Verschmutzung“ dieses Fensters bei, da sie Infrarotstrahlung dieser Wellenlängen absorbieren. Dadurch bleibt Strahlungsenergie in der Atmosphäre und erhöht die Temperatur auf der Erde: der Treibhauseffekt. Neben dem Hauptabsorptionspeak bei 4,5 μm absorbiert N_2O auch im Wellenlängenbereich von 7,5 - 8,5 μm (siehe Abbildung 1) und trägt deshalb zur Erwärmung unseres Planeten bei [22]. Abbildung 2 zeigt den Anteil der anthropogenen Treibhausgasemissionen an der globalen Strahlungswirkung (*global radiative forcing*) und somit deren Einfluss auf die abgestrahlte Energie zurück ins Weltall. N_2O steht dabei an dritter Stelle nach CO_2 und CH_4 . Wird das Treibhauspotential aufgrund des N_2O -Absorptionsverhaltens über einen Zeitraum von 100 Jahren berechnet, zeigen sich in etwa 298-mal höhere Werte als für CO_2 [6].

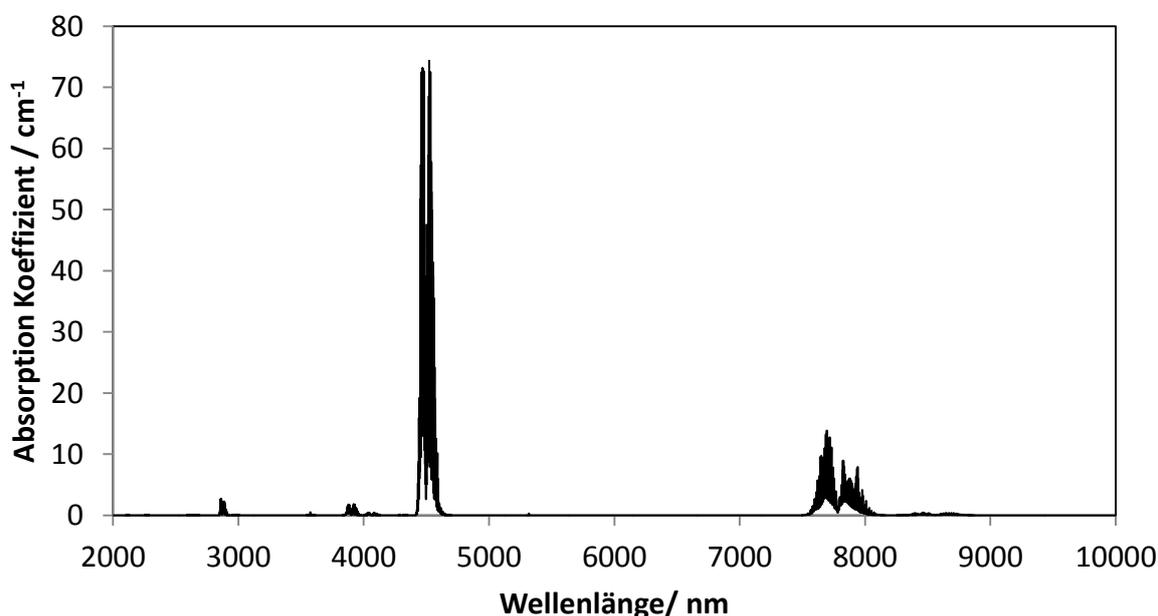
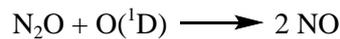
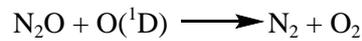


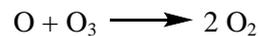
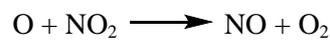
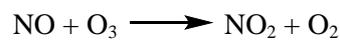
Abbildung 1: Absorptionskoeffizienten des N_2O aus der HITRAN-Datenbank [23].

Innerhalb der letzten 250 Jahre ist die N_2O -Konzentration in der Atmosphäre um über 10 % angestiegen. Dies zeigen Messungen eines 120 m langen Eiskerns aus der Antarktis [24]. In den letzten Jahrzehnten lag der Anstieg mit 0,3 % pro Jahr auf einem Höchststand, eine Verbesserung ist nicht in Sicht [8]. N_2O ist zudem in

der Lage die Ozonschicht in der Stratosphäre abzubauen. Da sich N_2O in der Troposphäre chemisch inert verhält, d.h. keine Reaktionen eingeht oder photolytisch abgebaut wird, gelangt es in die Stratosphäre, wo es mit O-Atomen und Photonen reagieren kann [25]:



Dabei entsteht Stickstoffmonoxid, das Ozon katalytisch zersetzt [26]:



Ravishankara *et al.* zeigten, dass N_2O mehr Ozon in der Stratosphäre zerstört, als alle anderen reaktiven Chemikalienfamilien und somit der dominierende ozonabbauende Stoff des 21. Jahrhunderts ist [7].

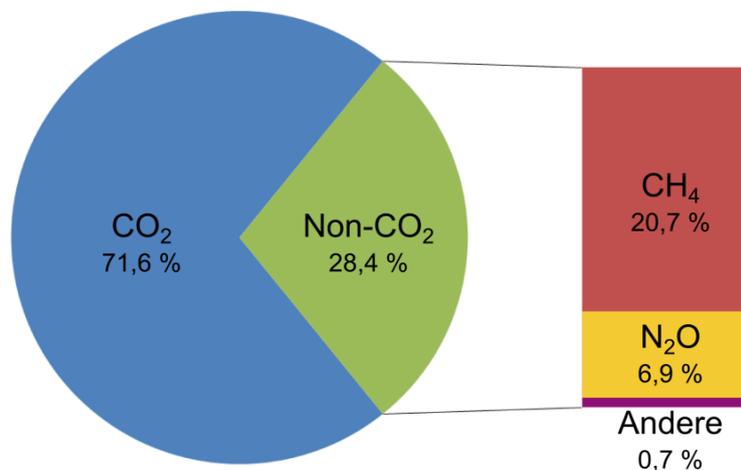


Abbildung 2: Anteil der anthropogenen Treibhausgasemissionen an der globalen Strahlungswirkung (global radiative forcing) [6]. N_2O steht an dritter Stelle nach CO_2 und CH_4 .

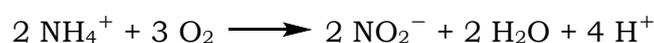
Die jährliche Emission von N_2O liegt zwischen 24 und 30 Teragramm [8]. Anthropogene Quellen tragen ca. 30 % zur Gesamtemission bei [27]. Diese Zahlen sind jedoch mit einem sehr hohen Unsicherheitsfaktor verbunden. Über Modellierung berechnete Werte lassen auf höhere N_2O -Emissionen heutzutage und in der Zukunft schließen [28]. Natürliche Quellen von N_2O sind die Nitrifikation und Denitrifikation von Stickstoffverbindungen im Boden und in den Ozeanen [29, 30]. Zu den anthro-

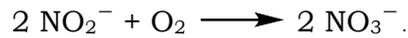
pogenen Quellen von N_2O zählen Verbrennungsprozesse, bei denen der im Kraftstoff gebundene Stickstoff zu N_2O umgesetzt wird. Beispiel hierfür ist die Kohleverbrennung [31]. Alternative Mechanismen zur N_2O -Entstehung bei Verbrennung gasförmiger Kraftstoffe wurden untersucht und zeigen, dass N_2O nicht zwingend aus Stickstoff im Kraftstoff gebildet wird [32]. Eine wahrscheinlich noch höhere N_2O -Emission verursacht die Landwirtschaft [33, 34]. Durch den Einsatz von Düngemittel werden Stickstoffverbindungen über Nitrifikation und Denitrifikation zu N_2O umgesetzt [35]. Abwasserbehandlung trägt zu ca. 3,2 % zu den anthropogenen N_2O Quellen bei [36]. Bei der biologischen Stickstoffentfernung treten je nach Verfahren, z.B. Nitrifikation/Denitrifikation oder partielle Nitrifikation/Anammox, große Unterschiede in den N_2O -Emissionen auf (siehe Kapitel 3.2). Desloover *et al.* stellten eine Übersicht zu verschiedenen Messkampagnen und Emissionsquellen auf [37]. Bis heute fehlt jedoch ein einheitliches Messprotokoll oder Messverfahren [37].

N_2O ist sehr gut wasserlöslich; bei 25 °C stellt sich ein Volumenverhältnis von 1:0,5962 ein [17]. Das erschwert die Bestimmung von N_2O , da das N_2O nicht in der Kläranlage emittiert wird, sondern nach dem Ablauf in Flüssen für eine erhöhte gelöste N_2O -Konzentration sorgt [38]. Somit ist eine Bestimmung der Emission noch schwieriger.

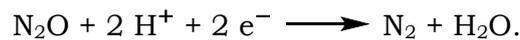
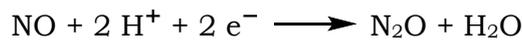
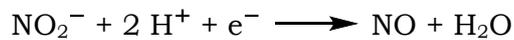
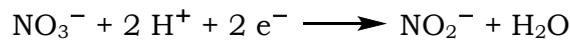
3.2 N_2O -Entstehung in Kläranlagen

Eine Kläranlage dient der Reinigung von Abwasser und nutzt mechanische, biologische und chemische Verfahren. Ziel ist die Entfernung organischer Verunreinigungen sowie von Stickstoff. Das Abwasser gelangt zuerst in die mechanische Reinigungsstufe, bestehend aus Rechen und Sandfang, in der größere Feststoffe entfernt werden. Bei manchen Anlagen folgt ein Vorklärbecken zur Entfernung organischer Bestandteile. Der dabei entstehende Schlamm wird eingedickt und kommt in den Faulturn. Für die Stickstoffentfernung mittels Denitrifikation werden die organischen Bestandteile als Reduktionsmittel in der unbelüfteten Stufe benötigt und deshalb meist mitgeführt. Beim klassisch eingesetzten Belebtschlammverfahren kommt das Abwasser zuerst in ein belüftetes Belebungsbecken. In diesem Becken setzen Bakterien Kohlenstoffverbindungen zu Biomasse und CO_2 um. Hier findet auch die Nitrifikation statt. Dabei wird das Ammoniumion über Nitrit zu Nitrat oxidiert:



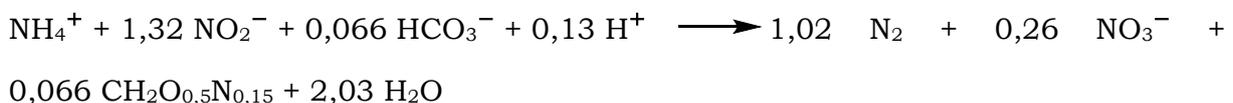


Der erste Nitrifikationsschritt wird dabei von Ammonium-oxidierenden Bakterien (AOB) durchgeführt. Diese Reaktion erfolgt über Hydroxylamin (NH_2OH), ein an ein Enzym gebundenes Intermediat. N_2O kann durch eine Oxidation des NH_2OH entstehen [39]. Eine weitere mögliche N_2O -Quelle in diesem System ist die dissimilatorische Reduktion von NO_2^- zu N_2O [40]. Nach dieser ersten oxidierenden Phase folgt ein zweites, unbelüftetes Becken zur Denitrifikation. In diesem Prozess reduzieren anaerobe Bakterien in Abwesenheit von Sauerstoff Nitrat zu molekularem Stickstoff [41]:



Wie in den hier gezeigten Reaktionsgleichungen zu sehen ist, entsteht N_2O als Intermediat bei der Reduktion von Nitrat zu Stickstoff. Wenn diese Reaktion unvollständig abläuft kann N_2O emittiert werden [41]. Abschließend wird im Nachklärbecken der noch verbleibende Schlamm abgetrennt und in das erste Belebungsbecken zurückgeführt. Je nach Verfahrensführung der Kläranlage können die Denitrifikation und die Schlammabtrennung in einem Becken stattfinden. Durch Zusatz von Aluminium- oder Eisensalzlösungen werden vor dem Einleiten des Wassers in natürliche Flussläufe Phosphate ausgefällt.

Neben dem klassischen Nitrifikation/Denitrifikations-Verfahren (N/DN) gibt es die Deammonifikation bzw. partielle Nitritation/Anammox (PN/A) (vgl. Abbildung 3). Hier wird in einem ersten aeroben Reaktor ca. 50 % des Ammoniums zu Nitrit oxidiert. Dies wird in einem anaeroben Reaktor mit dem verbleibenden Ammonium zu molekularem Stickstoff reduziert. Den Namen trägt das Verfahren von den ANaeroben, AMMonium-OXidierenden Bakterien (ANAMMOX) [42], und kann durch folgende stöchiometrische Reaktionsgleichung beschrieben werden [43]:



Der große Vorteil dieses Verfahrens ist der geringere Verbrauch an Kohlenstoffquellen, die meist bei der Denitrifikation hinzugegeben werden müssen. Die Anammox-Bakterien sind autotroph, somit wird Kohlenstoff nicht als Elektronenquelle benötigt. Beim PN/A-Verfahren wird nur etwa 50 % des Ammoniums zu Nitrit oxidiert, beim N/DN-Verfahren findet eine vollständige Oxidation zu Nitrat statt. Es wird weniger Sauerstoff benötigt und somit Pumpenergie eingespart. Abbildung 3 zeigt eine vereinfachte Darstellung der beiden Verfahren mit Stickstoff-Massen-Prozent-Angaben, die die Umwandlungen der Stickstoffverbindungen näherungsweise darstellen soll. Die Emission von N_2O ist für partielle Nitritation höher als für vollständige Nitrifikation [37].

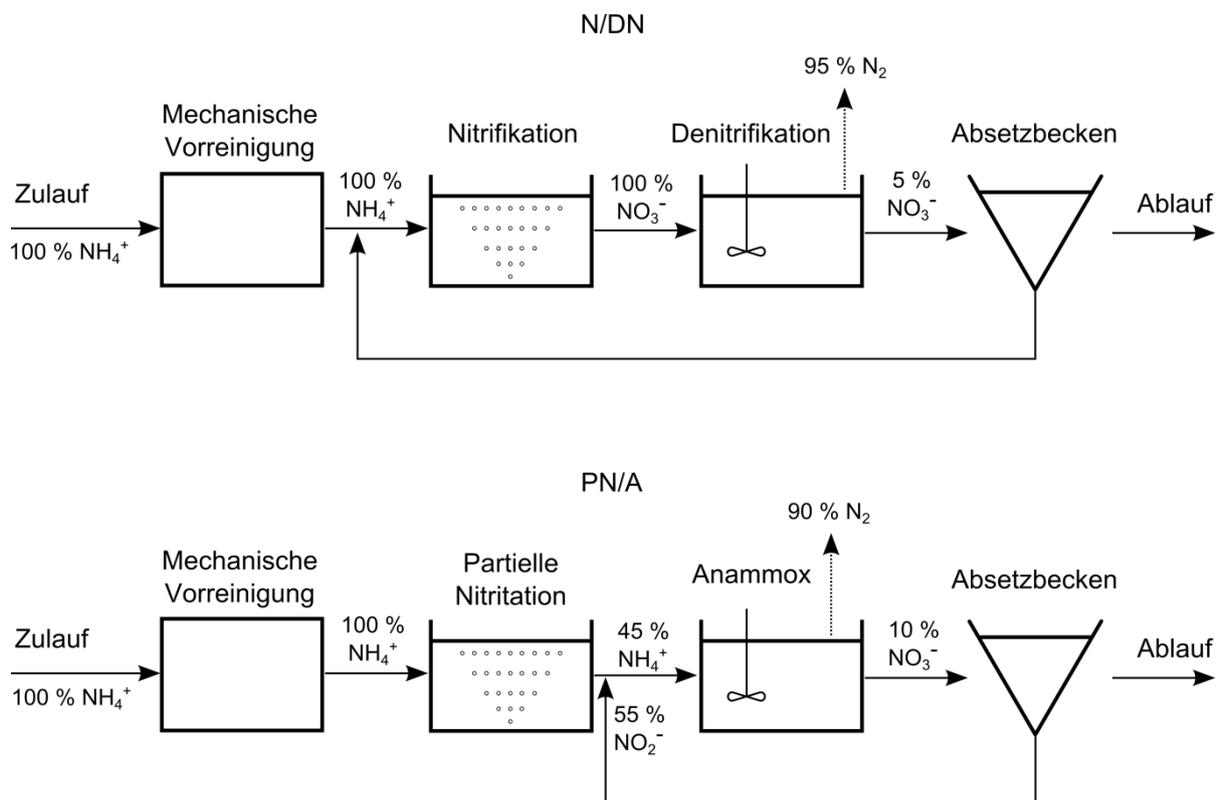


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Kläranlage, mit Nitrifikation/Denitrifikations-Verfahren (oben) und partielle Nitritation/Anammox-Verfahren (unten). Die Stickstoffeliminierung ist in Massen-Prozent angegeben (Abbildung nach [37]).

Neben den oben genannten biologischen Quellen kann N_2O auch chemisch entstehen. Die Oxidation von NH_2OH oder die Reduktion von NO_2^- kann über anorganische Komponenten erfolgen [44]. Dieser Entstehungsmechanismus nimmt in Kläranlagen im Vergleich zu den biologischen Quellen jedoch nur eine untergeordnete Rolle ein.

Ein neues Verfahren für die Abwasserbehandlung wurde von Scherson *et al.* vorgeschlagen und wird als CANDO (*Coupled Aerobic-anoxic Nitrous Decomposition Operation*) bezeichnet [45]. Dieser in drei Schritten ablaufende Prozess beinhaltet zuerst eine partielle Nitrifikation von NH_4^+ zu NO_2^- , anschließend eine partielle anoxische Reduktion von NO_2^- zu N_2O und eine Umwandlung von N_2O in N_2 und O_2 über eine katalytische Zersetzung oder die Nutzung des N_2O für eine Verbrennung des im Biogas enthaltenen CH_4 . Dieser Prozess nutzt die in Abschnitt 3.1 erwähnte höhere Verbrennungsenthalpie von N_2O aus, mit dem Nebeneffekt eines Energiegewinns bei der Biogasverbrennung. Gesammeltes N_2O würde nicht in die Atmosphäre emittiert und damit die Umweltbilanz verbessert. Im Labor und in kleineren Versuchsanlagen wurde dieser Betrieb bereits getestet [46]. Bisher fehlt jedoch eine Anwendung in einer großtechnischen Kläranlage.

3.3 Messmethoden

3.3.1 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie (GC) ist die am weitesten verbreitete analytische Trennmethode zur Bestimmung von gasförmigen bzw. verdampfbaren Verbindungen [47, 48]. Die GC gehört zu den verteilungschromatographischen Methoden. Aufgrund der unterschiedlichen Verteilung zwischen mobiler und stationärer Phase, können Stoffgemische chromatographisch getrennt werden. Die stationäre Phase kann als flüssiger Film auf einem festen Träger oder als gepackte Säule vorliegen. Für Forschungszwecke gibt es auch Kombinationen aus beiden Methoden. Als mobile Phase dienen Gase wie Helium, Stickstoff oder Wasserstoff. Eine Vielzahl an einsetzbaren Detektorsystemen machen die GC zu einer Standardmethode mit niedrigen Nachweisgrenzen, die auch im Routinebetrieb die Bestimmung von Nano- oder Pikogrammengen erlauben. Ein Elektroneneinfangdetektor (ECD) wird genutzt, um elektronenaffine Verbindungen, wie beispielsweise Halogene, nachzuweisen. Er funktioniert durch den Zerfall eines β -Strahlers, meist ^{63}Ni ($t_{1/2} = 92$ a), der Elektronen aussendet. Die Zerfallselektronen kollidieren im Detektorraum mit Trägergasatomen bzw. Molekülen und ionisieren diese. Thermische Elektronen werden erzeugt und von einer positiven Elektrode im Detektorraum angezogen. Wenn Analytmoleküle die thermischen Elektronen aufnehmen, erreichen weniger Elektronen die Anode und der Grundionisationsstrom verringert sich: Die Elektronik registriert ein Signal. Heutige Geräte nehmen Frequenzmodulation zur Hilfe, um eine bessere Linearität zu erreichen. Die Weltorganisation für Meteorologie empfiehlt für die Quan-

tifizierung von N₂O ein GC-System mit Elektroneneinfangdetektor [49]. Allerdings ist Vorsicht geboten, häufige Kalibrierungen sind notwendig, um das nichtlineare Ansprechverhalten des ECD zu überprüfen [50, 51]. Nachweisgrenzen im Bereich von 30 ppb mit einer Präzision von 0,18 - 0,4 ppb machen diese Methode dennoch zu der am häufigsten eingesetzten Methode für die N₂O-Bestimmung [52]. Ein weiterer Standarddetektor ist der massenselektive Detektor (MSD). Hier werden Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) getrennt. Elektronstoßionisation ist die häufigste Ionisationsmethode. Die gasförmige Probe wird mit einem Strahl thermischer Elektronen (kinetische Energie 70 - 100 eV) beschossen. Die gebildeten Radikalkationen werden durch eine Ionenoptik auf den Eintrittsspalt des Massenseparationssystems fokussiert. Die weiteste Verbreitung hat der Quadrupolfilter. Diese robuste und preisgünstige Separationseinheit lässt sich kompakt in Geräte einbauen und erlaubt Massenscans innerhalb von Millisekunden. An vier parallel zueinander angeordnete Stabelektronen, ist eine variable entgegengesetzte Gleichspannung angelegt und überlagert mit einer modulierten Hochspannungsfrequenz. Dies sorgt für die Trennung der Ionen mit unterschiedlichem m/z -Verhältnis. Über Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) werden die Ionen anschließend detektiert. Bei der Analyse von N₂O in einem MSD tritt als Hauptmolekülion N₂O⁺, mit einem m/z -Verhältnis von 44,0 auf. Durch Elektronenstoßionisation können weitere Molekülionenfragmente gebildet werden [53, 54]:



Die relative Häufigkeit der auftretenden Molekülionenfragmente ist in Abbildung 4 gezeigt. NO⁺ mit $m/z = 30,0$ tritt als zweithäufigstes Fragment auf. Mit der Kombination von GC und MSD können N₂O-Nachweisgrenzen von 20 ppbv erreicht werden [55]. Die GC-MS-Methode wird bei forensischen Untersuchungen angewendet, da N₂O als Inhalationsdroge missbraucht werden kann. Giuliani *et al.* entwickelte eine Methode zum Nachweis von N₂O in Blut und Gehirngewebe durch Einsatz der Headspace-GC-MS [56].

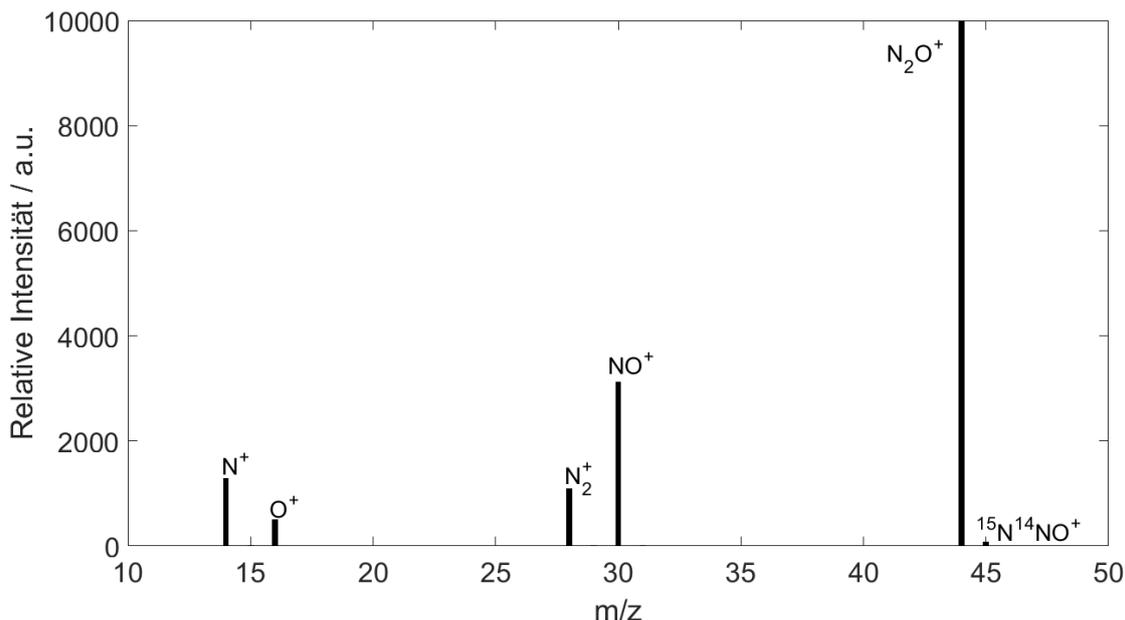


Abbildung 4: Massenspektrum (Elektronenstoßionisation) von N₂O [57].

3.3.2 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Fourier-Transform-Infrarot (FT-IR)-Spektrometer werden im MIR-Bereich (mittleres Infrarot: 4000-400 cm⁻¹) für die chemische Analytik eingesetzt. Das Licht einer IR-Strahlungsquelle wird über ein Michelson-Interferometer moduliert. Über ein Interferogramm wird das gesamte Spektrum erfasst. Der aufgezeichnete Intensitäts-Zeit-Verlauf kann mathematisch über die Fourier-Transform-Analyse in ein frequenzabhängiges Signal umgerechnet werden. Das erhaltene IR-Spektrum zeigt eine sehr hohe Wellenlängengenauigkeit [47]. Die Messung von N₂O ist mit dieser Technik problemlos möglich, es können sogar Isotopomere unterschieden und simultan quantifiziert werden [58]. Nachweisgrenzen im Bereich von 1 ppb mit einer Präzision von 0,03 - 0,1 ppb sind möglich [59].

3.3.3 Infrarot-Laser-Absorptionsspektroskopie

Mithilfe eines Lasers kann die Absorption des Analyten in einem schmalen Wellenlängenbereich gemessen werden. Die Extinktion E von Licht in einer Gasprobe einer bestimmten Schichtdicke d wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben:

$$E(\nu_i) = -\ln \frac{I(\nu_i)}{I_0(\nu_i)} = \sigma_\nu \cdot N \cdot d$$

mit I der Intensität des Laserlichts nach Durchlaufen der Schichtdicke bei einem diskreten Frequenzintervall, I_0 der Intensität des eingestrahlteten Laserlichts, σ_ν dem

Absorptionsquerschnitt ($\text{cm}^2/\text{Molekül}$) und N der Konzentration des Absorbers ($\text{Moleküle}/\text{cm}^3$). Wie zu sehen ist, hängt die Extinktion direkt mit der Schichtdicke zusammen. Deshalb werden für Gasmessungen in der Atmosphäre große Messzellen mit Längen von >1 m oder Zellen, bei denen der Laser mehrere hundert Male reflektiert und somit der Weg verlängert wird (Multipass-Zellen), verwendet [60, 61]. Zum N_2O -Nachweis wurden dazu spezielle Diodenlaser, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, eingesetzt [60]. Die entscheidenden Nachteile bei diesen Messmethoden sind die große Messzelle sowie die aufwendige Kühlung durch flüssigen Stickstoff. Ein Einsatz im Feld ist so nahezu unmöglich und nicht auf lange Zeit durchführbar.

3.3.4 Quantenkaskadenlaser

Quantenkaskadenlaser (QCL) sind Halbleiter-Laser, bei denen die Emission eines Photons durch Intersubband-Übergänge von Elektronen erfolgt. Diese Übergänge treten zwischen unterschiedlichen Energieniveaus des Leitungsbands einer Halbleiter-Schichtstruktur auf [62]. Die Lichterzeugung durch Intersubband-Übergänge unterscheidet sich grundlegend zu der Lichterzeugung bei klassischen Laserdioden, die durch Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband mit einem Loch aus dem Valenzband hervorgerufen wird (vgl. Abbildung 5). Das Konzept wurde bereits 1971 von den Russen Kazarinov und Suris entwickelt, experimentell aber erst 1994 von Faist *et al.* umgesetzt [62, 63]. QCLs können so erzeugt werden, dass sie Licht nahezu jeder Wellenlänge zwischen ~ 3 μm bis zu ~ 250 μm emittieren [64]. Sie arbeiten hocheffizient und geben optische Leistungen bis zu einigen Watt ab [65]. Damit ist der QCL ideal für den Einsatz zum Nachweis von Spurengasen. Die Hauptabsorptionsbanden des N_2O liegen mit $4,5$ μm und $7,8$ μm in einem Bereich, der sich sehr gut durch QCLs erschließen lässt. Absorptionsmessungen wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben, zeigen sehr gute Nachweisgrenzen und Präzision [66]. Auch der Einsatz in Feldmessungen wurde bereits untersucht [67, 68]. QCLs eignen sich aber auch hervorragend für die N_2O -Messung mittels Photoakustik (siehe Abschnitt 3.3.5).

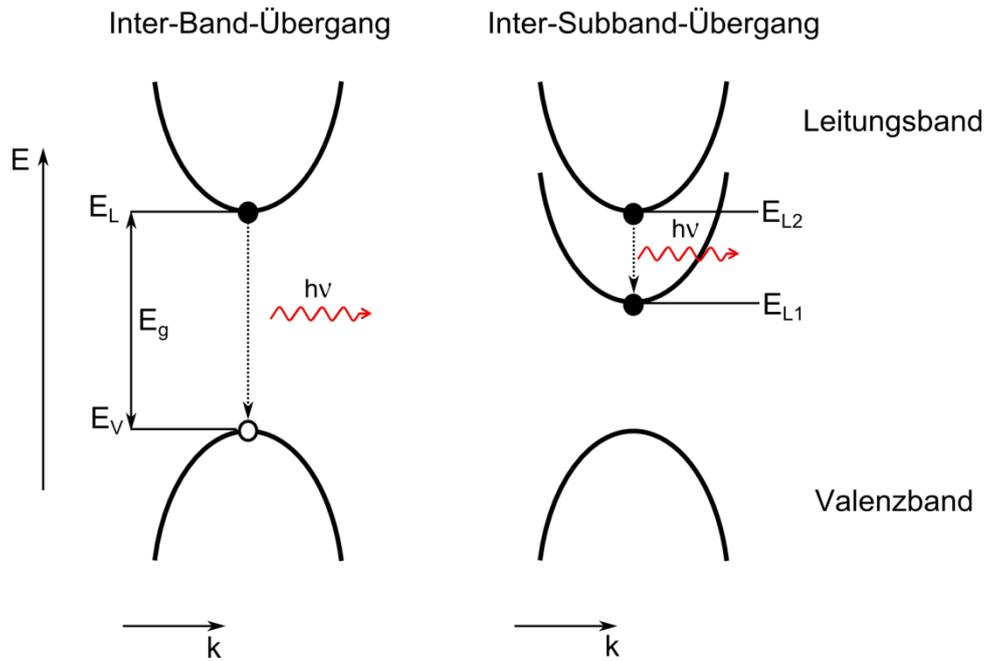


Abbildung 5: Schematischer Vergleich zwischen Inter-Band-Übergang einer Laser-Diode, bei dem Licht durch Übergang aus dem Leitungsband ins Valenzband entsteht (links) und Inter-Subband-Übergang eines Quantenkaskadenlasers, bei dem Licht durch Übergang im Leitungsband emittiert wird (rechts).

3.3.5 Photoakustische Spektroskopie

Die photoakustische (PA) Spektroskopie basiert auf einem Lichtabsorptionseffekt, bei dem optische Energie in thermische Energie umgewandelt wird. Absorbiertes Licht bewirkt eine periodische Erwärmung des Gases, was zu regelmäßigen Druckveränderungen, also zu einer Schallwelle führt. Der photoakustische Effekt wurde 1880 von Alexander G. Bell entdeckt [69]. Bell beobachtete, dass moduliertes Licht, von einem Festkörper oder einem Gas absorbiert, ein Schallsignal erzeugen kann. Dieses Schallsignal kann mithilfe eines akustischen Wandlers, heute ein Mikrofon, damals das menschliche Ohr, in ein Messsignal umgewandelt werden. Die ersten spektroskopischen Experimente führte Viegerov 1938 durch [70]. Ihm gelang es mit dieser Technik, CO_2 in Stickstoff nachzuweisen. Durch Einsatz eines IR-Strahlers und eines elektrostatischen Mikrophones erreichte er dabei Nachweisgrenzen von $\sim 0,2$ Vol-% und bewies, dass sich Photoakustik für quantitative Messungen einsetzen lässt. Die erste laserbasierte photoakustische Spektroskopie wurde von Kerr und Atwood entwickelt [71]. Kurz darauf, 1971 und 1972, wurden erstmals Messungen im ppbv-Bereich gemacht [72, 73]. Heute erscheinen jährlich über 500 Publikationen, die sich mit dem Konzept der Photoakustik beschäftigen [74].

Für den Aufbau eines photoakustischen Experiments werden ein Laser, eine photoakustische Zelle mit Mikrofon und eine Signalaufbereitungseinheit benötigt. Bereits hier offenbart sich das herausragende Merkmal der PA: ein simpler und platzsparender Aufbau. Um ein photoakustisches Signal zu erzeugen, muss der Laser moduliert werden. Dies kann elektronisch erfolgen, beispielsweise durch einen Lasercontroller oder mechanisch durch einen Chopper. In der photoakustischen Zelle entsteht eine Schallwelle durch die Absorption des Laserlichts. Die Frequenz der Modulation wird im Bereich der akustischen Frequenzen gewählt. Dadurch können die Druckveränderungen von einem Mikrofon aufgezeichnet werden. Das Signal wird dann meist durch einen Vorverstärker verstärkt und über einen Lock-In-Verstärker verarbeitet. Weitere Datenverarbeitung wird im Allgemeinen durch einen Computer erreicht, der an den Lock-In-Verstärker angeschlossen ist. Auch eine Implementierung des Lock-In-Verstärkers als Software ist möglich und kann den Aufbau noch kompakter machen. Im Vergleich zu anderen Messverfahren, bei denen die Absorption durch Transmission gemessen wird, ist hier kein Photodetektor oder ähnliches nötig. Typische Werte des erzeugten Druckes in der Gasphasen-Photoakustik sind im Bereich von 10^{-3} - 10^{-6} Pa [75]. Im Vergleich dazu kann das menschliche Gehör Druckschwankungen von 20 μ Pa bei 1 kHz wahrnehmen; bei einer normalen Konversation treten Druckschwankungen von einigen mPa auf. Daher muss ein Mikrofon hoher Sensitivität, das sich rauscharm verhält, verwendet werden, typischerweise Elektret-Kondensatormikrophone [75]. Damit können Sensitivitäten von 10 - 100 mV/Pa erreicht werden, die Signale liegen jedoch im Bereich von Nanovolt. Um das Signal zu verstärken, dient die PA-Zelle als Resonator. Die Verstärkung der Schallwelle wird durch Ausbildung einer stehenden Welle in der PA-Zelle erreicht. Der Verstärkungsfaktor ist resonanzabhängig. Das photoakustische Signal S hängt linear vom Gasabsorptionskoeffizienten α , einer gegebenen Wellenlänge λ ab, und errechnet sich wie folgt [76]:

$$S(\lambda) = F \cdot \alpha(\lambda) \cdot P_0(\lambda)$$

Dabei ist P_0 die eingebrachte optische Leistung und F die Zellkonstante, welche die Eigenschaften der Zelle beschreibt. Wird der Resonanzfall betrachtet, erhöht sich F gemäß:

$$F_{\text{res}} = F_{\text{non-res}} \cdot Q$$

Q ist der Qualitätsfaktor bzw. Q-Faktor, der Werte von über 1000 erreichen kann [77]. Er ist ein Maß für die Verstärkung des Resonators bei Resonanzbedingungen

und definiert sich als Verhältnis zwischen gespeicherter Energie im oszillierenden Resonator W durch den Energieverlust V , der pro Zyklus durch Dämpfung verloren geht:

$$Q = 2\pi \frac{W}{V}$$

Das Design der PA-Zelle ist von erheblicher Bedeutung. Typische PA-Zellen sind wie eine Pfeife aufgebaut, bei dem ein offenes Rohr den Resonator bildet. Die Enden des Rohrs sind mit „Puffer“-Volumina verbunden. Diese dienen als akustischer Filter, um Geräusche außerhalb der Zelle zu unterdrücken und das Rauschen durch Gasfluss oder von den Einlassfenstern zu minimieren. Die PA-Zellen haben eine Hantelform (siehe Abbildung 6). Eine Vielzahl weiterer PA-Zellen wurde getestet und angewendet [75].

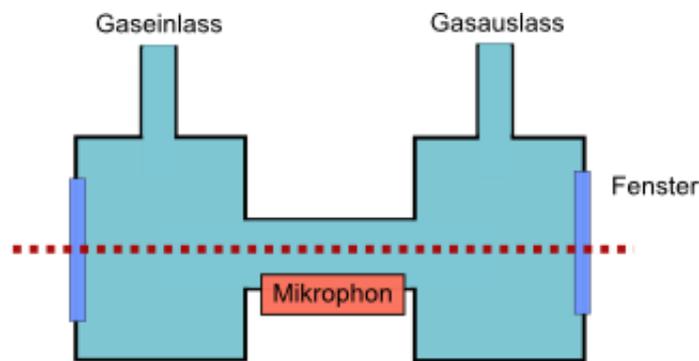


Abbildung 6: Schematische Darstellung einer photoakustischen Zelle mit Anregungslaser (rot). Der akustische Resonator befindet sich als offenes Rohr in der Mitte und ist mit den beiden Puffer-Volumina mit Gaseinlass und Gasauslass verbunden.

Neben dem klassischen Zelldesign werden auch piezoelektrische Schwingquarze für die photoakustische Spektroskopie verwendet [78]. Diese Art der Photoakustik wird als QEPAS (Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy) bezeichnet. Ein piezoelektrischer Schwingquarz wird in Uhren als Taktgeber verwendet und hat die Form einer Stimmgabel (daher auch der englische Name *tuning fork*). Die eingesetzten Schwingquarze besitzen im Vakuum eine Resonanzfrequenz von 32,768 kHz (= 2^{15} Hz). Kommerziell erhältliche Schwingquarze kosten nur wenige Cent und sind in einem Gehäuse unter Vakuum verpackt, das vor der Anwendung in der PA entfernt wird. Schwingquarze erreichen Qualitätsfaktoren von über 10^5 . Sie eignen sich, dank ihres piezoelektrischen Materials, ideal als akustische Druckwandler. Der Laserstrahl wird zwischen den Zinken der Stimmgabel fokussiert [79-81]. Die akustische Druckwelle führt zur Deformation der Quarz-Kristall-Struktur. Der piezoelektrische Effekt führt zur Ausbildung von mikroskopischen Dipolen, was zu

einer Spannung führt, die gemessen werden kann. Dabei ist nur die Schwingung piezoelektrisch aktiv, die die Zinken der Stimmgabel in die entgegengesetzte Richtung verbiegt [78]. Das elektrische Signal, das durch die Verformung der Stimmgabel entsteht, wird durch einen Transimpedanzverstärker ausgewertet. Dieser ist an einen Lock-In-Verstärker angeschlossen. Der Schwingquarz fungiert selbst als Resonator und ist nur wenige Millimeter groß. So können sehr kompakte Zellen gebaut werden. Abbildung 7 zeigt die vergrößerte Spitze eines Schwingquarzes.

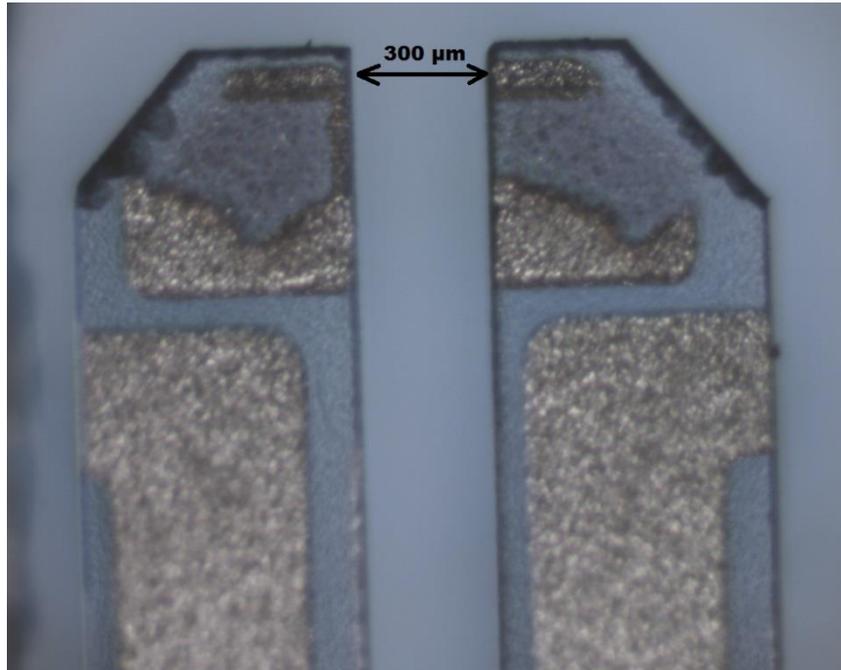


Abbildung 7: Vergrößerter Ausschnitt der Spitze eines piezoelektrischen Schwingquarzes. Die beiden Zinken haben einen Abstand von 300 μm .

Für den Nachweis von N_2O mittels photoakustischer Spektroskopie gibt es bereits einige Anwendungsbeispiele. Yang *et al.* konnten 1993 im NIR bei 775,25 nm N_2O nachweisen. Sie nutzten einen Titan:Saphir-Laser [82]. Costopoulos *et al.* verwendeten einen gepulsten, optischen parametrischen Oszillator (OPO) bei 2,86 μm . Sie erreichten dabei eine Nachweisgrenze von 60 ppbv [83]. Weitere Arbeiten verwendeten einen mechanisch modulierten CO_2 -Laser bei einer Emission von 10,532 μm oder einen Halbleiterlaser mit einem Emissionsmaximum bei 2,292 μm [84, 85]. Auch die Anwendung von QCLs für den photoakustischen Nachweis von N_2O wurde erforscht [86, 87]. Der Einsatz eines piezoelektrischen Schwingquarzes in Kombination mit einem QCL führte zu N_2O -Nachweisgrenzen von 6 ppbv [88].

3.3.6 Elektrochemische Sensoren

Da es eine Vielzahl an elektrochemischen Sensoren für unterschiedliche Anwendungen gibt und eine detaillierte Beschreibung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, möchte ich mich hier auf die Beschreibung amperometrischer Gassensoren beschränken, da diese für den N_2O -Nachweis von Bedeutung sind. Eine Übersicht zu elektrochemischen Sensoren findet sich bei Bakker *et al.* [89]. Ein elektrochemischer Sensor funktioniert nach dem Prinzip der Detektion von Elektronen, die bei elektrochemischen Reaktionen übertragen werden. Sie bestehen aus einer arbeitenden Elektrode, einer Gegenelektrode und üblicherweise einer Referenzelektrode. Die Elektroden sind in Kontakt mit dem flüssigen Elektrolyt. Während bei potentiometrischen Sensoren ein Potential gemessen wird, das logarithmisch proportional zu der untersuchten Spezies ist (siehe Nernst-Gleichung), wird bei amperometrischen Sensoren ein Strom gemessen, der bei der Elektrolyse der zu messenden Spezies entsteht [90]. 1953 entwickelte Leland Clark den ersten elektrochemischen Sensor zur Quantifizierung von Sauerstoff in Blut [91]. Den Strom erzeugte die Reduktion von Sauerstoff an einer Platinelektrode. Der entscheidende Punkt war der Einsatz einer Cellophan-Membran, die das Innere des Sensors vom Blut trennte und damit eine Blockade der Platinelektrode durch adsorbierendes Blut verhinderte. Dieses Prinzip dient auch heute den meisten elektrochemischen Sensoren als Grundlage: das zu bestimmende Gas diffundiert durch eine Membran und löst sich im Inneren des Sensors in einer Flüssigkeit, in der die elektrochemische Reaktion stattfindet. 1988 entwickelten Revsbech *et al.* nach demselben Prinzip einen Mikrosensor, der gleichzeitig O_2 und N_2O nachweisen kann [92]. An der Spitze des Sensors befindet sich eine Silikonmembran, durch die Gase in eine alkalische Elektrolytlösung diffundieren. O_2 wird zuerst an einer porösen Goldkathode, N_2O an einer Silberkathode reduziert. Dieser Sensor erreicht Nachweisgrenzen von $1 \mu\text{mol L}^{-1}$. Von Nachteil waren die geringe Lebensdauer und die komplexe Bauweise des Sensors. Der Aufbau wurde deshalb in den folgenden Jahren verbessert. 2001 gelang es Andersen und Revsbech *et al.*, einen neuen Mikrosensor zu entwickeln, der ohne zusätzliche Sauerstoffelektrode auskommt [14]. Eine alkalische Ascorbatlösung als Antioxidant und eine zweite Spitze mit Silikonmembran machten diesen Sensor unempfindlich gegen O_2 . Sensoren dieser Bauweise sind heute kommerziell bei der Firma Unisense (Unisense Environment A/S, Dänemark) erhältlich und erreichen Nachweisgrenzen von $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (22 ppb) [16, 93]. Abbildung 8 zeigt eine schematische Darstellung der Sondenspitze sowie ein Bild der Unisense- N_2O -Sonde. Der Einsatz dieser Sonden ist weit verbreitet und wurde zur Quantifizierung von N_2O in

Boden, Überwachung von N₂O-Emissionen in Kläranlagen oder in Spezialfällen, wie dem Nachweis von N₂O-produzierenden Mikroorganismen im Kot von Erdwürmern eingesetzt [94-96].



Abbildung 8: Schematische Darstellung der elektrochemischen N₂O-Sonde nach Andersen *et al.* [14] und Bild der Unisense Sonde. An der Spitze (links vergrößert dargestellt) muss das Gas durch zwei Silikonmembrane diffundieren, um an der porösen Kathode reduziert zu werden. O₂ wird in der Ascorbat-Kammer entfernt.

3.4 Henry-Gesetz und Permeation

Das Henry-Gesetz besagt, dass der Partialdruck eines Gases über einer Flüssigkeit direkt proportional ist zur Konzentration des Gases in der Flüssigkeit [97]. Dabei ist die Henry-Konstante H_{cp} :

$$H_{cp} = \frac{c_a}{p_g} \quad \text{3-1}$$

mit c_a der Konzentration der Spezies in der flüssigen Phase und p_g dem Partialdruck der Spezies in der Gasphase. Verschiedene Definitionen der Henry-Konstante finden sich in der Literatur. Vielfach Verwendung findet H_{cc} als dimensionslose Definition der Konzentrationsverhältnisse in Flüssigphase und Gasphase bzw. deren Kehrwert:

$$H_{cc} = \frac{c_a}{c_g} \quad \text{und} \quad K_{H_{cc}} = \frac{1}{H_{cc}} = \frac{c_g}{c_a}$$

Gelöste Gasmoleküle werden von Flüssigkeitsmolekülen stärker angezogen als die Gasmoleküle in der Gasphase, wo sie aufeinander vernachlässigbar geringe Kräfte

ausüben. Beim Lösungsvorgang wird Energie freigesetzt. Die Henry-Konstante ist temperaturabhängig:

$$H_{cc} = H_{cc}^{\theta} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta_{sol}H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\theta}}\right)\right).$$

Dabei ist H_{cc}^{θ} die Henry-Konstante bei Standardbedingungen ($T^{\theta} = 298,15 \text{ K}$), $\Delta_{sol}H$ die Lösungsenthalpie, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur. Neben der Temperatur hängt die Löslichkeit von Gasen auch von der Konzentration der gelösten Salze ab. Die Setschenow-Beziehung beschreibt dieses Verhalten [98]:

$$\log\left(\frac{S_0(T)}{S(T)}\right) = c \cdot K(T).$$

Dabei ist S_0 die Löslichkeit des Gases in reinem Wasser, S ist die Löslichkeit des Gases in salzhaltigem Wasser, mit der Salzkonzentration c in mol L^{-1} . K ist der empirische Salzkoeffizient; er errechnet sich aus der Steigung einer Geraden, wenn die Salzkonzentration c gegen das logarithmische Verhältnis der Löslichkeit in salzfreiem und salzhaltigem Wasser ($S_0(T)/S(T)$) aufgetragen wird.

Für N_2O beträgt die Henry-Konstante bei Standardbedingungen:

$$H_{cp}^{\theta} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M/atm} \quad \text{oder} \quad K_{Hcc}^{\theta} = 1,70$$

Aus der Henry-Konstante kann die Löslichkeit von N_2O in Wasser bestimmt werden. Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, löst sich N_2O sehr gut in Wasser:

$$S = 1,68 \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \text{ atm}$$

Neben der Löslichkeit ist die Diffusion von N_2O in Wasser als zweite physikalische Größe für die Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens von Bedeutung [99]:

$$D_1 (25 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 1,569 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Da in Kapitel 5.4 die Extraktion von N_2O mittels einer Polydimethylsiloxan-Membran beschrieben wird, soll an dieser Stelle auch die Diffusion von N_2O in Polydimethylsiloxan (PDMS) erwähnt werden:

$$D_s (22 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Über die Permeation Pr von N_2O in PDMS (siehe Kapitel 4.5), die das Produkt aus Löslichkeit und Diffusion ist, kann darüber hinaus auch die Löslichkeit von N_2O in PDMS bestimmt werden:

$$Pr_{\text{PDMS}} = D_s \cdot S_{\text{PDMS}}$$

und somit

$$S_{\text{PDMS}} = \frac{Pr_{\text{PDMS}}}{D_s} = \frac{4350 \text{ Barrer}}{1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}} \cdot 75 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm Hg}}{\text{atm}} = 2,33 \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3 \text{ atm}}$$

Dies zeigt, dass sich N_2O sogar noch besser in Silikon (PDMS) löst als in Wasser. Aus Konvention wird die Permeation in Barrer angegeben, was $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm-Hg}$ entspricht. Diese Angaben zur Löslichkeit bilden die Grundlage für das Verständnis des Stoffübergangsmodells in Kapitel 3.5, das die Extraktion von N_2O über eine PDMS-Membran in die Gasphase beschreibt.

3.5 Gasextraktionskinetik

Ein Stoffübergangsmodell wird angewendet, um den Übergang von gelöstem N_2O aus der flüssigen Phase über eine Membran in die Gasphase zu beschreiben. In einer einzelnen Hohlfaser, durch die Flüssigkeit strömt, in der Gas gelöst ist, kann die Abnahme der Gaskonzentration in z -Richtung beobachtet werden:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = - \frac{K_L a (C - C_l)}{v} \quad \text{3-2}$$

Hier gilt folgende Randbedingungen: $C = C_e$ bei $z = 0$ und die Definition $C = C_a$ bei $z = L$ (vgl. Abbildung 9). In dieser Gleichung ist K_L der allgemeine Stoffübergangskoeffizient, a das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, C die Konzentration des gelösten Gases mit C_e der Eingangskonzentration und C_a der Ausgangskonzentration. C_l ist die Konzentration des gelösten Gases im Gleichgewicht und v ist die lineare Geschwindigkeit in z -Richtung bei einer Hohlfaser der Länge L .

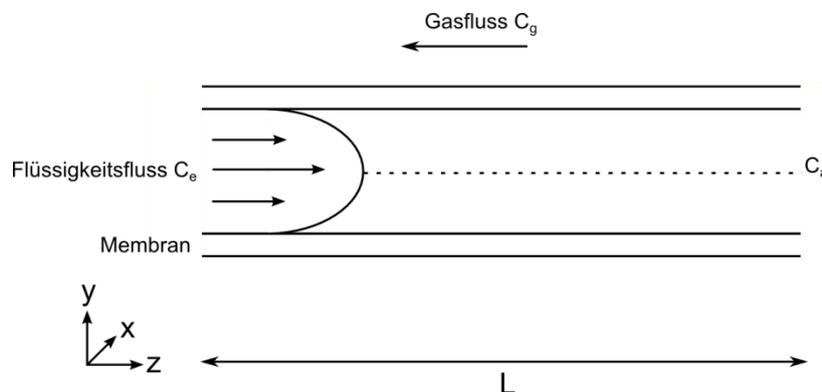


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer einzelnen Hohlfasermembran, der Länge L , mit laminarem Flüssigkeitsfluss. Die Flüssigkeit strömt im Bild von links nach rechts und somit in z -Richtung. Das Gas fließt gegenläufig dazu an der Außenseite der Membran entlang.

Um die Gleichung zu lösen, ist der allgemeine Stoffübergangskoeffizient K_L nötig. Dieser kann in drei Teile aufgeteilt werden, die als Übergangswiderstände dargestellt werden (siehe Abbildung 10):

1. Flüssigkeitsfilmwiderstand, limitiert die Diffusion aus der flüssigen Phase über einen Flüssigkeitsfilm zur Membranoberfläche
2. Membranwiderstand, beschreibt die Diffusion durch die Silikonmembran
3. Gasfilmwiderstand, beeinflusst die Diffusion von der Membranoberfläche in die Gasphase.

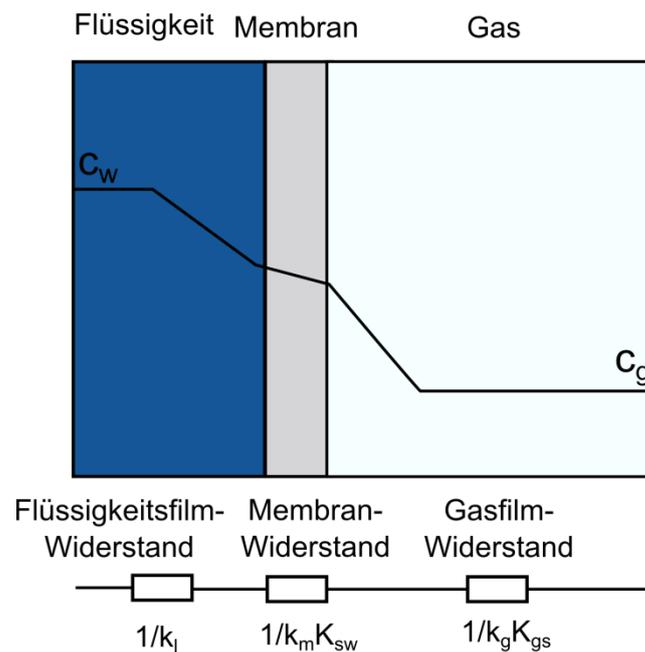


Abbildung 10: Stoffübergangsmodell mit Widerstandsanalogen. Flüssigkeitsfilm-Widerstand beschreibt die Diffusion des gelösten Gases zur Membranoberfläche, Membran-Widerstand die Diffusion durch die Membran und Gasfilm-Widerstand die Diffusion von der Membranoberfläche in die Gasphase.

Diese Widerstände können analog elektrischer Widerstände in Serie betrachtet werden und aufsummieren. Die Widerstände sind invers zum Stoffübergangskoeffizienten:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_m \cdot K_{sw}} + \frac{1}{k_g \cdot K_{gs}} \quad \text{3-3}$$

hier sind k_l , k_m und k_g die Stoffübergangskoeffizienten der Flüssigkeitsphase, Membran und Gasphase, K_{sw} ist der Silikon/Wasser-Verteilungskoeffizient und K_{gs} der Gas/Silikon-Verteilungskoeffizient. Für eine Hohlfasermembran mit der Flüssigkeit im Inneren und Gas an der Außenseite können empirische Zusammenhänge verwendet werden, um den allgemeinen Stoffübergangskoeffizienten K_L zu berech-

nen. Die folgenden Daten stammen aus Arbeiten von Pratt *et al.* sowie Semmens *et al.* [100, 101]. Eine Übersicht zur Korrelation mit dimensionslosen Kennzahlen findet sich bei Yang *et al.* [102]. Der Flüssigkeitsfilmwiderstand ist:

$$\frac{1}{k_l} = 0,777 \left(\frac{RL}{vD_l^2} \right)^{1/3} \quad \mathbf{3-4}$$

Der Widerstand durch Stoffübergang in der flüssigen Phase hängt mit der Kubikwurzel der linearen Geschwindigkeit v zusammen. R ist der Radius der Hohlfasermembran und D_l der Diffusionskoeffizient in der Flüssigkeit. Der Stoffübergangswiderstand durch die Membran kann wie folgt berechnet werden:

$$\frac{1}{k_m K_{sw}} = \frac{b}{K_{sw} D_s} \quad \mathbf{3-5}$$

b ist die Dicke der Hohlfaser und D_s der Diffusionskoeffizient in der Membran. Der Widerstand durch Stoffübergang in der Gasphase lässt sich ebenfalls empirisch berechnen:

$$\frac{1}{k_g K_{gs}} = \frac{60 R^{0.40} u^{0.27}}{v_g^{0.60} D_g^{0.67} K_{gs}} \quad \mathbf{3-6}$$

dabei ist u die kinematische Viskosität, v_g die lineare Geschwindigkeit des Gases und D_g der Diffusionskoeffizient in der Gasphase. Zusammenfassend lässt sich der allgemeine Widerstand durch Stoffübergang als Summe der drei einzelnen Widerstände berechnen:

$$\frac{1}{K_L} = 0.777 \left(\frac{RL}{vD_l^2} \right)^{1/3} + \frac{b}{K_{sw} D_s} + \frac{60 R^{0.40} u^{0.27}}{v_g^{0.60} D_g^{0.67} K_{gs}}; \quad \mathbf{3-7}$$

typische Werte finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1: Diffusionskoeffizienten, Löslichkeit und Henry-Konstante für N₂O [99, 103-105].

N₂O		
Diffusion in H ₂ O	D _l (25°C)	1.569·10 ⁻⁵ cm ² /s
Diffusion in Luft	D _g (25°C)	0.168 cm ² /s
Diffusion in Silikon	D _s (22°C)	1.4·10 ⁻⁵ cm ² /s
Henry-Konstante (c _{gas} /c _{liq})	K _{Hcc} (25°C)	1.703
Löslichkeit in H ₂ O	S(25°C)	1,68 cm ³ /cm ³ atm

Der Diffusionskoeffizient von N₂O in Silikon hat dieselbe Größenordnung wie in Wasser. Da die Diffusion in der Gasphase um vier Größenordnungen höher ist als in der Flüssigkeit oder in der Membran, kann dieser Teil vernachlässigt werden. Es wird angenommen, dass K_L nur vom Stoffübergang in der flüssigen Phase abhängt (Flüssigkeitsfilm-Stoffübergang). So kann der Term für den Stoffübergang in der flüssigen Phase aus Gleichung 3-4 in Gleichung 3-2 eingesetzt werden. Nach Integration erhält man das Verhältnis aus Eingangskonzentration C_e zu Ausgangskonzentration C_a :

$$\frac{C_e}{C_a} = \exp \left[1.59 \left(\frac{D_1 L}{v R^2} \right)^{2/3} \right] \quad \mathbf{3-8}$$

Daraus kann die Effizienz berechnet werden, mit der das Gas aus der Flüssigkeit entfernt wird. Diese wird im Folgenden als Extraktionseffizienz E bezeichnet:

$$E = 1 - \frac{C_a}{C_e} \quad \mathbf{3-9}$$

Diese Gleichungen werden in Kapitel 5.4.2 für die Berechnung der Extraktionseffizienz aus einem Testsystem verwendet und mit experimentellen Daten verglichen.

3.6 Entgasung von Flüssigkeiten

Die Entgasung von Flüssigkeiten wird für viele technische Anwendungen eingesetzt. Eine Vielzahl von Patenten beschreibt Apparate und Methoden, um eine Flüssigkeit zu entgasen [106-108]. Bei der medizinischen Dialyse ist die Entgasung der Behandlungsflüssigkeit notwendig, sonst besteht für den Patienten Lebensgefahr

durch Gaseinschlüsse im Blut. Bei Metallschmelzen oder Gießharzen müssen Gaseinschlüsse vermieden werden, da Blasen nach dem Aushärten Hohlräume bilden können. Um eine Flüssigkeit zu entgasen, gibt es mehrere Möglichkeiten:

1. Vakuumentgasen

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, ist laut Henry-Gesetz die Menge an gelöstem Gas proportional zum Partialdruck des Gases über der Flüssigkeit. Ein erniedrigter Gesamtdruck über einer Flüssigkeit und somit auch ein erniedrigter Partialdruck der gelösten Gase führt zu Entgasung. Starkes Umrühren beschleunigt die Entgasung, da zum einen die Diffusion der Gasblasen an die Oberfläche beschleunigt wird und zum anderen eine größere Oberfläche dem erniedrigten Druck ausgesetzt wird [109].

2. Gasstripping

Die Substitution der gelösten Gase durch Eintrag eines anderen Gases wird Striping genannt. Hier werden Inertgase, wie z. B. Helium, die nur schlecht in Wasser löslich sind, durch eine Flüssigkeit geleitet, um Gase oder flüchtige Verbindungen zu entfernen. Durch Einbringen kleiner Gasblasen wird die Gas-Flüssigkeitsgrenzfläche vergrößert und das Gleichgewicht schneller erreicht. Diese Methode wird häufig in der HPLC eingesetzt, wo gelöste Gase zu nicht reproduzierbaren Fließgeschwindigkeiten und somit zu Bandenverbreiterungen führen [110]. Auch großtechnisch findet diese Methode Anwendung. Ein konkretes Beispiel ist die Entfernung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) aus Wasser, durch Einleiten von Wasserdampf oder Luft in verunreinigtes Wasser [111, 112].

2. Thermisches Entgasen

Die Löslichkeit von Gasen nimmt mit der Temperatur ab, eine Temperaturerhöhung führt also ebenfalls zur Entgasung. Diese Methode benötigt keine spezielle Apparatur und wird deshalb häufig angewendet. An ihre Grenzen stößt sie bei Flüssigkeiten, die nicht thermisch beständig sind und sich zersetzen. Da der Energieaufwand für eine thermische Entgasung sehr hoch ist, werden bei industriellen Prozessen Wärmetauscher eingesetzt, um den Wirkungsgrad zu erhöhen [113].

3. Ultraschallentgasen

Die Bildung von Hohlräumen in Flüssigkeiten heißt Kavitation. Eine Entgasung von Flüssigkeiten ist über akustische Kavitation möglich. Durch Anlegen eines äußeren

Ultraschallfeldes entsteht aufgrund der Schallwellen periodisch ein Unter- und Überdruck in der Flüssigkeit. Die auftauchenden Hohlräume werden mit Gas aus der Flüssigkeit befüllt. Die Gasmenge ist abhängig vom Gasgehalt der Lösung. Bei geringem Gasgehalt in der Flüssigkeit, wird von harter Kavitation gesprochen und die Blase implodiert, da nicht genug Gas hineindiffundiert. Ein großer Anteil an gelöstem Gas führt zur weichen Kavitation. Bei der weichen Kavitation diffundiert das gelöste Gas während der Unterdruckphase in die entstandene Blase. Hier ist die Oberfläche aufgrund des geringeren Drucks größer als in der Kompressions- oder Überdruckphase. In dieser zweiten Phase der Entgasung wird das Gas wieder aus der Blase herausgedrückt. Gemittelt über eine Schwingungsperiode ergibt sich ein Zuwachs an Gas in der Blase. Die Blase steigt nach oben und gibt das Gas frei. Die Flüssigkeit ist am Ende des Vorgangs entgast [114, 115]. Dieser physikalische Effekt kann zur Entgasung von Flüssigkeiten genutzt werden.

4. Erzeugung eines Aerosols

Ein Aerosol ist eine Suspension von flüssigen oder festen Partikeln in der Gasphase [116]. Die Partikeldurchmesser von Aerosolteilchen liegen im Bereich von $0.003 \mu\text{m}$ – $100 \mu\text{m}$. Durch die Erzeugung eines Aerosols vergrößert sich die Gas-Flüssigkeitsgrenzfläche um ein Vielfaches. Wird ein Aerosol in einem Gasraum erzeugt, in dem der Partialdruck des unerwünscht gelösten Gases gering ist, wird dieses entgasen, um das Gleichgewicht nach dem Henry-Gesetz zu erreichen.

5. Membranentgasung

Membranen, die gasdurchlässig, aber flüssigkeitsundurchlässig sind, eignen sich zum Entgasen von Flüssigkeiten. Wenn auf einer Seite der Membran reduzierter Druck angelegt wird, kann das Gas durch die Membran diffundieren und somit aus der Flüssigkeit entfernt werden. Wenn die Membran luftgefüllte Poren enthält, kann der Stoffübergang beschleunigt werden, da das gelöste Gas direkt durch die Poren diffundieren kann und sich nicht in der Membran lösen muss [117]. In diesem Fall verhält sich das System wie bei der direkten Vakuumentgasung. Membranmodule, bei denen die Flüssigkeit durch viele hunderte Hohlfasern fließt, vergrößern die Flüssigkeitsoberfläche [118, 119]. Dadurch kann eine höhere Extraktionseffizienz erreicht werden, da der Stoffübergang parallel erfolgt. Anstelle von Unterdruck kann auf einer Seite der Membran auch ein schlecht lösliches Gas oder ein Gas,

das nicht in der Flüssigkeit gelöst ist, vorbeigeführt werden. Nach demselben Prinzip wie beim Stripping wird dadurch der Partialdruck des gelösten Gases erniedrigt.

6. Aussalzung

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, gilt die Henry-Konstante nur für wässrige Lösungen ohne Salze. Im Allgemeinen nimmt die Löslichkeit von Gasen bei höherer Salzkonzentration ab. Für die Löslichkeit von N_2O in Wasser ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der beiden Moleküle verantwortlich. Diese Kräfte liegen in der Größenordnung von 5 - 50 kJ mol^{-1} . Lösen von Salz in Wasser führt zu Ionen-Dipol-Wechselwirkungen. Diese liegen in der Größenordnung von 50 - 200 kJ mol^{-1} , sie sind somit stärker als die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen H_2O und N_2O . Das N_2O entgast folglich. Diese Methode wird häufig in Kombination mit Headspace-GC-Analysen eingesetzt und z. B. zur Bestimmung von Methan verwendet [120, 121].

3.7 Messung von gelösten Gasen

Die Bestimmung von gelösten Gasen in wässrigen Systemen, wie z.B. Trinkwasser, Blut oder Abwasser, sind für Industrie, klinische Medizin oder ökologische Forschung von herausragendem Interesse [110]. Der Einsatz einer der erwähnten Entgasungsmethoden (siehe Abschnitt 3.6) mit anschließender chemischer Analyse spielt dabei eine wichtige Rolle. So wurden Gas-Stripping-Methoden für die Analyse von gelöstem Wasserstoff eingesetzt [122]. Dabei wird N_2 als Inertgas in einem mit Wasser gefüllten Gassammelrohr eingebracht. Nach einer Äquilibrierzeit von ca. 20 - 30 Minuten wird eine Gasprobe entnommen und mittels GC analysiert. Den Einsatz von Helium als Stripping-Gas beschrieben Campbell *et al.* 1989 [123]. Mittels Headspace-GC-Technik ließen sich gelöster Sauerstoff und Methan in Grundwasserproben nachweisen. Bei der Messung von gelöstem N_2O durch eine Stripping-Vorrichtung erzielte Mampaey *et al.* Nachweisgrenzen von $0,03 \text{ g m}^{-3}$ [124]. Die Messung in der Gasphase erfolgte dabei über ein FTIR-Spektrometer mit einem LOD von 1,0 ppm. Dieser Wert beeinflusst wesentlich die Nachweisgrenze in der Flüssigkeit, welche sich durch den Einsatz von Gasanalysatoren mit niedrigeren Nachweisgrenzen minimieren lässt. Diese Methode ermöglicht online-Messungen; es konnten N_2O -Konzentrationsänderungen mit einem Ansprechverhalten von 5,3 Minuten erfasst werden. Diese Zeitverzögerung tritt auf, da die zu entgasende Flüssigkeit erst in das Entgasungsgefäß gepumpt werden und auf eine konstante Konzentration gewartet werden muss. Weitere Methoden zur online-Messung von gelösten Gasen sind die beschriebenen elektrochemischen Sensoren, wie der

Clark'sche Sauerstoffsensoren in Abschnitt 3.3.6. Grundlage für die Messung bildet bei diesen Sensoren die Diffusion des Gases durch eine Membran. Anstelle der elektrochemischen Reaktion kann das gelöste Gas anschließend auch durch einen Halbleiter nachgewiesen werden. Es gibt beispielsweise ein kommerziell erhältliches Gerät zur Bestimmung von gelöstem CH_4 , das hinter einer Silikonmembran einen SnO_2 -Halbleiterbaustein zur Messung des CH_4 verwendet [125, 126]. Da der Nachweis auf der Oxidation von CH_4 an der heißen SnO_2 -Oberfläche beruht, können andere oxidierbare Gase das Signal stören [127]. Gonzalez-Valencia *et al.* setzten ein Membranmodul in Kombination mit optischer Absorptionsmessung ein [128]. Sie pumpten Seewasser an der Außenseite eines 1000 cm^2 umfassenden Silikon-Hohlfasermembranmoduls vorbei. Durch einen N_2 -Strom an der Lumen-Seite wurde das extrahierte Gas an den Detektor weitergegeben. Mit dem Extraktionsmodul konnte das Wasser auf CO_2 und CH_4 untersucht werden.

Membranextraktion kombiniert mit einem Massenspektrometer wird als MIMS (*membrane inlet mass spectrometry*) bezeichnet und wurde 1963 zur Messung von gelösten Gasen entwickelt [129]. Gelöste Gase diffundieren durch die Membran in den Vakuumeinlass eines Massenspektrometers. Anwendungen findet diese Technik bei der Bestimmung von gelösten Gasen in Meerwasser oder in mikrobiologischen Systemen [130, 131]. Auch ein direkter Nachweis der Gase in Wasser, ohne Extraktion, ist gelungen. Optische Methoden bieten sich an, der Einsatz von IR-Spektroskopie ist aufgrund der breiten H_2O -Banden ungeeignet. Mit Raman-Spektroskopie gelang stattdessen die Bestimmung von gelösten Gasen wie CH_4 [132]. Im Feldeinsatz können störende Fluoreszenz (z. B. Chlorophyll und andere Pigmente in Meerwasser) oder zu geringe Sensitivität Probleme bereiten [133, 134]. Über den Einsatz von Biosensoren für die Bestimmung von gelöstem CH_4 wurde berichtet [135, 136]: Methan-oxidierende Bakterien werden zum indirekten Nachweis von gelöstem O_2 für die CH_4 -Bestimmung eingesetzt.

Die Stripping-Entgasung ist die einzige der hier vorgestellten Methoden, die für die Bestimmung von gelöstem N_2O in Wasser bzw. Abwasser eingesetzt wurde. In dieser Arbeit werden Experimente vorgestellt, um gelöstes N_2O aus Wasser oder Abwasser zu extrahieren und anschließend mit photoakustischer Spektroskopie nachzuweisen.

4. Materialien und Methoden

4.1 Herstellen von N₂O-gesättigten Lösungen

Um die Extraktionseffizienz der verwendeten Entgasungssysteme zu untersuchen, sind N₂O-gesättigte Lösungen notwendig. Die Herstellung erfolgt nach folgendem Protokoll:

Ein Glaszylinder (Höhe: 1 m, Durchmesser: 100 mm) mit einer Fritte am unteren Ende wird mit ~5 L Wasser befüllt. Anschließend wird N₂O (98.0%, Westfalen AG, Münster) bei 22 °C für 15 - 20 Minuten durch die Fritte ins Wasser geblasen. Die Fritte sorgt für kleine Gasbläschen, was einen optimalen Stoffübergang von dem gasförmigen N₂O in die Flüssigkeit ermöglicht. Das entstandene N₂O-gesättigte Wasser wird über einen Hahn am unteren Ende des Glaszylinders entnommen. Um Entgasung bei Entnahme von Wasser zu verhindern, wird eine gasdichte Abdeckung, die mit einem N₂O-gefüllten Gasballon verbunden ist, auf den Glaszylinder gesetzt. Flüssigkeit kann so entnommen werden, ohne dass Luft in den Glaszylinder gelangt. Für Versuche mit dem Membranextraktionssystem wird das N₂O-gesättigte Wasser direkt aus dem Glaszylinder über eine Peristaltikpumpe (Ismatec MS-4 Reglo, Cole-Parmer GmbH, Deutschland) in den Versuchsaufbau gepumpt.

Zum Herstellen von Verdünnungsstufen mit bekannter N₂O-Konzentration in Lösung wird die gesättigte N₂O-Lösung aus dem Glaszylinder in einem Messkolben mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Gefäße werden sofort verschlossen, um Lufteintrag zu verhindern. Die gelöste N₂O-Konzentration wird durch die elektrochemische N₂O-Sonde von Unisense ermittelt (siehe Kapitel 3.3.6). Für Kalibrierpunkte verwendete Konzentrationen lagen im Bereich von 0,8 bis 13 mg L⁻¹.

4.2 Gaschromatographische Bestimmung von N₂O

Die gaschromatographische Bestimmung von N₂O erfolgt durch ein GC-MS (GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu, Japan) mit einer gepackten Säule (ShinCarbon ST, L = 2 m, ID = 0.53 mm, Restek GmbH, Germany). Die Injektortemperatur wird auf 200 °C eingestellt; das Temperaturprogramm ist in Tabelle 2 zu finden. Die Analysedauer beträgt 16 Minuten. Als Trägergas wird Helium (He 5.0, Westfalen AG, Münster) mit einem Säulenvordruck von 196 kPa verwendet. Die Probenaufgabe erfolgt im Split-Modus mit einem Verhältnis von 1:5 und einer Septum-Spülung von 2 mL min⁻¹. Um die Nachweisgrenze zu erhöhen, wird bei dem Programm die Span-

nung des MS-Detektors ab einer Zeit von 10,5 min von 0,7 kV auf 0,9 kV erhöht. Kurz vor Ende des Programms (bei 15,2 min) wird die Detektorspannung wieder auf den ursprünglichen Wert zurückgesetzt. Die Injektion der Proben erfolgt mit einer gasdichten Spritze (150 μ L, Hamilton, USA). Zur Untersuchung von gelöstem N_2O wird die Headspace-Methode angewendet. Es werden 5 mL der Probe in einem 20-mL-Vial gasdicht versiegelt und das Probengefäßes bei 25 °C für mindestens 30 Minuten, ohne zu schütteln, abgestellt. Über eine gasdichte 50 μ L-Spritze werden anschließend 10 μ L des Headspace in den Gaschromatographen injiziert.

Tabelle 2: Temperaturprogramm des GC zur Trennung und Bestimmung von N_2O .

	Rampe	Temperatur	Haltezeit
1.		40 °C	4 min
2.	10 °C/min	120 °C	2,7 min
3.	250 °C/min	200 °C	1 min

4.3 Aufbau des 2,9- μ m-PA-Lasersystems

Um die IR-Absorptionsbanden des N_2O im Bereich von 2845 - 2920 nm für die Photoakustik zu nutzen, wird eine DFB-Laserdiode (Nanoplus, Deutschland) mit einer Emissionswellenlänge von 2895 nm verwendet. Die optische Leistung der Laserdiode beträgt 5,5 mW. Über ein integriertes Peltier-Element und einen NTC-Thermistor kann die Temperatur der Laserdiode geregelt werden. Der Lasertreiber LDC1000 (Profile, USA) übernimmt auch die Regelung des Diodenstroms (Module: LDC1005 und ITC1022). Ein analoges Signal wird vom Laserdiodentreiber eingelesen und damit der Laserdiodenstrom moduliert. Ein Mikroprozessor (Arduino UNO, arduino.cc, Italien) erzeugt ein 4-kHz-TTL-Signal, das als Modulationssignal in den Lasertreiber gespeist wird. Eine asphärische Linse ($f = 25.4$ mm, Thorlabs, Dachau) fokussiert den Laserstrahl in die PA-Zelle. Die Zelle besteht aus Messing, der Resonator ist ein Quarzglasrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm. In seiner Mitte befindet sich ein Mikrophon (EK-23029, Knowles, USA). Eine detaillierte Beschreibung der PA-Zelle ist bei Beck *et al.* zu finden [137]. Das Ausgangssignal des Mikrophons wird über einen Vorverstärker und einen Spannungsteiler an den Mikrophoneingang der PC-Soundkarte (Xonar DG, Asus, Taiwan) weitergegeben. Mit einer Abtastrate von 96 kHz bei 24-Bit-Auflösung wird das Messsignal digitalisiert. Ein in Labview (LabView 2013, National Instruments, USA) programmierter Lock-In-Verstärker ermöglicht die Signalaufarbeitung für eine präzise Messung. Der gro-

ße Vorteil dieses Aufbaus ist, dass er einfach transportiert werden kann, da er keinen externen Lock-In-Verstärkers benötigt. Abbildung 11 zeigt den schematischen Aufbau des Detektionssystems.

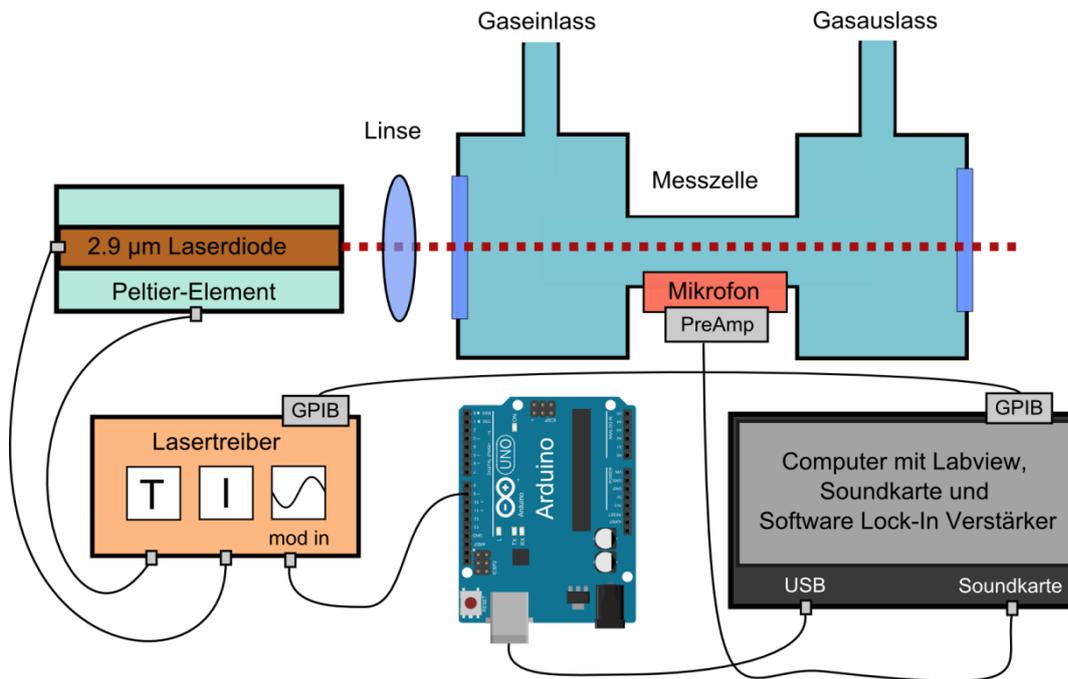


Abbildung 11: Schematischer Aufbau des 2,9-µm-PA-Detektionssystems. Das über einen Lasertreiber modulierte Licht eines 2,9-µm-DFB-Lasers wird durch eine Linse in die Messzelle fokussiert. Ein Mikrofon zeichnet die Schallwelle auf, die verstärkt an die Soundkarte des PC weitergegeben wird, wo die Auswertung mit einem Lock-In-Verstärker erfolgt.

4.4 Aufbau des 4,5-µm-QCL-Systems

Der Einsatz eines QCL ermöglicht es die Hauptabsorptionsbanden des N_2O zwischen 4400 und 4700 nm spektroskopisch zu nutzen. Der QCL von Adtech-optics (USA) emittiert zwischen 4530 - 4540 nm mit einer maximalen Leistung von 134 mW. Über ein integriertes Peltier-Element wird die Temperatur der Laserdiode mit dem Temperaturcontroller TEC-1089 (Meerstetter Engineering GmbH, Schweiz) geregelt. Eine Wasserkühlung führt die Abwärme optimal ab und ermöglicht effizientes Arbeiten der Peltier-Kühlung. Der Laserdiodentreiber LDD-1124 ist ebenfalls von Meerstetter Engineering. Sowohl der LDD-1124 als auch der TEC-1089 lassen sich nicht über LabView ansteuern, sondern werden über Tasten angesteuert. Diese Funktion übernimmt in dem Aufbau ein Mikrocontroller (Arduino UNO), der sich wiederum über LabView ansteuern lässt. Wird die Lasertemperatur über die Software erhöht, simuliert der Mikrocontroller Tastendrucke, die den TEC-1089 aktivieren. Die umständliche Ansteuerung der Hardware-Komponenten lässt sich nur durch Verwenden von Meerstetter Engineering-Software vermeiden. Die Modulasi-

onsfrequenz des Laserstroms wird vom Mikrocontroller durch ein Rechtecksignal bestimmt, das an den Eingang des LDD-1124 weitergegeben wird. Dieses Signal triggert die interne Modulation des Laserdiodentreibers. Für die hier gezeigten Experimente wird die Laserdiode über einen sinusförmigen Strom ($I_{\max} = 320 \text{ mA}$) bei einer Frequenz von 2 kHz (Modulationstiefe = 30 mA) moduliert. Die Temperatur der Laserdiode wird auf 18,3 °C eingestellt; dies entspricht dem Maximum der N_2O -Absorptionsbande in diesem Wellenlängenbereich. Die Modulation des Diodenstromes verschiebt die Emission über dem Absorptionspeak, die resultierende Frequenz des Messsignals entspricht dann der doppelten Modulationsfrequenz. Daraus resultiert eine 2f-Modulation. Durch diese Technik kann breites Hintergrundrauschen unterdrückt werden. Da der N_2O -Absorptionspeak schmal genug ist, wird ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht. Der Laserstrahl wird in eine resonante PA-Zelle geleitet, deren erste akustische Longitudinalmode bei 4 kHz angeregt wird. Das emittierte Licht wird über eine im QCL eingebaute Linse kollimiert. Nach passieren der ersten PA-Zelle wird der Laserstrahl über zwei Goldspiegel (Thorlabs, Dachau, Deutschland) in eine zweite PA-Zelle gelenkt. Diese Zelle ist versiegelt und beinhaltet Stickstoff mit 1000 ppmv N_2O . Sie dient als Referenzzelle, um das Absorptionsmaximum des N_2O -Peaks zu finden. Beide PA-Zellen sind im Aufbau identisch zu der PA-Zelle im 2,9- μm -PA-System und verwenden ebenso ein EK-23029 Mikrophon. Die Ausgangssignale der Mikrophone sind über einen Vorverstärker an einer A/D-Wandlertarte von National Instruments angeschlossen (NI-PCI 4474, National Instruments, USA). Bei einer 24-Bit-Auflösung können 102,4 kS/s an vier Kanälen eingelesen werden. Die Demodulation des Messsignals erfolgt über LabView via Lock-In-Verstärker. Die Messzelle wird bei 2f und die Referenzzelle bei 3f demoduliert. Die Demodulation der Referenzzelle bei 3f führt zu einem Nullsignal wenn das Absorptionsmaximum des N_2O -Peaks erreicht wird. Sollte aufgrund von Temperaturschwankungen die Laserfrequenz driften, hilft das Vorzeichen der dritten Harmonischen die Richtung der Korrektur zu bestimmen, das Absorptionsmaximum kann so leicht wiedergefunden werden. Das Messgerät verfügt über einen analogen Temperatur- und Feuchtigkeitssensor (HIH4010-004, Honeywell, USA und TMP36GZ, Analog devices, USA), über den die Gastemperatur und Feuchtigkeit bestimmt werden können. Diese Sensoren sind am Gasauslass der PA-Zelle angeschlossen und werden über den A/D-Wandler des Arduino eingelesen. Abbildung 12 zeigt den schematischen Aufbau, Abbildung 13 zeigt ein Bild des Messgeräts.

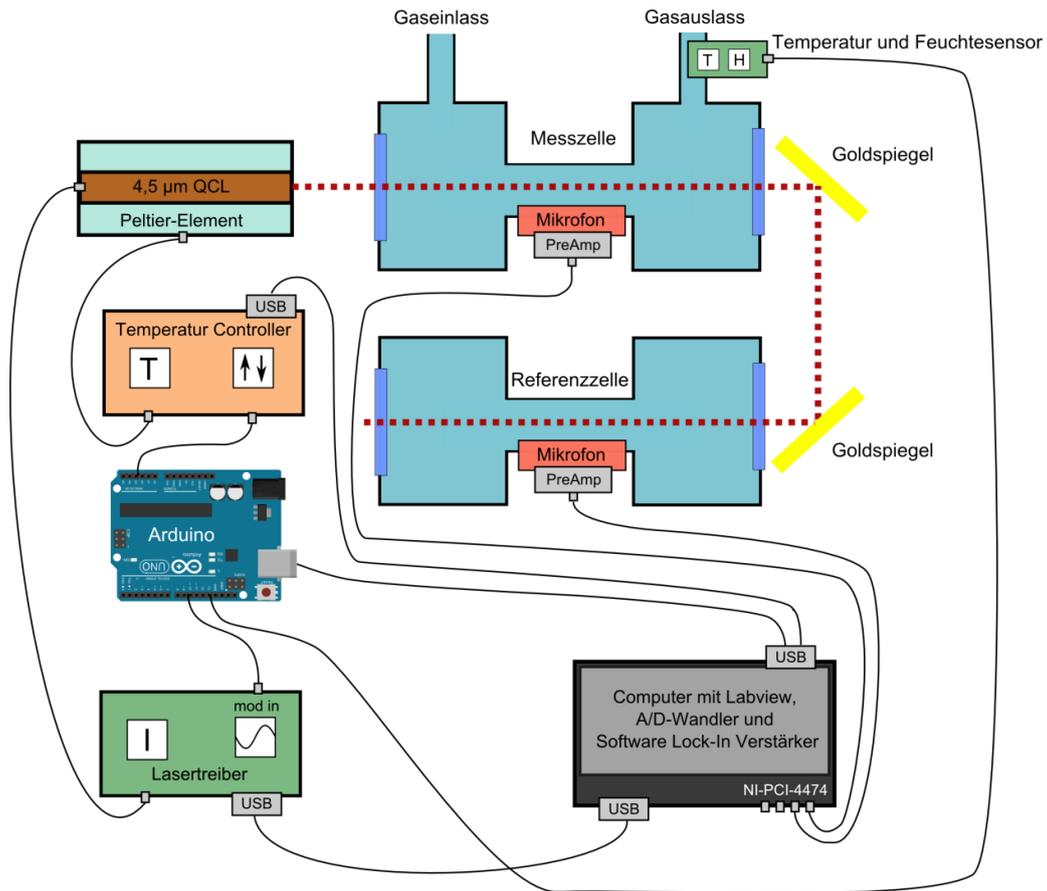


Abbildung 12: Schematischer Aufbau des 4,5-µm-QCL-PA-Systems. Das Licht des 4,5-µm-QCL wird in die Messzelle gelenkt und anschließend über zwei Goldspiegel an eine Referenzzelle weitergegeben. Die Temperatur des Lasers wird über einen Temperatur-Controller geregelt. Den Laserdiodenstrom regelt ein Lasertreiber. Ein Computer verarbeitet die verstärkten Messsignale über einen Lock-In-Verstärker und steuert über eine LabView-Software die Treiber.

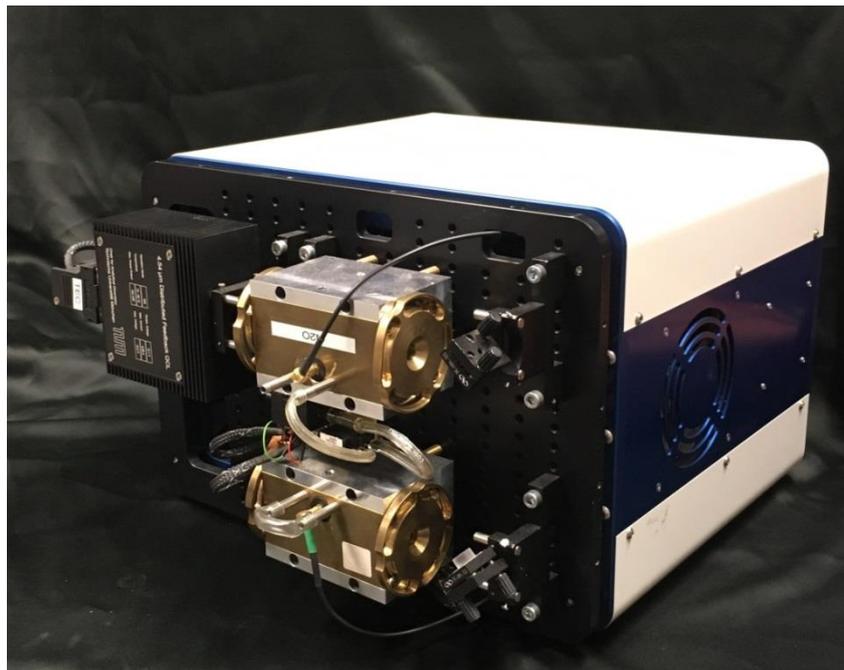


Abbildung 13: Bild des 4,5-µm-QCL-PA-System.

4.5 Silikonmembran

Für viele Anwendungen wird die Permeation von Gasen durch einen Feststoff als störend betrachtet, es gibt jedoch Anwendungen bei denen diese erwünscht ist. Wenn eine Membran zur Trennung oder Aufkonzentrierung von Gasen verwendet wird, sollte die Permeation des gewünschten Gases durch die Membran möglichst hoch sein. Im Vergleich zu anderen Polymeren besitzt Polydimethylsiloxan (PDMS) eine sehr hohe Permeabilität für viele Gase [138]. Die Permeabilität von N_2O durch eine Silikonmembran aus Polydimethylsiloxan wird bei Robb *et al.* mit 4350 Barrer angegeben und ist höher als die Permeabilität von Gasen wie CO_2 (3250 Barrer), O_2 (600 Barrer), N_2 (280 Barrer) oder NO (600 Barrer) [139]. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen zur Membranextraktion wird daher eine PDMS-Membran verwendet. Während bei anderen Membranmaterialien, z. B. porösem Polytetrafluorethylen, das Gas durch luftgefüllte Poren diffundiert, löst es sich bei der PDMS-Membran in der Membran, bevor es auf der anderen Seite wieder desorbiert. Das Fehlen von Poren ist gerade für den Einsatz der Membran in Kläranlagen von entscheidender Bedeutung, da luftgefüllte Poren durch Mikroorganismen oder kleine Schwebstoffe verstopfen können. Abbildung 14 zeigt Elektronenmikroskopaufnahmen der eingesetzten PDMS-Membran bei verschiedenen Vergrößerungen. Es ist zu erkennen, dass keine luftgefüllten Poren durch das Membranmaterial führen.

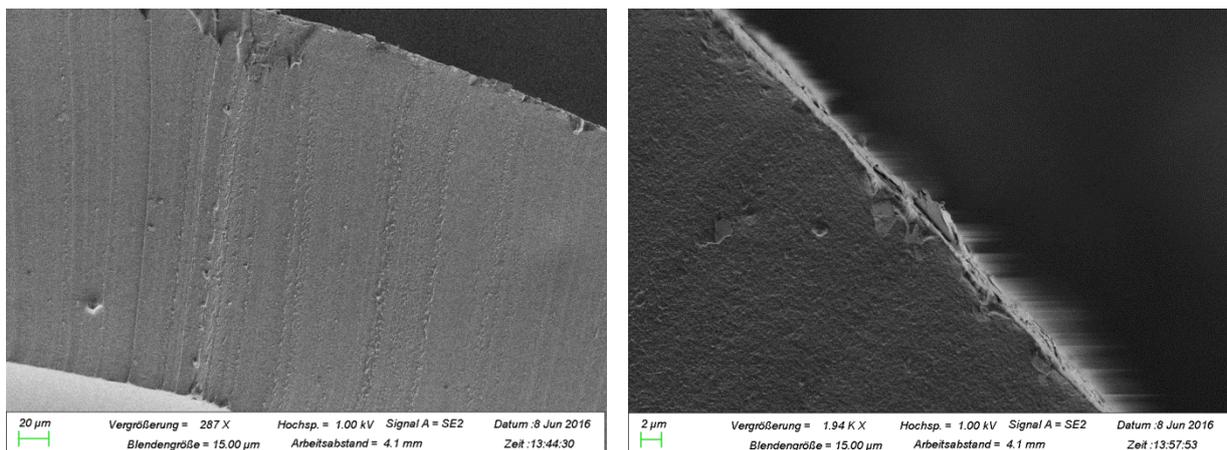


Abbildung 14: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der eingesetzten PDMS-Membran. Querschnitt durch die Hohlfaser (links) mit vergrößertem Randbereich (rechts). Es sind keine Poren zu erkennen.

5. Ergebnisse

5.1 Gaschromatographische Bestimmung von N₂O

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode zur gaschromatographischen N₂O-Bestimmung entwickelt. Der Einsatz der gepackten Säule mit dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Programm ermöglicht N₂O von den Luftbestandteilen einer Realprobe zu trennen. Besonders wichtig ist dabei die vollständige Trennung von N₂O und CO₂, da die Masse von CO₂ mit 44,0098 g mol⁻¹ sehr nahe an der Masse von N₂O mit 44,0128 g mol⁻¹ liegt. Die Differenz von 0,003 g mol⁻¹ kann mit dem verwendeten Massenspektrometer nicht aufgelöst werden. Abbildung 15 zeigt das Chromatogramm von 140 ppmv N₂O in Luft. Abgebildet sind die Ionenströme des Masse/Ladungsverhältnisses $m/z = 44,0$ und $m/z = 30,0$. Die Retentionszeit von CO₂ liegt bei 12,0 min, von N₂O bei 13,9 min. Das NO⁺-Fragment, welches bei Elektronenstoßionisation von N₂O charakteristisch auftritt und eine Masse von 30,00 g mol⁻¹ hat (siehe Abbildung 4), ist bei 13,9 min ebenfalls beobachtbar. Das Auftreten dieses Signals zeigt die saubere Abtrennung von CO₂, bei dessen Ionisation das Signal fehlt.

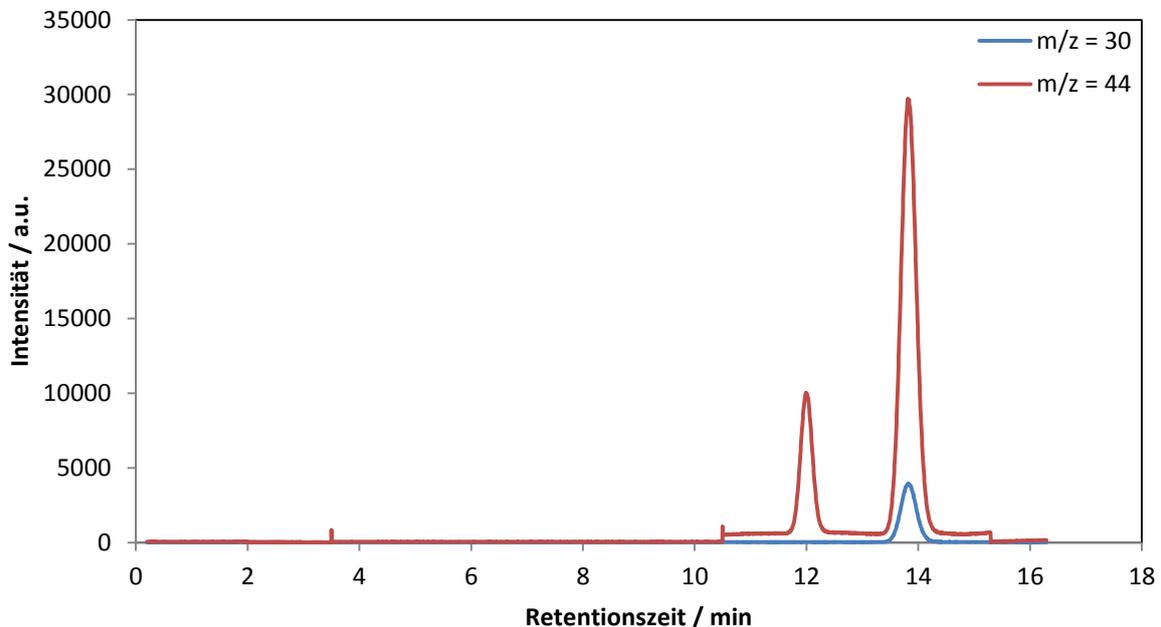


Abbildung 15: GC-Chromatogramm von 140 ppmv N₂O in Luft. Massenspuren $m/z = 44$ und $m/z = 30$.

Anhand zertifizierter Kalibriergase (Westfalen AG, Münster) mit bekannter N₂O-Konzentration (200 ppmv und 1%v N₂O in N₂) erfolgt die Kalibrierung des GC-MS

(Abbildung 16). Die Auswertung der Messsignale erfolgt über die Peakfläche, automatisch durch das Softwarepaket von Shimadzu. Eine relative Standardabweichung weniger als 4 % wird problemlos erreicht. Anhand der Kalibriergeraden lässt sich eine Quantifizierung im Bereich von 49,5 ppmv bis 1 %v durchführen. Durch den Einsatz anderer Prüfgase kann die Quantifizierungsgrenze auf 10 ppmv erniedrigt werden.

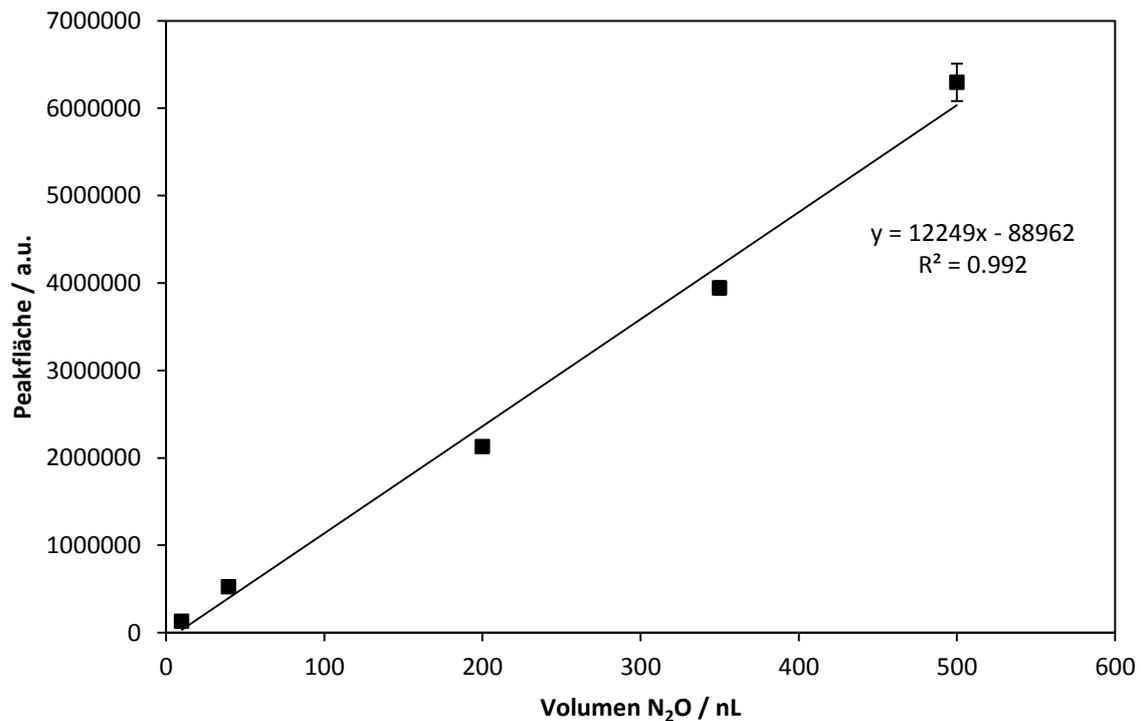


Abbildung 16: Kalibrierung des GC-MS mit zertifizierten N₂O-Kalibriergasen ($m = 4$, $n = 5$).

5.2 Kalibrierung des 2,9- μ m-PA-Systems

Mithilfe von Prüfgasen ist es möglich, das lineare Verhalten des 2,9- μ m-PA-Systems zu überprüfen und das Messgerät zu kalibrieren. Über ein Rotameter wird zudem Stickstoff (Westfalen AG, Münster) zugemischt, um Verdünnungen der entsprechenden Gase herzustellen. Die eingesetzten Prüfgase hatten eine Konzentration von 20 ppmv, 200 ppmv und 1%v/v N₂O in N₂ (Westfalen AG, Münster, Deutschland). Wie Abbildung 17 zeigt, ist die Kalibrierung linear und deckt einen Dynamikbereich von vier Größenordnungen ab. Die Nachweisgrenze (3-s_b-Kriterium), beträgt 2,0 ppmv. Durch die niedrige Nachweisgrenze und den hohen Dynamikbereich ist dieses PA-System breit einsetzbar. Eine direkte Gasanalyse ohne Verdünnung ist auch bei Verfahren mit hoher N₂O-Emission möglich. Es eignet sich ideal für den Einsatz bei Feldmessungen.

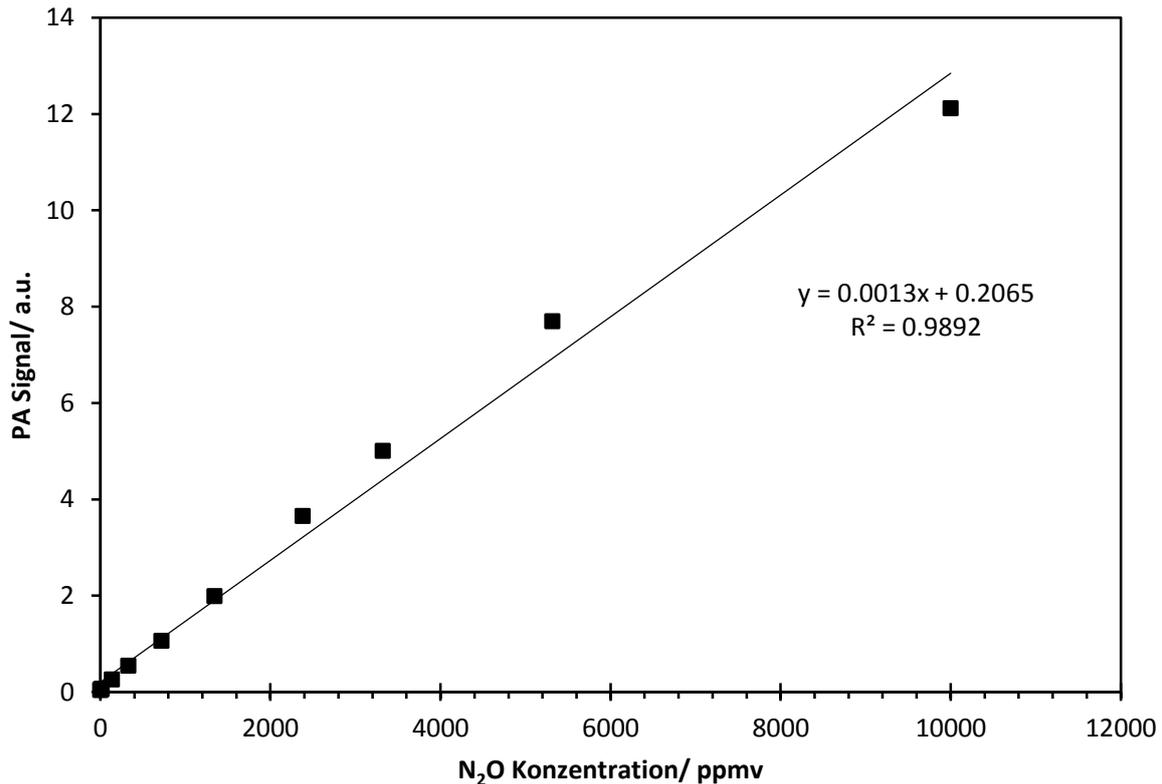


Abbildung 17: Kalibrierung des 2,9 µm PA-Systems ($m = 5$, $n = 14$).

5.3 Kalibrierung des 4,5-µm-QCL-PA-Systems

Das QCL-PA-System wurde wie das 2,9-µm-PA-System kalibriert (siehe Kapitel 5.2). Bei diesem System zeigt sich ab ca. 3000 ppmv eine Sättigung mit anschließender Signalabnahme. Grund dafür ist der Aufbau der PA-Zelle. Der Resonator liegt zwischen den beiden Puffer-Volumen mit Gaseinlass und -auslass (Abbildung 12). Das Laserlicht passiert zuerst die Puffer-Volumen, bevor es im Resonator ein photoakustisches Signal erzeugt. Bei sehr hoher N₂O-Konzentration wird das Laserlicht im Puffer-Volumen stark absorbiert und nur noch ein Bruchteil erreicht den Resonator. Das photoakustische Signal sinkt bei höherer N₂O-Konzentration. Abbildung 18 zeigt die Kalibrierung im linearen Bereich bis 3100 ppmv. Eine hohe Linearität ist auch im niedrigen Konzentrationsbereich gegeben (siehe Ausschnitt in Abbildung 18). Mit dem 4,5-µm-QCL-PA-System lassen sich Nachweisgrenzen von 77 ppbv erreichen. Dies ermöglicht die Bestimmung der atmosphärischen N₂O-Konzentration.

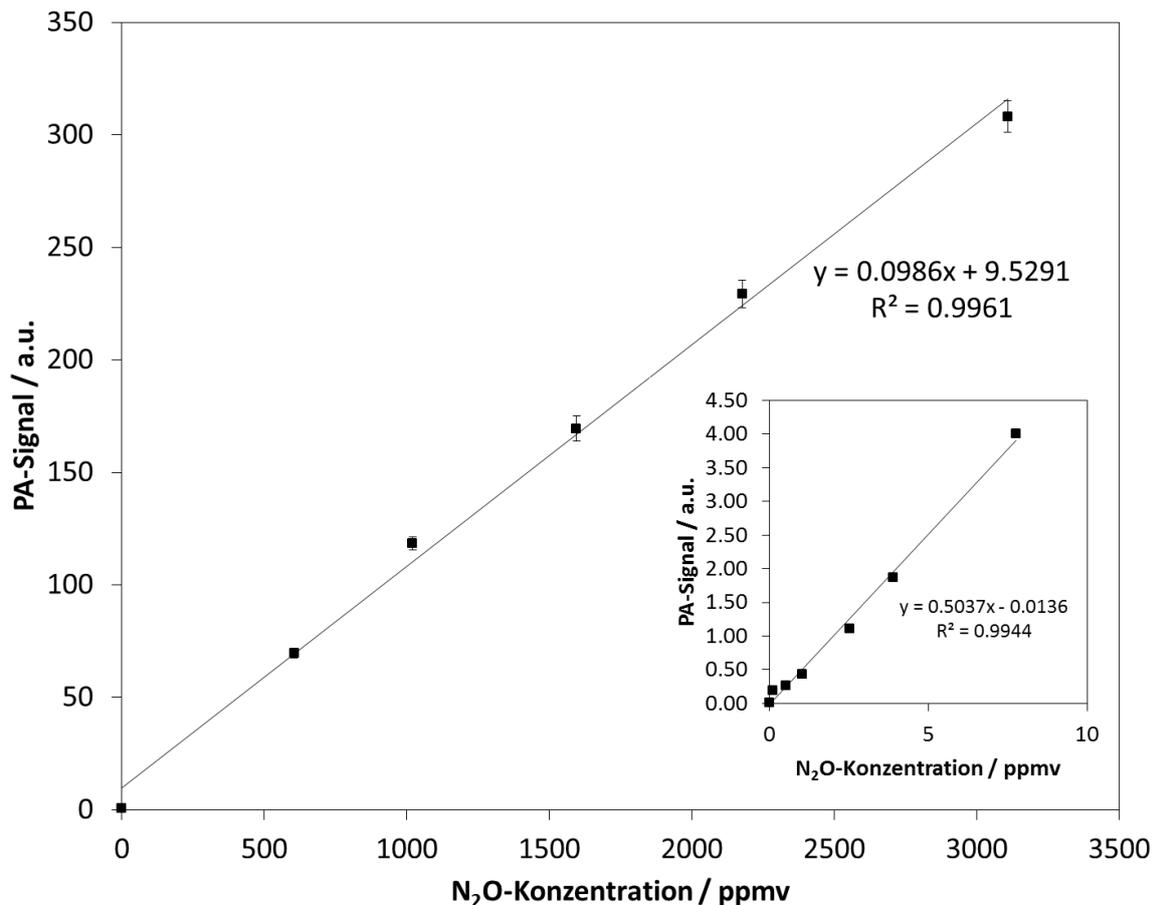


Abbildung 18: Kalibrierung des 4,5 µm QCL-PA-Systems (n = 5, m = 6) mit Ausschnitt für niedrigen Konzentrationsbereich (n = 5, m = 7).

Obwohl eine spektrale Interferenz von H₂O ausgeschlossen werden kann, zeigt das Signal eine Querempfindlichkeit zu H₂O. Abbildung 19 zeigt, wie sich das PA-Signal bei Variation der Feuchtigkeit verhält. Trotz konstanter N₂O-Konzentration steigt das PA-Signal bei zunehmender Feuchtigkeit an. Bei einer Temperatur von 22 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 100 % ist das PA-Signal etwa um das 7-fache höher als bei 0 % Feuchtigkeit. Dies gilt für alle N₂O-Konzentrationen im linearen Kalibrierbereich. Grund für dieses Verhalten ist wahrscheinlich die Vibrations-Translations (VT)-Relaxation des N₂O [140, 141]. Für eine praktische Anwendung des QCL-PA-Geräts sollte die Feuchtigkeit konstant gehalten oder eine Korrektur durchgeführt werden. Für die Korrektur wird ein Temperatur- und Feuchtigkeitssensor am Gasauslass des QCL-PA-Systems installiert. Eine LabView-Routine korrigiert online die N₂O-Konzentration unter Verwendung der Steigungen der Regressionsgeraden aus Abbildung 19. Nachteil dieser Methode ist die räumliche Trennung von Feuchtigkeitsmessung und N₂O-Messung und damit ein zeitlicher Offset, der korrigiert werden muss. Die Abhängigkeit des PA-Signals von Feuchtigkeit wird

vor allem beim 4,5- μm -QCL-PA-System beobachtet. Für das 2,9- μm -PA-System besteht keine solche Abhängigkeit. Das QCL-PA-System eignet sich daher für den Laboreinsatz, da hier die Feuchtigkeit konstant gehalten werden kann.

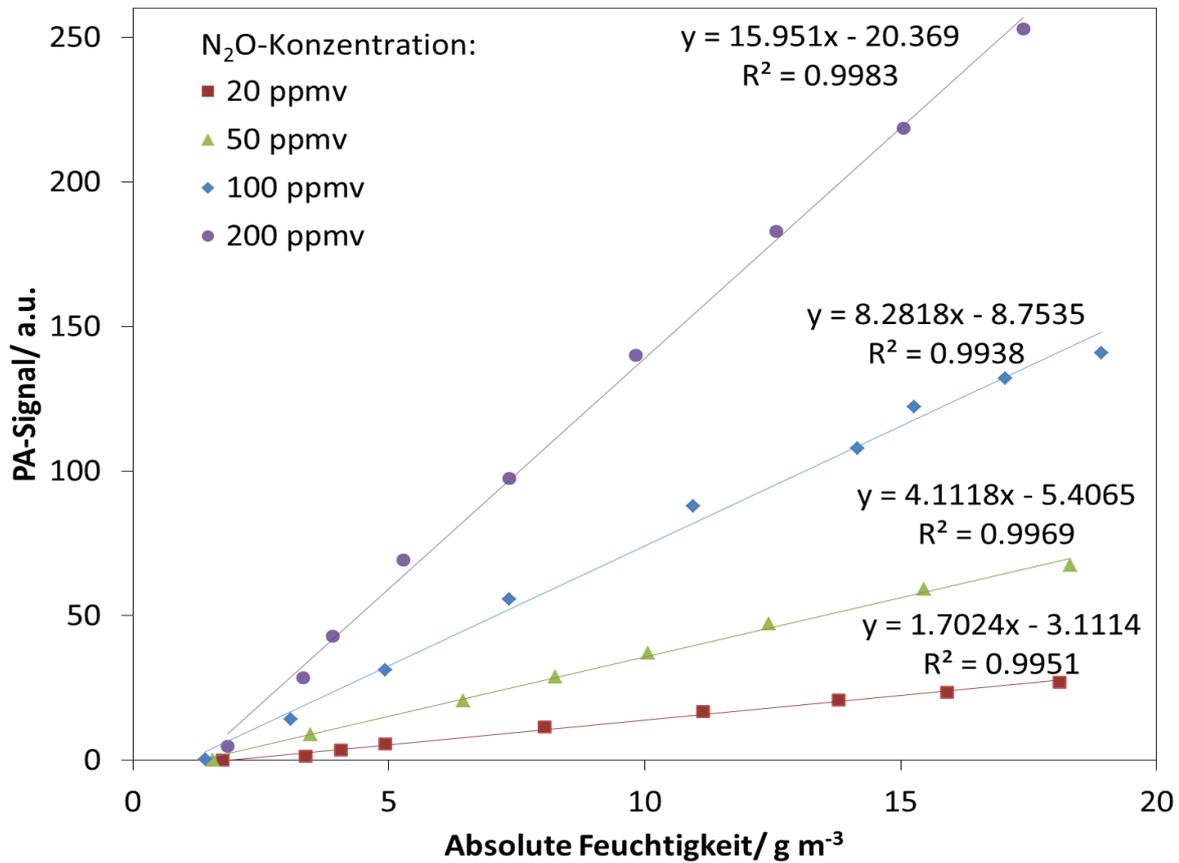


Abbildung 19: PA-Signal bei variiert absoluter Feuchtigkeit für unterschiedliche N_2O -Konzentrationen (jeweils $n = 5$, $m = 9$).

5.4 Membranentgasung

5.4.1 Aufbau des Testsystems zur Membranentgasung

Kommerziell erhältliche Membranmodule bestehen aus dünnen, an den Enden zusammengeklebten Membranschläuchen, die parallel durchströmt werden. Die Module eignen sich zur Entgasung von Flüssigkeiten und erreichen einen hohen Durchsatz. Um den Stofftransport in einem einzelnen Membranschlauch zu untersuchen, wird ein Testmodul aufgebaut, bestehend aus einem einzelnen Membranschlauch. Der Schlauch ist im Inneren eines Kunststoffrohres befestigt und besteht aus Silikon (siehe Kapitel 4.5), mit einem Innendurchmesser von 2,5 mm und einer Wandstärke (WS) von 0,2 mm oder 0,4 mm. Abbildung 20 zeigt einen Schnitt durch das Membransystem. Über zwei Adapter, die mit O-Ringen das Kunststoffrohr dicht

abschließen, wird Flüssigkeit mit einer Peristaltikpumpe (Ismatec MS-4 Reglo, Cole-Parmer GmbH, Deutschland) durch den Membranschlauch gepumpt. Das äußere Kunststoffrohr besteht aus PVC (Innendurchmesser: 22 mm, Länge 250 mm oder 500 mm) und verfügt über einen Gaseinlass sowie Gasauslass, damit Gas an der Außenseite des Membranschlauchs vorbeiströmen kann. Für die hier beschriebenen Experimente wurde Luft aus der Hausleitung im Gegenstrom zum Flüssigkeitsfluss durch das Membransystem geführt. Der Durchfluss wird über ein Rotameter kontrolliert. Der Gasauslass ist an das 2,9- μm -PA-System angeschlossen.

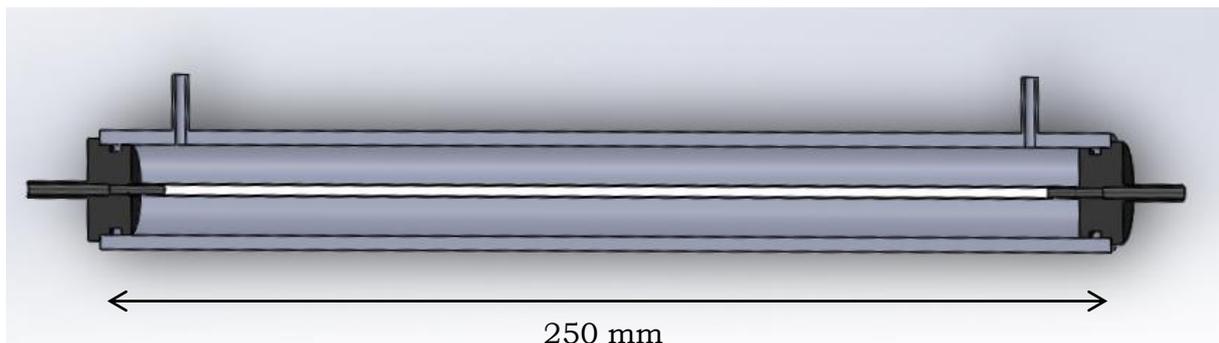


Abbildung 20: Schnitt durch das Testsystem zur Membranentgasung. Der Silikon-Membranschlauch befindet sich in der Mitte (hier weiß) und kann über zwei Adapter mit Flüssigkeit durchströmt werden. Gas kann über die Gasanschlüsse an der Oberseite durch das äußere Kunststoffrohr fließen.

5.4.2 Ergebnisse der Membranentgasung mit Testsystem

Die N_2O -Extraktion wurde bei verschiedenen Parametern getestet, dafür wurden Gas- und Flüssigkeitsfluss im Membransystem variiert. Abbildung 21 zeigt die N_2O -Konzentration in der Gasphase am Auslass des Extraktionsmoduls in Abhängigkeit des Gas- und Flüssigkeitsflusses. Bei hohem Flüssigkeitsfluss erhöht sich die gemessene N_2O -Konzentration am Auslass, da mehr Analytmoleküle pro Zeit durch das Membranmodul fließen. Der Konzentrationsanstieg ist jedoch nicht linear, die Verweilzeit der Moleküle im Membranmodul nimmt mit höherer Flussrate ab. Moleküle aus der Schlauchmitte erreichen bei sehr hoher Flussrate die Membran nicht.

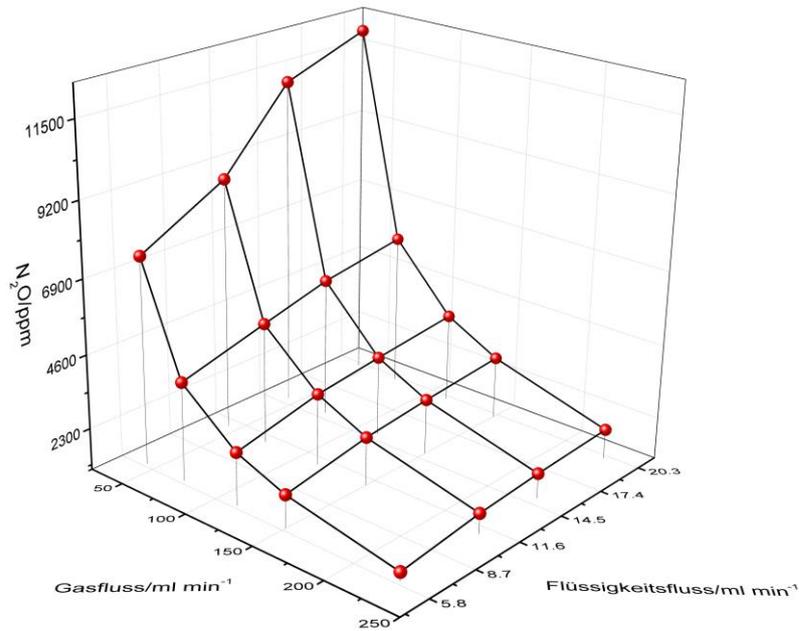


Abbildung 21: N_2O -Konzentration am Gasauslass des Extraktionsmoduls (Silikon-Schlauch $\text{WS}=0,2$ mm, Rohrlänge 250 mm) bei verschiedenen Gas- und Flüssigkeitsflüssen. Höhere N_2O -Konzentration in der Gasphase bei höherem Flüssigkeitsfluss. Abnahme der N_2O -Konzentration bei höherem Gasfluss.

Bei höherem Gasfluss nimmt die N_2O -Konzentration ab, da dieselbe Anzahl N_2O -Molekülen in einem größeren Gasvolumen verteilt wird. Es kommt zu einer Verdünnung. Die N_2O -Konzentration ist umgekehrt proportional zum Gasfluss, solange keine Sättigung des Trägergases eintritt. Bei den Testbedingungen ist die Sättigung nicht aufgetreten. Das Trägergas Luft wird als unendliches Reservoir angesehen. In Abbildung 22 ist die N_2O -Konzentration gegen den inversen Gasfluss aufgetragen, ein linearer Zusammenhang ist zu erkennen. Der Gasfluss hat keinen Einfluss auf die Extraktion, sondern wirkt nur verdünnend, ansonsten wäre eine Abweichung von der Geraden zu beobachten.

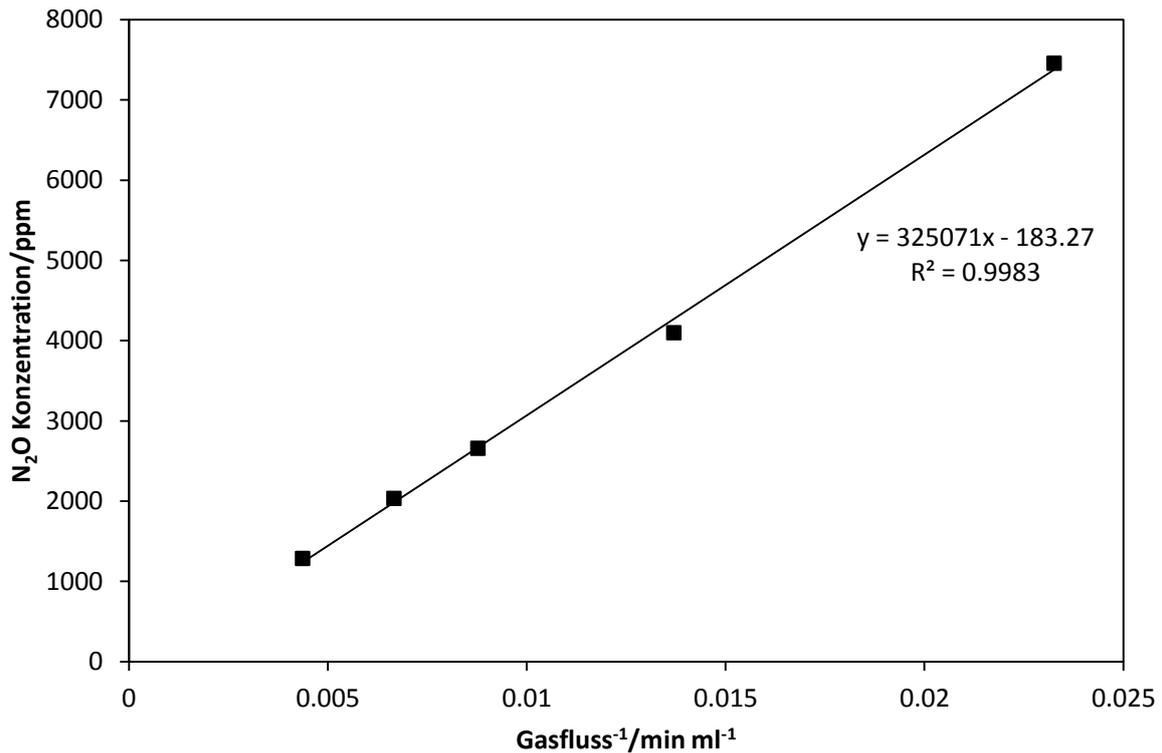


Abbildung 22: N₂O-Konzentration am Gasauslass des Extraktionsmoduls gegen den inversen Gasfluss (n = 5, m = 5).

Aus dem Verhältnis von Gas-Auslass-Konzentration zu Flüssigkeit-Einlass-Konzentration kann die Extraktionseffizienz bestimmt werden (siehe Abschnitt 3.5). In Abbildung 23 ist die gemessene Extraktionseffizienz in Abhängigkeit des Flüssigkeitsflusses aufgetragen. Zum Vergleich sind die aus Gleichung 3-8 berechneten, empirischen Werte aufgetragen (links) und zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Ein Vergleich der Messungen mit unterschiedlicher Membrandicke, 0,2 mm und 0,4 mm, zeigte keinen wesentlichen Unterschied (siehe Abbildung 23 links). Die Messdaten bestätigen, dass die Extraktionseffizienz durch die Diffusion der N₂O-Moleküle in der Flüssigkeit limitiert ist und nicht durch die Diffusion in der Membran. Eine Erhöhung der Extraktionseffizienz ist durch Ernie-drigen des Flüssigkeitsflusses möglich (vgl. Gleichung 3-8 und 3-9); die Verweil-dauer der Moleküle im Membranmodul wird erhöht. N₂O hat mehr Zeit zur Diffusi-on. Die Gasextraktion in Kombination mit Photoakustik soll als online-Messmethode eingesetzt werden. Eine sehr niedrige Flüssigkeitsflussrate, <6 mL min⁻¹, ist nicht praktikabel, da eine Änderung der N₂O-Konzentration in der Flüssigkeit erst nach langer Verzögerung eine Messsignaländerung hervorrufen würde.

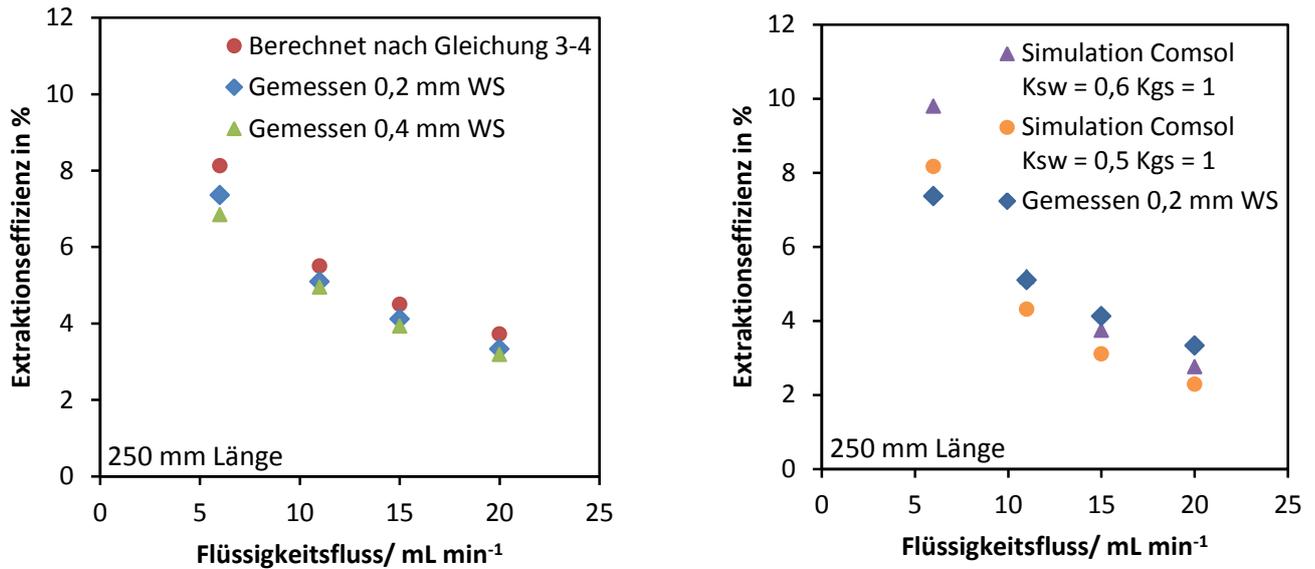


Abbildung 23: Extraktionseffizienz bei unterschiedlichem Flüssigkeitsfluss (Gasfluss = 229 mL min⁻¹). Gemessene Werte für die Silikonmembran mit 0,2 mm Wandstärke (blau), gemessene Werte mit 0,4 mm Wandstärke (grün, linke Seite) und berechnete Werte nach Gleichung 3-8 (rot, linke Seite). Mit Comsol simulierte Werte für K_{ws} = 0,5 und K_{gs} = 1 sind orange dargestellt (rechte Seite). Mit Comsol simulierte Werte für K_{ws} = 0,6 und K_{gs} = 1 sind lila (rechte Seite).

Die höchste Extraktionseffizienz für das Membranmodul mit 250 mm Länge wurde bei einer Flüssigkeitsflussrate von 6 mL min⁻¹ gemessen und betrug 7,6 % (siehe Abbildung 23). Eine Verlängerung des Membranmoduls würde die Extraktionseffizienz erhöhen, jedoch auch eine Verzögerung der Messsignaländerung bewirken. Abbildung 24 zeigt den Vergleich für die beiden getesteten Membranmodule von 250 mm und 500 mm Länge. Die Extraktionseffizienz ist bei doppelter Modullänge auch etwa doppelt so hoch (Faktor 2,2 ± 0,3). Die Ergebnisse bestätigen, dass für die Erhöhung der Extraktionseffizienz eine größere Membranoberfläche notwendig ist. Der Einsatz von Membranmodulen mit gebündelten Hohlfasern oder die Anwendung aufgewickelter Membranschläuche würde dafür geeignet sein (siehe Abschnitt 5.4.5).

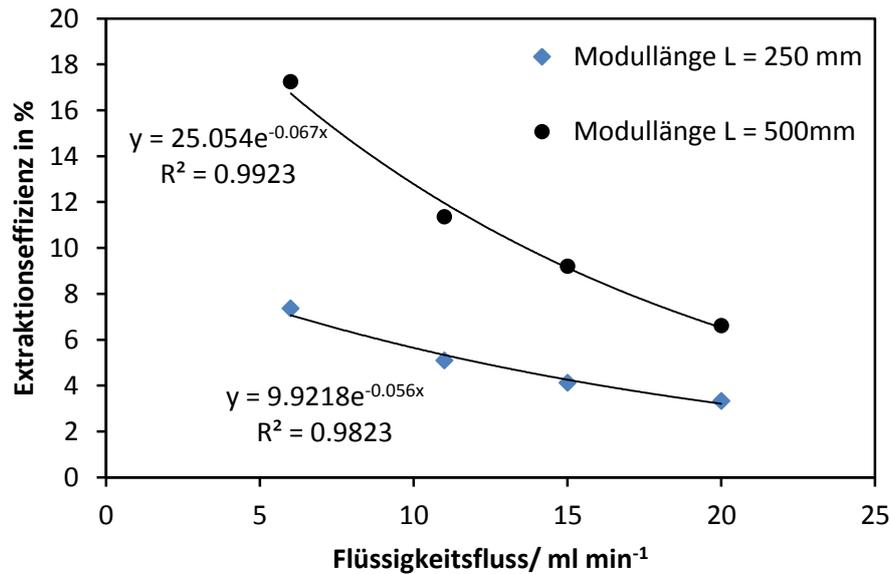


Abbildung 24: Extraktionseffizienz der beiden Membranmodule mit $L = 250$ mm und $L = 500$ mm bei unterschiedlichem Flüssigkeitsfluss ($n = 3$, $m = 4$).

5.4.3 Finite-Elemente-Simulation-Testsystem

Der Gastransfer aus Flüssigkeit kann mithilfe der Finite-Elemente-Simulationssoftware (Comsol Multiphysics 5.1, Deutschland) simuliert werden. Dazu wird die exakte Geometrie des Extraktionsmoduls in die Software eingegeben und die Gas- und Flüssigkeitsflüsse nach denselben Parametern wie im Experiment variiert. Für Gasfluss und Flüssigkeitsfluss wird eine laminare Strömung angenommen. Durch Berechnung der Reynolds-Zahl und Anwendung der entsprechenden Kriterien kann diese Annahme als korrekt angesehen werden. Die Diffusionskonstanten von N_2O in den drei Phasen Wasser, Silikon und Luft werden im Modell berücksichtigt. Da es keine Literaturwerte zu den Verteilungskoeffizienten K_{sw} und K_{gs} gibt, werden diese in der Simulation variiert. Die besten Ergebnisse werden für $K_{sw} = 0,6$ und $K_{sw} = 0,5$ bei $K_{gs} = 1$ erzielt (siehe Abbildung 23 rechts). Die Ergebnisse der Simulation bestätigen sowohl die Messung als auch die empirisch berechneten Daten.

Die Ergebnisse der empirisch berechneten Extraktionseffizienz (Gleichung 3-8) sind näher an den Messwerten als die errechneten Werte der Simulationssoftware. Dieses Ergebnis gilt nur für die oben beschriebene einfache Geometrie. Für komplexere Geometrien, beispielsweise Membranmodule mit hunderten parallelen Hohlfasern, bei denen Strömung und Temperatur inhomogen verteilt sind, sind mit der Simulationssoftware bessere Ergebnisse zu erwarten. Die Simulation erfordert jedoch sehr hohe Rechenzeiten.

5.4.4 Membranentgasung von Abwasser im Testsystem

Zur Überprüfung des Membranentgasungssystems wird eine Abwasserprobe aus einer Kläranlage verwendet. Ziel ist dabei, ein Vergleich der Extraktionseffizienz zwischen Abwasser und destilliertem Wasser. Das Abwasser stammt aus dem Nitrationsbecken einer zweistufigen Deammonifikation und besitzt eine hohe N_2O -Konzentration. Dies bestätigen Messungen mit der Ablufthaube (siehe Kapitel 5.9). Die N_2O -Konzentration in der Flüssigkeit wird mit GC-MS-Headspace-Analyse bestimmt (siehe Kapitel 4.2). Die gelöste Menge an N_2O beträgt $11,44 \pm 0,384 \text{ mmol L}^{-1}$ ($n = 3$), dies entspricht etwa 42 % der Sättigung. Die Probe wird wie bei den Versuchen mit destilliertem Wasser durch das Membransystem gepumpt und die N_2O -Konzentration in der Gasphase mit dem 2,9- μm -PA-Aufbau bestimmt. Die Extraktionsexperimente werden bei einem Flüssigkeitsfluss von 15 mL min^{-1} und einem Gasfluss von 150 mL min^{-1} durchgeführt. Es wird eine N_2O -Konzentration von $1150 \pm 0,65 \text{ ppmv}$ ($n = 3$) in der Gasphase bestimmt, dies entspricht einer Extraktionseffizienz von $4,03 \pm 0,26 \%$ ($n = 3$). Eine Zusammenfassung der berechneten sowie experimentell ermittelten Extraktionseffizienz findet sich in Tabelle 3. Der Wert für die Abwasserprobe liegt etwas unter dem Wert für destilliertes Wasser, da die ungefilterten organischen Bestandteile des Abwassers die Diffusion durch die Membran behindern können. Die gemessene Extraktionseffizienz liegt jedoch im Bereich der berechneten Werte. Ein Vergleich der Werte zeigt, dass die Finite-Elemente-Simulation mit $K_{\text{ws}} = 0,6$ am besten zu den gemessenen Werten passt. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Anwendung der Simulationssoftware sinnvoll ist, um eine Extraktion nicht nur unter Idealbedingungen, sondern auch unter Realbedingungen zu berechnen.

Tabelle 3: Berechnete und gemessene Extraktionseffizienz von Wasser und Abwasser für das 250 mm Membranextraktionsmodul bei 15 mL min^{-1} Flüssigkeitsfluss und 150 mL min^{-1} Gasfluss.

Methode	Gemessene/berechnete Extraktionseffizienz
Empirisch nach Gleichung 3-8	4,50%
Finite-Elemente-Simulation mit $K_{\text{ws}}=0,6$	3,75%
Finite-Elemente-Simulation mit $K_{\text{ws}}=0,5$	3,13%
Gemessener Wert für dest. Wasser	$4,27 \pm 0,21 \%$
Gemessener Wert für Abwasser	$4,03 \pm 0,26 \%$

5.4.5 Aufbau der Membransonde

Aus den Ergebnissen des Membran-Testsystems wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Membransonde für die Feldmessung entwickelt. Da es bei Versuchen mit Abwasserproben immer wieder zu Verstopfungen der Membran gekommen ist, wird bei diesem Aufbau ein Durchströmen der Membran mit Flüssigkeit vermieden. Stattdessen kommt das Abwasser bzw. die zu analysierende Flüssigkeit nur mit der Außenseite des Membranschlauchs in Berührung. Auf eine Peristaltikpumpe für den Flüssigkeitstransport kann zudem verzichtet werden. Die Membransonde besteht aus einem Aluminiumrohr (Länge = 400 mm, Außendurchmesser = 43 mm) mit Gewinde, dessen Dimension dem Durchmesser des Membranschlauchs angepasst ist. 6,8 m des Membranschlauchs sind auf das Aluminiumrohr gewickelt. An den Enden wird der Membranschlauch über Bohrungen in das Innere des Aluminiumrohrs geführt. Federn als Führung verhindern ein Abknicken des Membranschlauchs. Im Inneren des Aluminiumrohres sind die Enden des Membranschlauchs über Adapter mit PVC-Schläuchen verbunden. Zur Detektion von gelöstem N_2O wird das gesamte Modul in die zu entgasende Flüssigkeit getaucht. Anschließend wird Luft durch den Membranschlauch gepumpt (VDE0530, KNF Neuberger GmbH, Deutschland). Der Durchfluss wird über ein Rotameter kontrolliert und konstant gehalten. Für Versuche im Labor wurde Luft aus der Hausleitung mit einer Flussrate von 250 mL min^{-1} durch die Membransonde geleitet. Um die N_2O -Konzentration mit einer zweiten Methode zu überprüfen, wird eine elektrochemische N_2O -Sonde in die Flüssigkeit getaucht. Gelöstes N_2O aus der Flüssigkeit kann über die Membran in das Innere des Membranschlauchs diffundieren. Dort wird es durch den Gasstrom zum 2,9- μm -PA-Detektionssystem geleitet. Durch Bestimmung der N_2O -Konzentration in der Gasphase kann die gelöste N_2O -Konzentration bestimmt werden. Abbildung 25 zeigt ein Schema des Versuchsaufbaus. Die Ergebnisse der Versuche sind im folgenden Kapitel beschrieben.

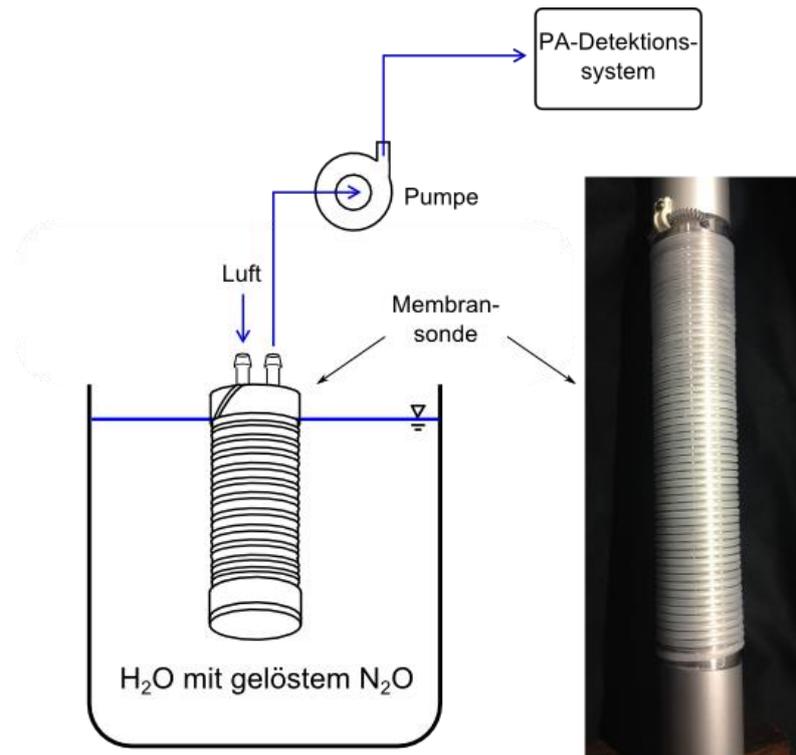


Abbildung 25: Schematischer Versuchsaufbau für den Test der Membransonde. Die Membransonde wird in Wasser mit gelöstem N_2O getaucht. Luft wird mit einer Pumpe durch die aufgewickelten Schläuche geleitet und an das PA-Detektionssystem weitergegeben.

5.4.6 Ergebnisse der Laborversuche mit Membransonde

Durch Zugabe von gasförmigen N_2O werden unterschiedliche N_2O -Konzentrationen in Lösung erzeugt und damit das System kalibriert. Abbildung 26 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen gelöstem N_2O und der N_2O -Konzentration in der Gasphase. Die Versuche im Labor zeigen ebenfalls eine hohe Übereinstimmung zwischen den Messergebnissen des elektrochemischen Sensors und der Membransonde. In Abbildung 27 ist das kalibrierte Signal der beiden Messsysteme gegen die Zeit aufgetragen. Das Signal der Membransonde ist nahezu identisch mit dem Signal des elektrochemischen Sensors. Die elektrochemische Sonde erreicht das Maximum ihres Arbeitsbereiches bei ca. 8 mg L^{-1} . Höhere N_2O -Konzentrationen können nicht bestimmt werden, da eine Sättigung eintritt. Die Membransonde hingegen ist auch für hohe N_2O -Konzentrationen geeignet und nur durch den Arbeitsbereich der Photoakustik begrenzt. Dieser umfasst beim $2,9\text{-}\mu\text{m}$ -PA-System vier Größenordnungen. Für eine bessere Darstellung wurde die zeitliche Differenz von einigen Sekunden zwischen den beiden Messsonden korrigiert. Grund für die Differenz ist das etwas verzögerte Ansprechverhalten der Membransonde aufgrund des ca. 7 m langen Schlauchs.

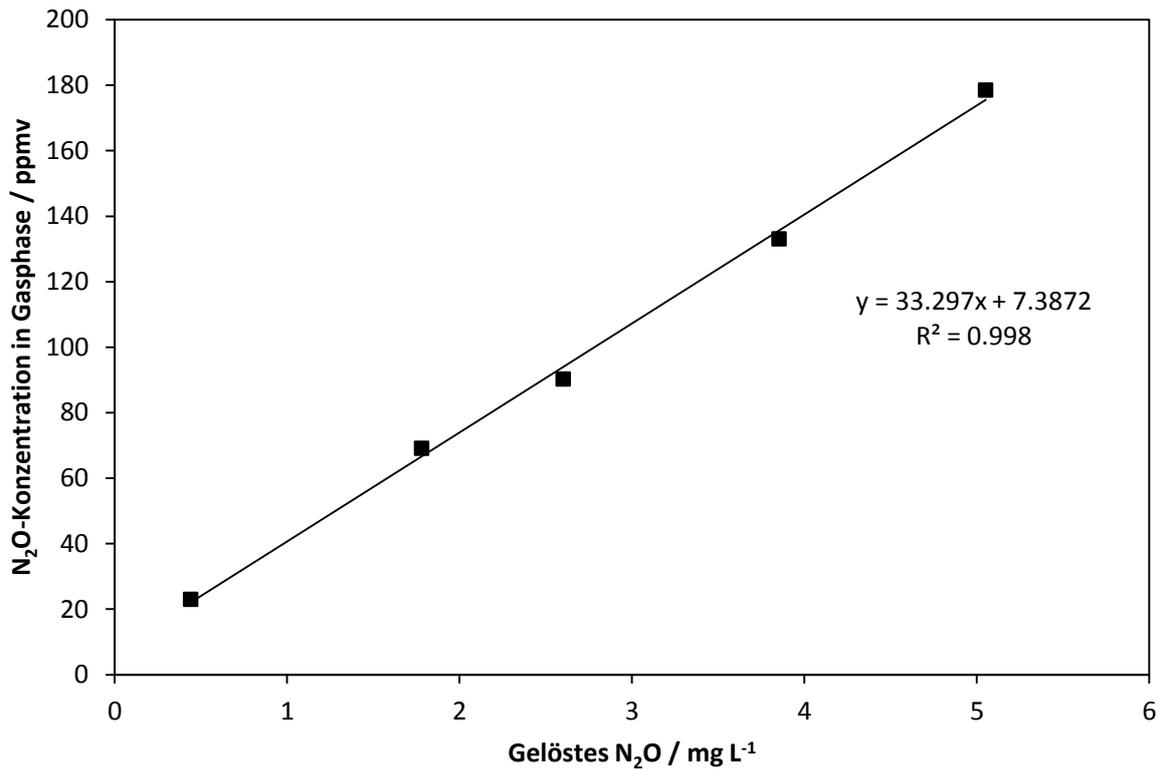


Abbildung 26: Kalibrierung der Membransonde ($m = 3$, $n = 5$).

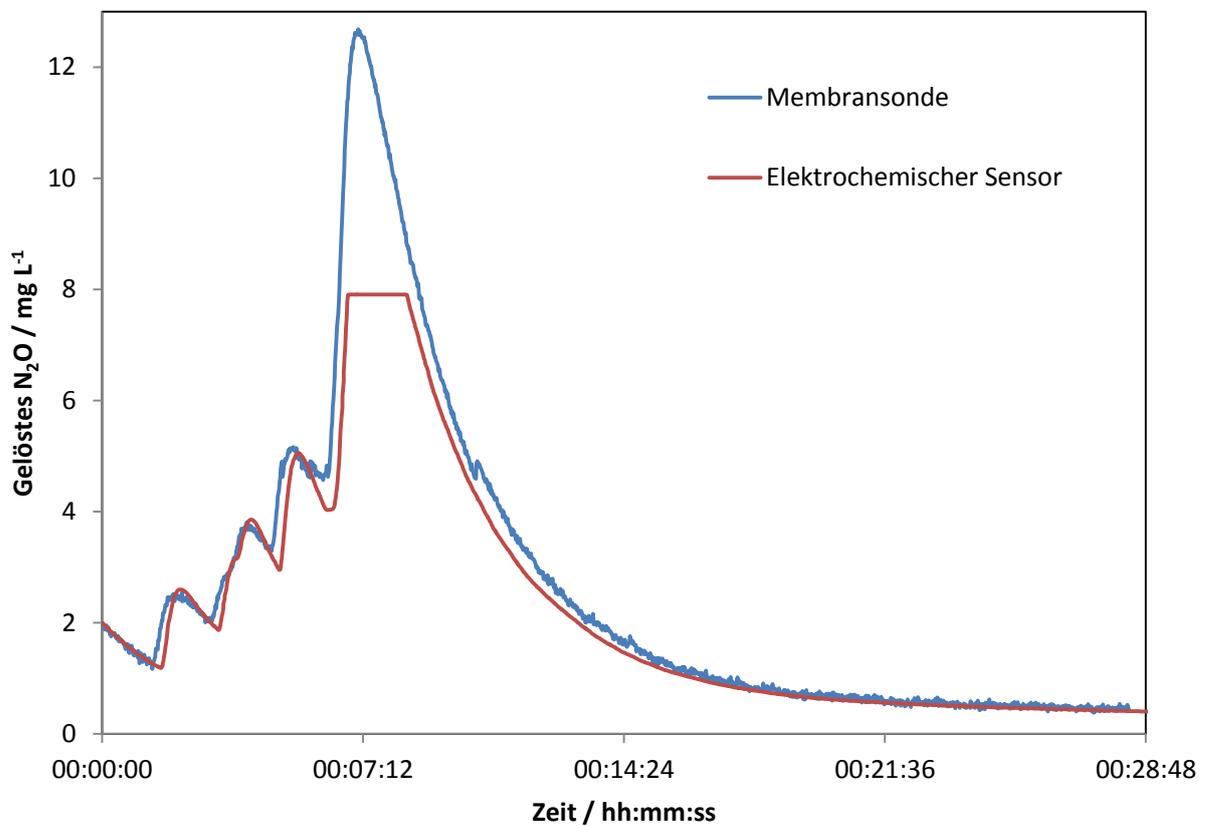


Abbildung 27: Vergleich der Membransonde mit dem elektrochemischen N_2O -Sensor bei schrittweiser Zugabe von N_2O in destilliertem Wasser.

Bei den Versuchen im Labor konnte eine Nachweisgrenze ($3 \cdot s_b$ -Kriterium) der gelösten N_2O -Konzentration von $0,11 \text{ mg L}^{-1}$ erreicht werden. Diese vielversprechenden Ergebnisse haben dazu geführt, die Membransonde in einer Feldmessung unter Realbedingungen zu testen. Kapitel 5.11 beschreibt diese Experimente.

5.5 Aerosolentgasung

Ein Aerosol kann über verschiedene Wege erzeugt werden; beispielsweise durch Vernebeln einer Flüssigkeit über einen Cross-Flow-Zerstäuber. Hier sind hohe Gasflüsse ($>1 \text{ L min}^{-1}$) nötig. Sie erschweren eine Kombination mit Photoakustik, da vom Auslass des Zerstäubers nur ein geringer Teil angesaugt werden muss, eine zusätzliche Pumpe ist nötig. Ein Herabsetzen der Empfindlichkeit durch den hohen Gasfluss ist unausweichlich. Für diese Anwendung ist eine andere Aerosolerzeugung notwendig: Ein Ultraschallzerstäuber kann Flüssigkeit ebenfalls vernebeln. Für die Versuche wurde ein Modul von Quick-Ohm verwendet (QUV-HEV FT25/16-A, Quick-Ohm Küpper & Co. GmbH, Wuppertal). Ultraschallwellen wirken von unten auf die Oberfläche der Flüssigkeit ein, die Schwingungsamplitude der Flüssigkeit wird größer (siehe Abbildung 28). Bei hochfrequentem Ultraschall lösen sich kleine Tropfen und werden weggeschleudert. Die Tröpfchengröße T ist abhängig von der Schallfrequenz f , für Wasser gilt: $T \approx 0,2 \cdot f^{2/3}$. Um Tröpfchengrößen zwischen $0,5 - 6 \text{ }\mu\text{m}$ zu erzeugen, wird eine Frequenz von $>1 \text{ MHz}$ benötigt, wie sie durch das eingesetzte piezoelektrische Element erreicht werden kann.

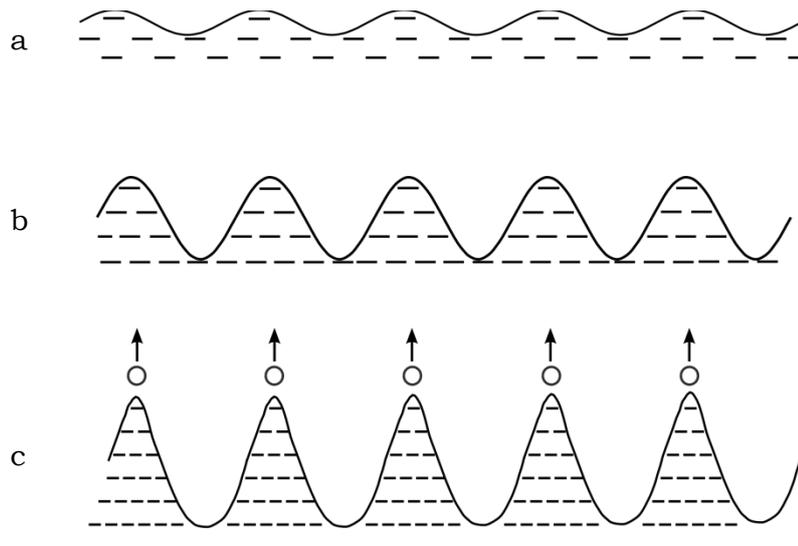


Abbildung 28: Bildung eines Aerosols durch Einwirkung von Schallwellen auf eine Flüssigkeitsoberfläche (Abbildung nach [142]). Es bilden sich größere Wellen (a \rightarrow b), Tropfen werden weggeschleudert (c).

Beim Betrieb muss eine Wassersäule von mind. 40 - 50 mm über dem Piezo-Schwinger stehen, daher wird ein zylinderförmiger Aufbau gewählt. Die Schwingung des Piezo-Elements bei 1,63 MHz führt zu erheblicher Wärmeentwicklung. Das Modul mit Piezo-Schwinger ist an der Unterseite mit einem O-Ring wasserdicht verschraubt. Kühlrippen und ein Ventilator sorgen für eine optimale Kühlung des Piezo-Schwingers. Über ein aufgestecktes Plexiglasrohr kann das Aerosol beobachtet werden. Am oberen Ende des Aufbaus schließt eine Kappe mit Gasanschlüssen das System ab. Der Gaseinlass führt durch ein 6-mm-Rohr bis wenige Zentimeter über die Flüssigkeitsoberfläche. Das Aerosol wird über die erzeugte Strömung im Inneren des Plexiglaszylinders hin zum oben liegenden Gasauslass bis zum 4,5- μm -QCL-PA-System befördert. Zwei weitere Anschlüsse an der Oberseite des Aufbaus ermöglichen eine Zugabe von Flüssigkeit oder Gasen zur Verdünnung. Um die Verneblung auch während des Durchflusses zu ermöglichen, wurden Flüssigkeitseinlass und -auslass an der Seite direkt über dem Piezo-Schwinger angebracht.



Abbildung 29: Technische Zeichnung (links) und Bild (rechts) des Aerosol-Entgasungssystem. Der Piezo-Schwinger ist am unteren Ende des zylinderförmigen Aufbaus angebracht. Ein Ventilator sorgt für die Kühlung des Piezo-Elements. PVC-Schläuche führen am oberen Ende Gas in den Zylinder und weiter zum PA-Detektionssystem. Ein Flüssigkeitsnebel ist im rechten Bild zu erkennen.

Das Aerosol-Entgasungssystem wurde mit Flüssigkeiten unterschiedlicher N_2O -Konzentrationen (siehe Kapitel 4.1), sowohl im kontinuierlichen Betrieb als auch im diskontinuierlichen Betrieb getestet. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird bis zum Erreichen eines markierten Pegelstandes von 50 mL mittels einer Peristaltikpumpe

(Ismatec MS-Reglo, Cole-Parmer GmbH, Deutschland) in das Entgasungssystem gepumpt. Das Entgasungssystem wird eingeschaltet und das PA-Signal aufgezeichnet. Sobald das PA-Signal den Ausgangswert erreicht hat, wird ein kontinuierlicher Flüssigkeitsdurchfluss von 15 mL min^{-1} eingestellt, dem ein konstantes PA-Signal folgt. Abbildung 30 zeigt den Verlauf einer Messung. Die sechs Peaks im unshattierten Bereich des Diagramms zeigen die Entgasung im Stop-flow-Betrieb, bei ausgeschalteter Pumpe. Die grau schattierten Signale wurden im Durchfluss aufgezeichnet, sie nähern sich exponentiell einem konstanten Wert an. Bei gleichbleibender N_2O -Konzentration und Flussrate ist dieses Verhalten zu erwarten, da sich ein Gleichgewicht zwischen neu eingebrachtem und entgastem N_2O einstellt. Für die Auswertung der Daten wurden die Signale der Stop-flow-Messung integriert. Bei den Messungen im Durchfluss wurde über die letzten zehn Messwerte des konstanten Signals gemittelt.

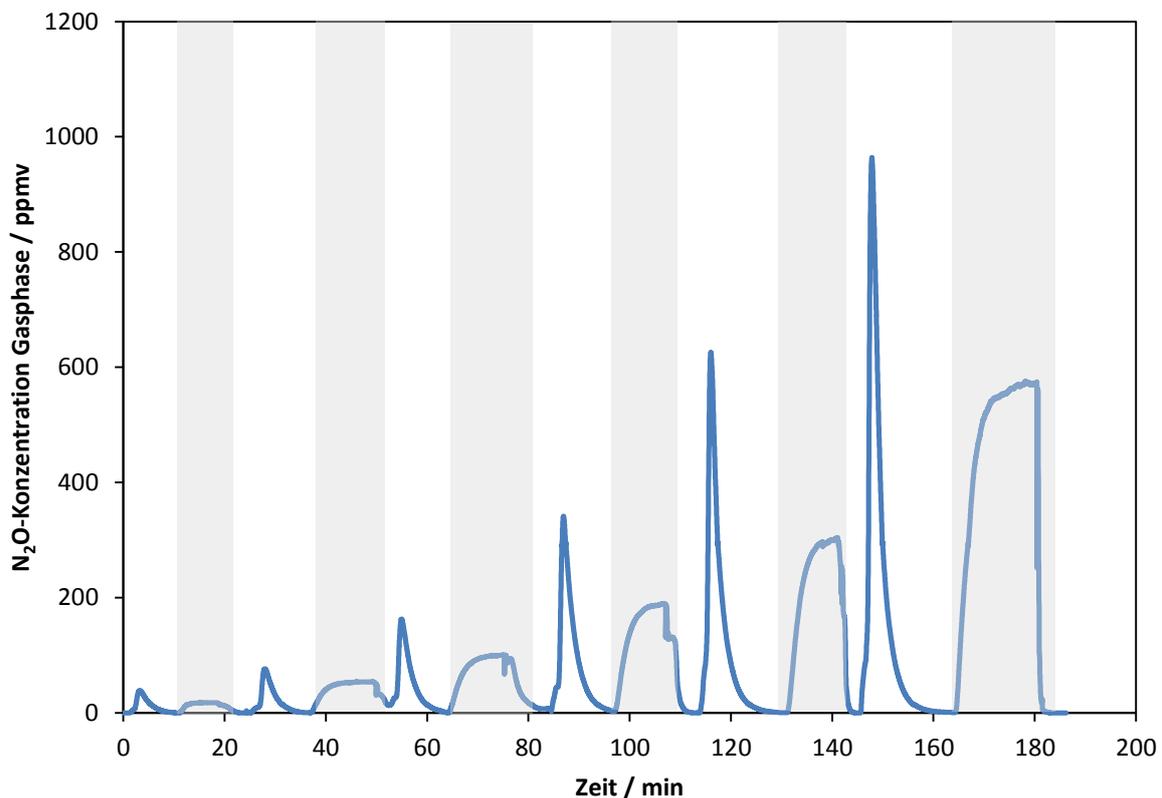


Abbildung 30: Entgasungsversuche mittels Aerosol-Entgasungsmodul bei unterschiedlichen N_2O -Konzentrationen in Lösung. Weiße Bereiche sind bei Stop-flow-Bedingungen aufgenommen, graue Bereiche zeigen Messungen im Durchfluss an.

Für beide Messmethoden wurden Kalibriergeraden erstellt. Diese sind in Abbildung 31 zu sehen. Die Ergebnisse stammen aus vier Messzyklen für die Stop-flow-Messung und drei Zyklen für die Messung im Durchfluss-Betrieb. Die Messungen

sind reproduzierbar, jedoch mit Standardabweichungen von teilweise mehr als 15 %, zu sehen an den Fehlerbalken in Abbildung 31. Aerosoltröpfchen könnten mit dem Gasfluss in die PA-Zelle gelangen und zu einer erhöhten Streuung des Laserlichts führen. Das an den Wänden reflektierte Licht führt zu einem höheren Signal/Rausch-Verhalten.

Bei Messungen im Durchfluss musste zwischen 3 und 16 Minuten auf einen konstanten Messwert gewartet werden, für die Anwendung als online-Messverfahren ist dies nachteilig.

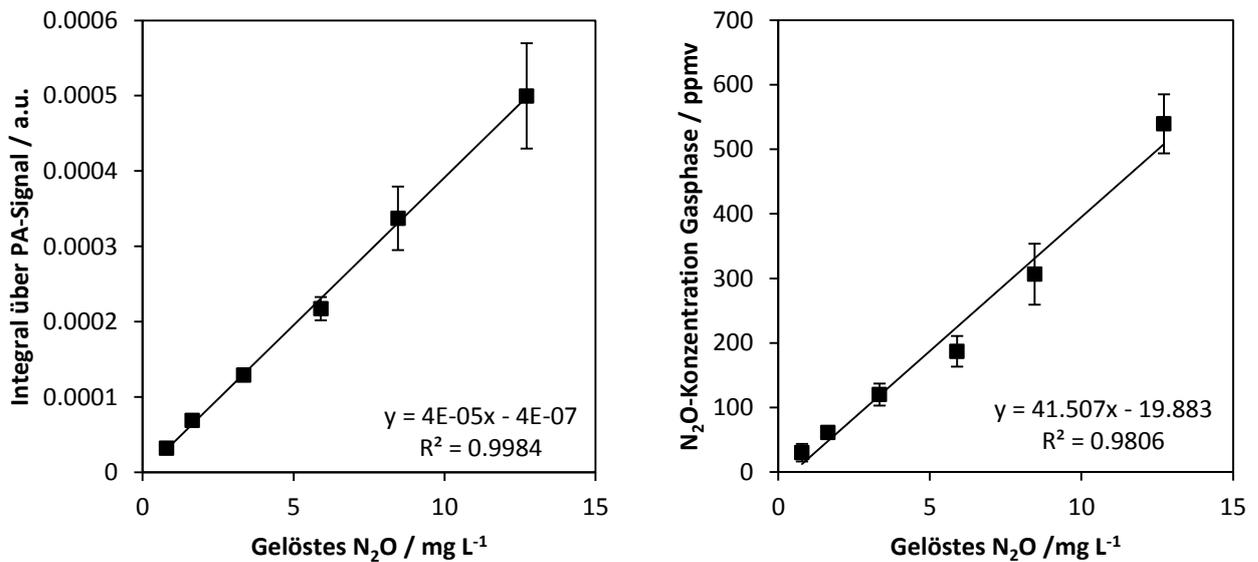


Abbildung 31: Kalibriergeraden des Aerosol-Entgasungsmoduls bei Stop-flow-Bedingungen (links, $m = 4$, $n = 6$) und bei Messung im Durchfluss (rechts, $m = 3$, $n = 6$).

5.5.1 Berechnung der Extraktionseffizienz im Durchfluss

Um die Leistung des Aerosol-Entgasungsmoduls zu quantifizieren, wurde die Extraktionseffizienz bestimmt. Anhand eines Beispiels wird die Berechnung für den Betrieb im Durchfluss gezeigt. Die Peristaltikpumpe garantiert einen kontinuierlichen Fluss in das Aerosol-Entgasungssystem. Die N_2O -Konzentration in der Gasphase wird durch das PA-System aufgezeichnet. Nach dem Einstellen eines konstanten N_2O -Wertes in der Gasphase, wird ein Mittelwert aus zehn Messwerten gebildet. In diesem Beispiel ergibt die Berechnung des Mittelwerts 27,71 ppmv. Dies entspricht $27,7 \cdot 10^{-6}$ L N_2O pro Liter Gas in der Zelle. In der PA-Zelle herrscht ein Volumenstrom von $Q_{gas} = 230\ mL\ min^{-1}$ vor. Damit fließen

$$\dot{V}_{N_2O_{gas}} = \frac{0,230\ L/min}{60} \cdot 27,71 \cdot 10^{-6} L = 106,2\ nL\ s^{-1}$$

N₂O durch die PA-Zelle. Um die Extraktionseffizienz zu berechnen, muss der gemessene Volumenstrom in der Gasphase mit dem nachgelieferten Volumenstrom in der Flüssigkeit verglichen werden. Die Löslichkeit von N₂O bei 25 °C beträgt 1,2 g L⁻¹. Bei einer 0,1 % (v/v)-Lösung von gesättigtem Wasser sind demnach

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,2 \text{ mg}}{44 \text{ g/mol}} = 2,73 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

N₂O in einem Liter Lösung enthalten. Über das ideale Gasgesetz lässt sich dieser Wert in ein Volumen umrechnen:

$$V_{\text{gelöst}} = \frac{24,22 \text{ L} \cdot 2,73 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = 668 \text{ } \mu\text{L}$$

Bei den Messungen im Labor herrschte eine Temperatur von 22 °C, das Gasvolumen wird angepasst. Die Entgasungsapparatur wird im Durchfluss mit einer Flussrate der wässrigen Phase von $Q_{fl} = 15 \text{ mL min}^{-1} = 0,25 \text{ mL s}^{-1}$ betrieben. Das bedeutet,

$$\dot{V}_{N_2O_{fl}} = \frac{668 \text{ } \mu\text{L} \cdot 0,25 \text{ mL/s}}{1000 \text{ mL}} = 167 \text{ nL s}^{-1}$$

N₂O werden nachgeliefert. Die Extraktionseffizienz ist der Quotient aus der gemessenen Menge N₂O im Gas und der nachgelieferten Menge N₂O in der Flüssigkeit:

$$E = \frac{\dot{V}_{N_2O_{gas}}}{\dot{V}_{N_2O_{fl}}} = \frac{106,2 \text{ nL/s}}{167 \text{ nL/s}} = 0,636 \hat{=} 63,6 \%$$

Der Mittelwert verschiedener Messungen liefert eine Extraktionseffizienz des Aerosol-Entgasungsmoduls im Durchfluss von $69,4 \pm 14,1 \%$ ($n = 17$). Dieser Wert ist der höchste im Durchfluss bestimmte Wert für die in dieser Arbeit beschriebenen Extraktionsverfahren.

5.6 Entgasung durch Stripping

Einleiten eines Gases in eine Flüssigkeit und das daraus resultierende Entgasen bereits gelöster Gase heißt Stripping (siehe Kapitel 3.6). Um dieses Verfahren bei gelöstem N₂O zu testen, wird eine Gaswaschflasche (Fassungsvermögen 1 L) mit Fritte (Porosität 0, Porengröße 160 - 250 μm) eingesetzt. Die Flasche wird um einen Flüssigkeitseinlass und -auslass erweitert, so kann die Entgasung auch im Durchfluss betrieben werden (siehe Abbildung 32). Der Flüssigkeitseinlass befindet sich

steigende Gasblasen in der Gaswaschflasche zu Druckstößen, die das PA-Signal beeinflussen. Tabelle 4 zeigt, dass die Standardabweichungen der Extraktionseffizienz sehr hoch sind. Die Extraktionseffizienz ist für niedrigere Flüssigkeitsvolumen höher, da es zu einem besseren Stoffaustausch in der Gaswaschflasche kommt.

Tabelle 4: Extraktionseffizienz der Entgasung durch Stripping bei verschiedenen Flüssigkeitsvolumen in der Gaswaschflasche (n = 12).

Flüssigkeitsvolumen [mL]	Extraktionseffizienz in %
100	108,6 ± 8,89
150	99,4 ± 14,1
300	38,8 ± 5,64
300 mL mit Durchfluss	27,1 ± 5,49

Abbildung 33 zeigt die Kalibriergerade des Messaufbaus unter Stop-flow-Bedingungen mit integrierten PA-Signalen (links) sowie die Kalibriergerade im Durchfluss mit Mittelwerten der konstanten Gasphasenkonzentration (rechts).

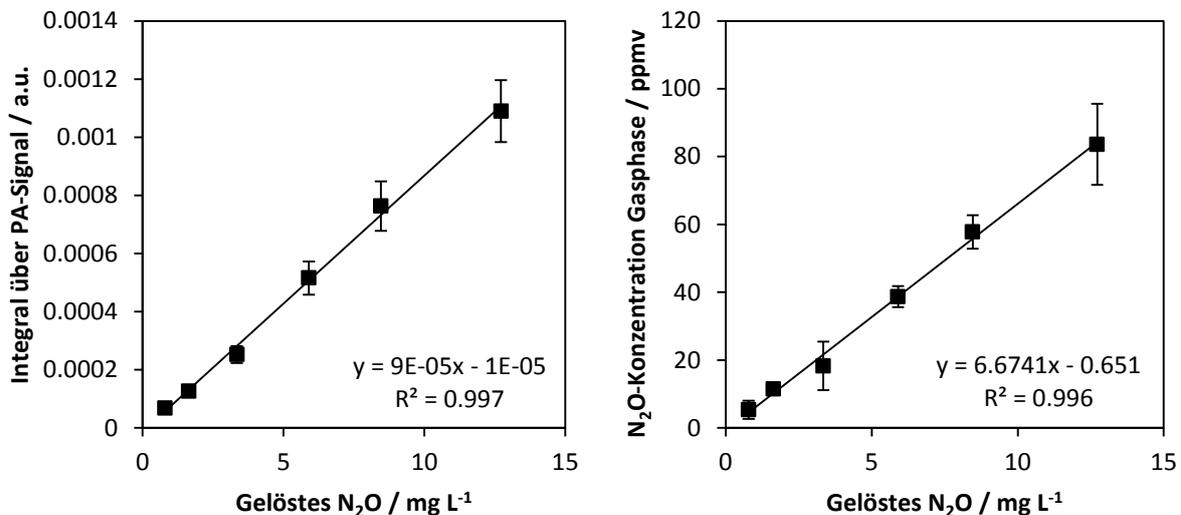


Abbildung 33: Kalibrierung des Stripping-Entgasungssystems unter Stop-flow-Bedingungen (links, n = 6, m = 4) und im Durchfluss (rechts, n = 6, m = 3).

5.6.1 Stripping-Versuche mit Klärwasser

Der Versuchsaufbau wurde unter Realbedingungen geprüft, in dem Klärwasser im Labor entgast wurde. Aufgrund der begrenzten Probenmenge konnte die Entgasung nur bei Stop-flow-Bedingungen untersucht werden. Die Herstellung der Proben erfolgte wie in Kapitel 4.1 beschrieben. Da im Abwasser der Kläranlage bereits gelöstes N₂O vorhanden ist, musste sichergestellt werden, dass das Wasser für die Ver-

suche entgast wird. Um N_2O -freies Klärwasser zu erhalten, wird das Abwasser vor Beginn der Versuche deshalb gekocht. Nach dem Abkühlen wird das unfiltrierte Klärwasser gemessen. Für destilliertes Wasser wurde die höchste Extraktionseffizienz bei 100 mL Flüssigkeitsvolumen im Entgasungsaufbau erzielt, dies wird auch für die Versuche mit Klärwasser übernommen. Abbildung 34 zeigt, auch für Abwasser ist ein linearer Trend zu erkennen. Die PA-Signale des Abwassers waren im Vergleich zu destilliertem Wasser höher. Bei Versuchen mit Abwasser kann es leicht zu Verunreinigungen kommen, da das Klärwasser eine sehr hohe Menge an gelöstem N_2O enthält. So kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich noch gelöstes N_2O in der Probe befindet.

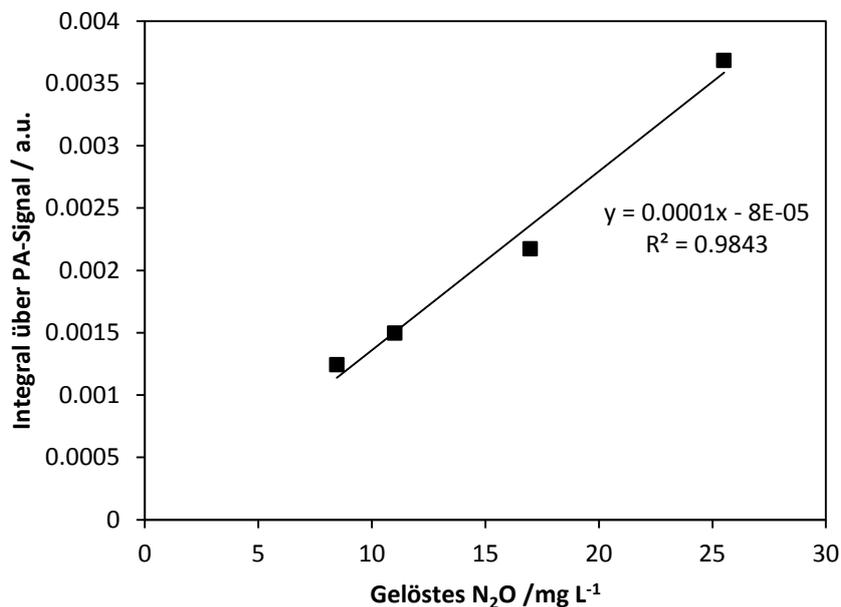


Abbildung 34: Integral über PA-Signal bei unterschiedlicher N_2O -Konzentration in Lösung. Entgasung von Abwasser durch Stripping im Stop-flow-Betrieb ($n = 4$, $m = 1$).

5.7 Entgasung durch Druckerniedrigung

Der Einsatz von Unterdruck über einer Flüssigkeit führt zu einem erniedrigten Partialdruck der zu untersuchenden Spezies, sodass diese entgast. Bei den meisten Verfahren, die durch Druckerniedrigung entgasen, wird die entgaste Flüssigkeit weiter verwendet, nicht jedoch das entgaste Gas. 2013 wurde ein Patent veröffentlicht, das ein Verfahren zur Entgasung von Flüssigkeiten beschreibt [143]. Dieses Verfahren wird für gelöste Gase eingesetzt, die eine störende Wirkung auf den folgenden Prozessschritt haben, beispielsweise als Entgaser bei der HPLC. Es kann jedoch auch zum Analysesystem umzufunktionalisiert werden. Hier wird ein erweiterter Aufbau vorgestellt, der dazu dient, gelöstes N_2O aus einer Flüssigkeitsprobe

zu entfernen und an das photoakustische Detektionssystem (4,5- μm -QCL-PA-System) automatisiert weiterzuleiten. Dabei kann sowohl Flüssigkeit als auch Gas mit demselben Aufbau gefördert werden, ohne dass eine weitere Pumpe benötigt wird. Herzstück der Entgasungsapparatur ist eine Spritzenpumpe mit einem 4-Wegeventil (siehe Abbildung 35 und Abbildung 36). Mithilfe eines Schrittmotors wird der Kolben der kommerziell erhältlichen 100-mL-Spritze bewegt. Beim Einbau wird der Plastikzylinder der Spritze am vorderen Ende abgeschnitten und an das 4-Wegeventil angebracht. An den vier Eingängen des Ventils sind über HPLC-Schraubverbindungen die folgenden Zu- bzw. Ableitungen angeschlossen:

1. Zuleitung der zu entgasenden Flüssigkeit
2. Gasbeutel mit Inertgas
3. Ableitung zum photoakustischen Detektionssystem
4. Ableitung der entgasten Flüssigkeit (Abfall)

Über vier Servomotoren können die Ventile unabhängig voneinander geöffnet bzw. geschlossen werden. Die gesamte Apparatur wird über einen Mikrocontroller (Arduino, arduino.cc, Italien) angesteuert, an dem ein Drehknopf zur Dateneingabe angeschlossen ist. Über den Drehknopf können Parameter wie Schrittmotor-Geschwindigkeit, aufzunehmendes Flüssigkeitsvolumen, Vakuum-Haltezeit usw. eingestellt werden.

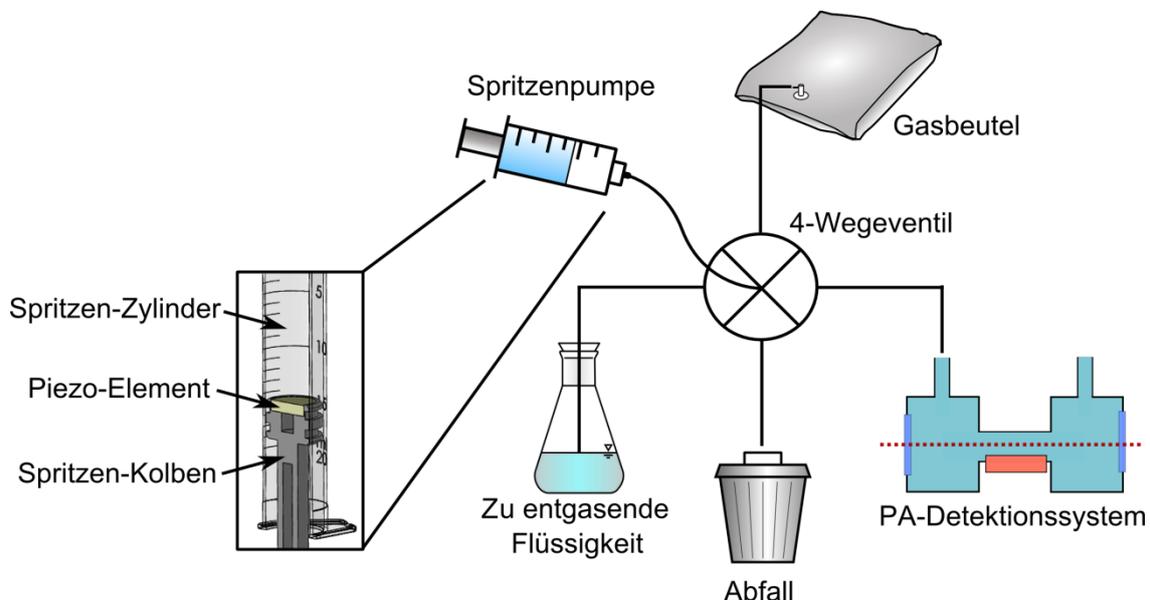


Abbildung 35: Schematische Darstellung des Aufbaus. Die Spritzenpumpe, mit Piezo-Element im Spritzenkolben, ist an ein 4-Wegeventil angeschlossen. Am Ventil angeschlossen sind die zu entgasende Flüssigkeit, ein Gasbeutel, das PA-Detektionssystem und ein Abfallbehälter.

Ein Display erleichtert die Bedienung und zeigt die gewählte Option an. Der Druck wird über einen Drucksensor (B58611K1500A12, Epcos AG, Germany) zum Mikrocontroller eingelesen und dient der Überwachung des Zylinderdrucks. Nach anfänglichen Versuchen wurde das System durch ein im Kolben integriertes Piezo-Element (QUS-25F-1660, Quick-Ohm Küpper & Co. GmbH, Deutschland) erweitert. Dieses dient der Erzeugung von Ultraschallwellen, die die Entgasung unterstützen (siehe Abbildung 35). Dabei erfüllt das Piezo-Element zwei Funktionen. Zum einen entsteht auch hier, wie beim Aerosolentgasungssystem im Spritzenkolben, ein Aerosol. Durch die kleine Tröpfchengröße wird die Oberfläche erhöht, es kommt zur Entgasung. Des Weiteren entsteht durch die Ultraschallwellen eine Kavitation, durch die Gasblasen in der Flüssigkeit zerplatzen und an die Oberfläche steigen.

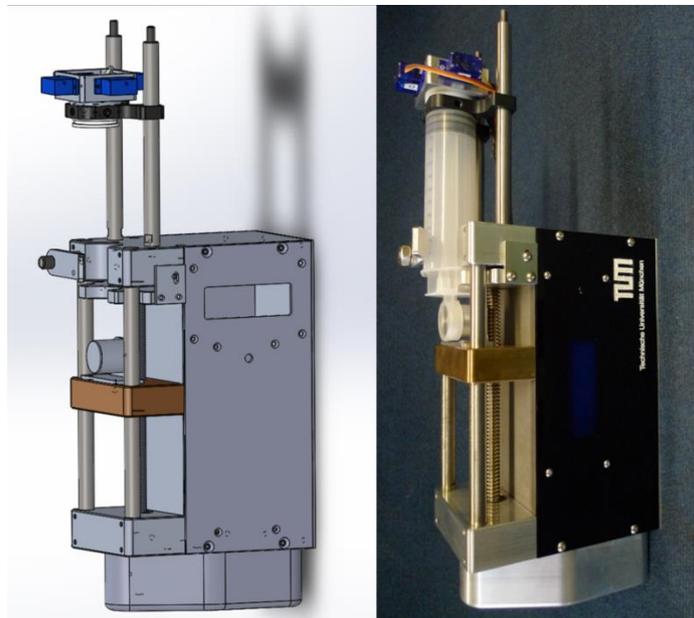


Abbildung 36: Technische Zeichnung (links) und Bild der Unterdruck-Entgasungseinheit. Der Kolben einer 100 mL Spritze kann über den bronzefarbenen Wagen vor und zurück bewegt werden. Ein 4-Wegeventil am oberen Ende ermöglicht den Anschluss von Zuleitungen und Ableitungen für Flüssigkeit bzw. Gas. Über ein Display an der vorderen Seite können Parameter eingestellt werden.

Das Funktionsprinzip der Unterdruck-Entgasungseinheit (siehe Abbildung 37):

Das Entgasen erfolgt in Zyklen, die ohne Unterbrechung wiederholt werden. Ein Zyklus besteht aus sechs Teilschritten, die im Folgenden beschrieben werden:

1. Das Ventil der Zuleitung wird geöffnet. Die Rückwärtsbewegung des Kolbens saugt Flüssigkeit aus der Zuleitung an. Alle anderen Ventile bleiben geschlossen. Standardmäßig werden 33 mL an Flüssigkeit angesaugt.
2. Alle Ventile werden geschlossen. Das Innere des Kolbens ist nun gasdicht. Die Hubbewegung des Kolbens wird in dieselbe Richtung (rückwärts) fortge-

- setzt, ein Unterdruck im Zylinder entsteht. Der Kolben wird bis zum Erreichen des Endschalters bewegt, für einen maximalen Unterdruck im Zylinder.
- Der Unterdruck wird für 60 Sekunden gehalten. Währenddessen kann das Ultraschallmodul eingeschaltet werden. Anschließend wird der Kolben wieder vorwärts bewegt, bis ein Druck von 1 atm erreicht wird. Über den Drucksensor wird die Endposition des Kolbens bestimmt.
 - Das Ventil zum Inertgaseingang wird geöffnet. Der Kolben wird wieder rückwärts bewegt, um Inertgas aus einem Reservoir, z. B. einem Gasbeutel anzu-saugen. Damit wird das entgaste N_2O verdünnt. Standardmäßig werden 27 mL Inertgas angesaugt. Am Ende des Ansaugvorgangs wird das Ventil wieder geschlossen.
 - Das Ventil zum photoakustischen Detektionssystem wird geöffnet. Durch eine Vorwärtsbewegung des Kolbens wird Gas in die photoakustische Messzelle befördert. Bei Standardeinstellungen werden 25 mL Gas an die Messzelle weitergeleitet. Um Flüssigkeit im PA-System zu vermeiden, wird ein kleiner Teil des vorhandenen Gases im Zylinder gehalten. Anschließend wird das Ventil wieder geschlossen.
 - Das Ablassventil wird geöffnet. Die entgaste Flüssigkeit und das noch in der Zelle verbliebene Gasvolumen werden verworfen.

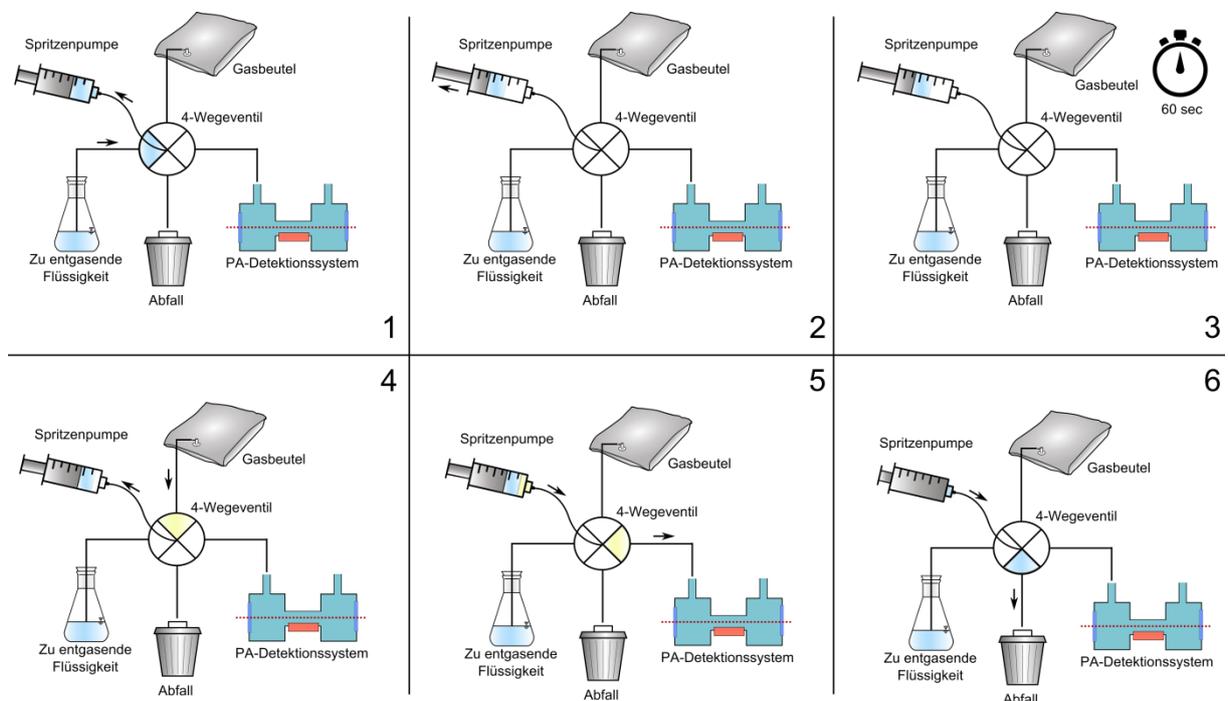


Abbildung 37: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der Unterdruck-Entgasungseinheit.

Nach Ende des Zyklus wird der Zylinder gespült, um Luft oder bereits entgastes Wasser zu entfernen. Dafür werden wenige Milliliter der zu entgasenden Flüssigkeit angesaugt und verworfen. Der komplette Zyklus ist als Programm auf dem Mikrocontroller gespeichert. Der Mikrocontroller übernimmt vollständig die Kontrolle über Schrittmotor und Ventile. Mit einem Endschalter wird der maximale Fahrweg des Kolbens bestimmt. Es ist auch möglich, einen konstanten Druck im Zylinder zu halten. Dazu wird die Position des Kolbens langsam nachgeregelt, um die Druckerhöhung durch Entgastes auszugleichen. Die Geschwindigkeit kann optional auch manuell angepasst werden. Diese Modi sind vor allem beim Einrichten des Systems von Vorteil, um die optimalen Entgasungsparameter zu finden.

Das optimale Probenvolumen wurde durch Variieren der Ansaugmenge der zu entgasenden Flüssigkeit bestimmt. Bei zu viel Flüssigkeit reicht der Unterdruck für eine optimale Entgasung nicht aus. Eine zu geringe Menge an Flüssigkeit und somit eine geringe Menge an entgastem N_2O , führt zu niedrigen Signalen. Abbildung 38, rechts zeigt die Ergebnisse dieser Versuche. Das beste Resultat wurde in einem Bereich von 25 - 33 mL erzielt. Variation der Haltezeit (aus Punkt 3 des Zyklus) führt ebenfalls zu unterschiedlichen Resultaten. Idealerweise sollte die Zykluszeit kurz sein, dabei jedoch eine hohe Entgasungseffizienz beibehalten werden. Abbildung 38 links zeigt, dass eine Haltezeit von 60 Sekunden einen guten Kompromiss zwischen gutem Ansprechverhalten und effektiver Entgasung darstellt.

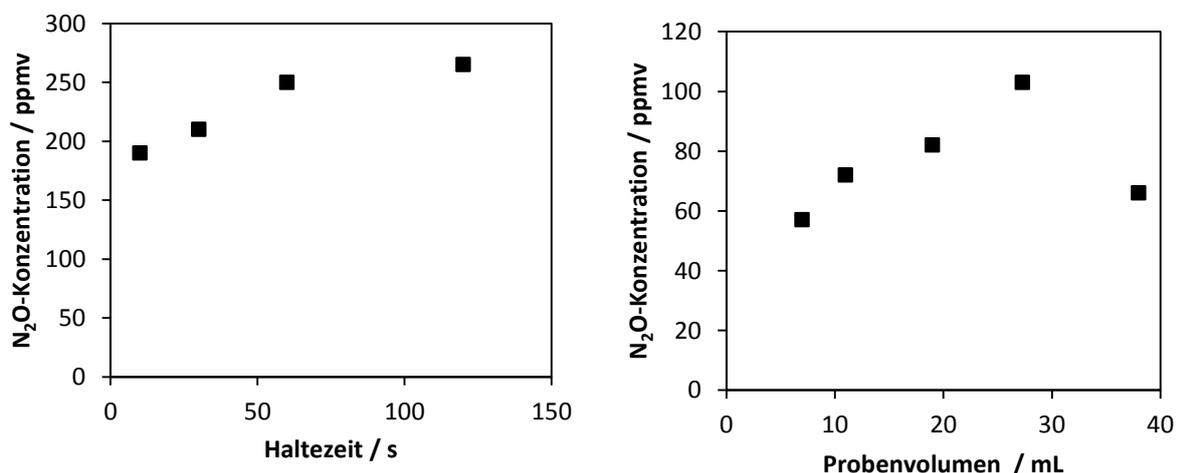


Abbildung 38: Gemessene N_2O -Konzentration nach Entgasung durch Druckerniedrigung bei unterschiedlicher Haltezeit des Unterdrucks (links) und bei unterschiedlichem Probenvolumen in der Entgasungseinheit (rechts).

Ein vollständig automatisierter Betrieb der Entgasungseinheit ist möglich. Die Schritte 1 - 6 erfolgen in einer sich wiederholenden Schleife. Ein Zyklus hat eine

Dauer von ca. drei Minuten. Abbildung 39 zeigt das Signal im Zeitverlauf: Drei Zyklen sind nötig bis sich ein konstantes Messsignal einstellt.

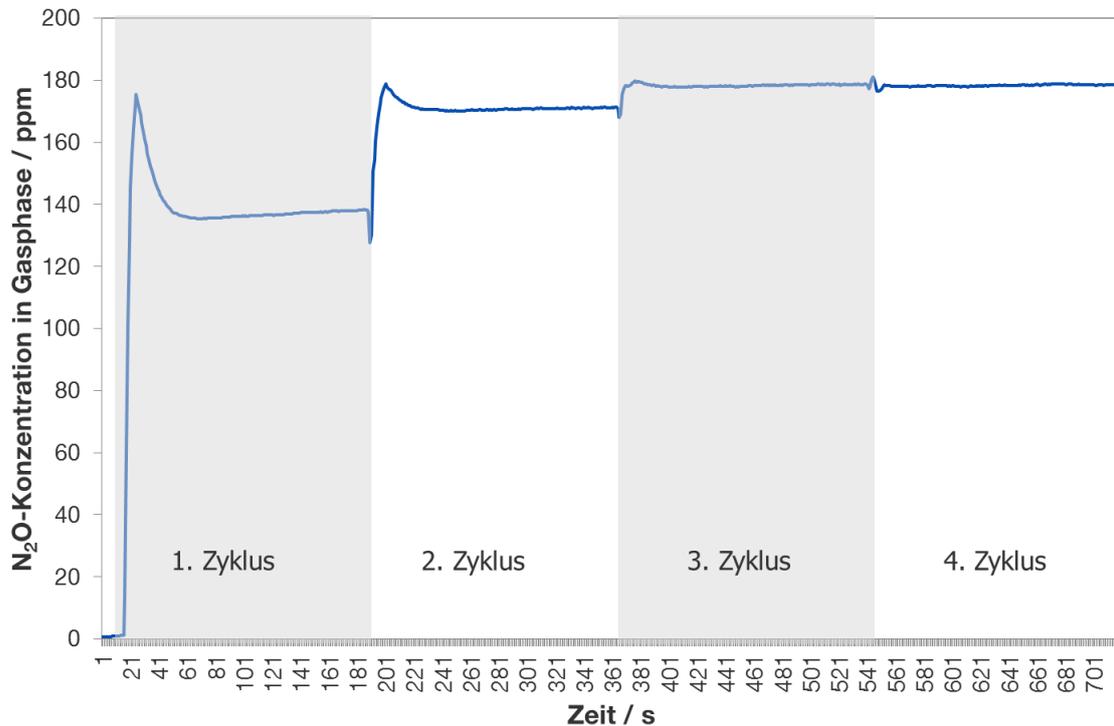


Abbildung 39: N₂O-Konzentration im Zeitverlauf. Entgasungs-Zyklen (grau/weiß) bis Einstellen einer konstanten N₂O-Konzentration.

Zuleitungen und Ableitung zum PA-System sollten möglichst kurz sein, um das Totvolumen in den Schläuchen zu minimieren. Bei der Anwendung in Kläranalgen kann es zu Problemen führen, da die Messapparatur nicht direkt an der Wasseroberfläche angebracht werden kann, sondern längere Zuleitungen nötig sind.

Für einen praktischen Einsatz des Systems ist eine Kalibrierung notwendig. Die Herstellung der unterschiedlichen N₂O-Konzentrationen in Lösung erfolgte wie in Abschnitt 4.1 beschrieben. Die Parameter für die Entgasung sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Parameter zur Kalibrierung mittels Spritzenpumpe

Probenvolumen	23 mL
Verdünnungsvolumen N ₂	27 mL
Haltezeit	60 s
Piezo-Modul	AUS

Abbildung 40 zeigt die Kalibriergerade. Die Linearität ist über einen hohen Konzentrationsbereich gegeben.

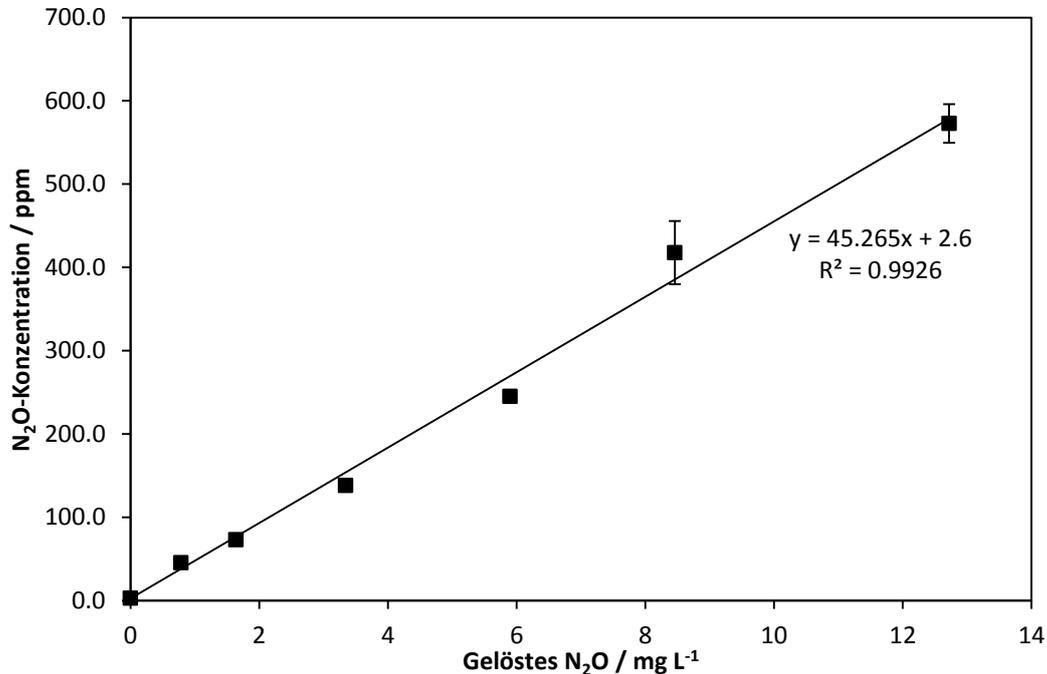


Abbildung 40: Kalibrierung des Entgasungssystems durch Druckerniedrigung mit Parametern nach Tabelle 5 (n = 3, m = 7).

Durch den Einbau des Piezo-Elements und Optimierung der Parameter, wie Probenvolumen und Haltezeit konnte die Empfindlichkeit signifikant erhöht werden (vgl. Abbildung 40 und Abbildung 41). Die Kalibrierung in Abbildung 41 verdeutlicht dies. Der maximale Messbereich unter den optimierten Bedingungen (siehe Tabelle 6) erstreckt sich allerdings nur bis zu ca. 3.5 mg L⁻¹ N₂O in Lösung, da bei einer Gasphasenkonzentration von 3000 ppmv die Sättigung des PA-Systems erreicht wird. Zum Nachweis höherer N₂O-Konzentrationen kann mit N₂ verdünnt oder weniger Probenvolumen angesaugt werden.

Tabelle 6: Parameter zur Kalibrierung mit Piezoelement

Probenvolumen	33 mL
Verdünnungsvolumen N ₂	27 mL
Haltezeit	60 s
Piezo-Modul	EIN

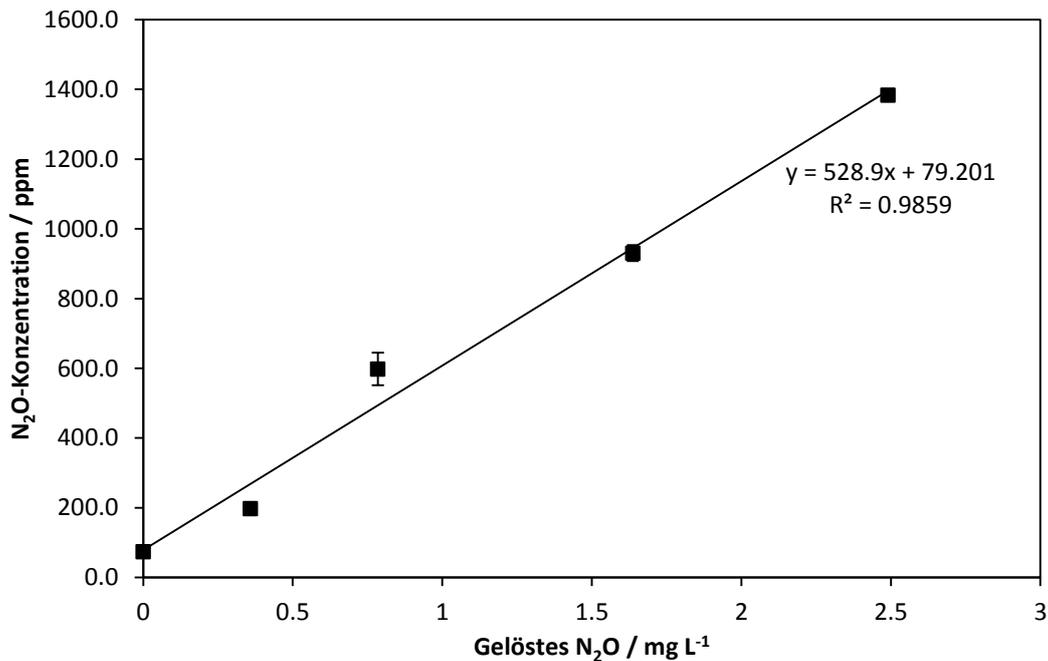


Abbildung 41: Kalibrierung des Entgasungssystems durch Druckerniedrigung mit Parametern nach Tabelle 6 (n = 5, m = 5).

Aus der Kalibrierungen wird die Extraktionseffizienz bestimmt. Wird nur der Druck für 60 Sekunden erniedrigt und kein Piezo-Element eingesetzt, beträgt die Extraktionseffizienz $9,95 \pm 1,33 \%$ (n = 6). Der Entgasungsprozess mit Piezo-Element ist mit einer Extraktionseffizienz von $89,89 \pm 13,73 \%$ (n = 4) nahezu um Faktor 10 höher.

Das Entgasungssystem wurde an Proben einer städtischen Kläranlage getestet. Das Abwasser wurde durch Kochen entgast und aufgeteilt. Der eine Teil des Klärwassers wurde mit N₂O gesättigt und anschließend mit dem entgasten Klärwasser vermischt. Dies führte zu Proben mit unterschiedlicher N₂O-Konzentration. Um eine hohe Empfindlichkeit zu erhalten, wurde das Piezo-Element eingeschaltet. Die Parameter sind identisch zu dem Versuch mit destilliertem Wasser (siehe Tabelle 6). In Abbildung 42 ist zu sehen, dass die Empfindlichkeit vergleichbar ist zu den Messungen mit destilliertem Wasser (vgl. Abbildung 41 und Abbildung 42). Die etwas höheren Werte für die Messungen mit Abwasser kommen möglicherweise durch die Adsorption von N₂O an Feststoffen im Wasser zustande. Eine genaue Untersuchung dazu konnte jedoch nicht durchgeführt werden.

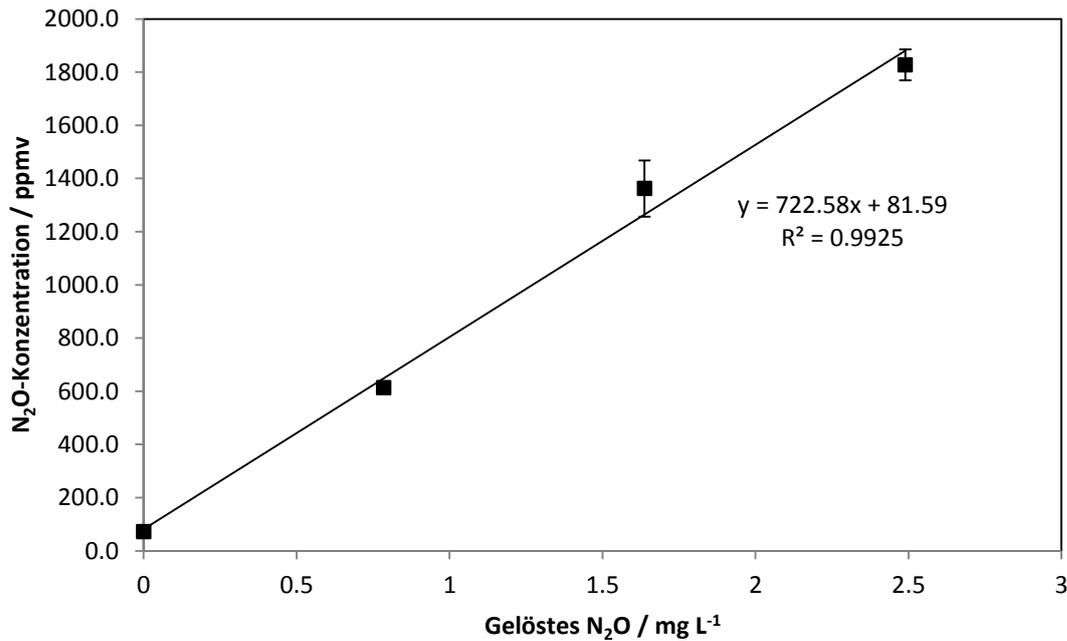


Abbildung 42: Kalibrierung des Entgasungssystems durch Druckerniedrigung mit Abwasser (Parameter nach Tabelle 6, $m = 4$, $n = 4$).

5.8 Zusammenfassung Entgasungsergebnisse

Die Extraktionseffizienz für alle in dieser Arbeit untersuchten Entgasungsmethoden ist in Tabelle 7 aufgeführt. Für Stripping und Aerosolerzeugung kann die Extraktionseffizienz im Stop-flow-Betrieb sowie die Extraktionseffizienz im Durchfluss direkt verglichen werden. Die Extraktionseffizienz ist bei gestopptem Flüssigkeitsfluss höher als bei kontinuierlicher Extraktion des N₂O im Durchfluss. Für eine Anwendung in der Analytischen Chemie ist beides geeignet. Für zeitunkritische Anwendungen, beispielsweise der monatlichen Überprüfung eines Grenzwertes, kann die Extraktion in diskreten Zeitabständen erfolgen. Zum Erforschen der Entstehungsmechanismen von N₂O, beispielsweise in einer Kläranlage, ist eine online Messung notwendig, da sich die Bedingungen zeitlich schnell ändern können. Für diese Anwendungen kommen die drei Methoden Stripping, Aerosolentgasung und die Membran in Frage. Während bei der Aerosolentgasung die höchste Extraktionseffizienz im Durchfluss gemessen wurde, sind die hohen Standardabweichungen nachteilig. Auch die Entgasung durch Stripping zeigt hohe Standardabweichungen. Vielversprechend ist der Einsatz der Membransonde zur online-Messung von gelöstem N₂O. Die Extraktionseffizienz erscheint niedrig, jedoch wurde für die Ergebnisse nur eine sehr kurze Membran mit geringer Oberfläche gewählt. Durch Vergrößern der Oberfläche kann die Extraktionseffizienz deutlich erhöht, und damit einhergehend

die Nachweisgrenze des gelösten N_2O erniedrigt werden. Ein weiterer Vorteil ist der geringe experimentelle Aufwand und die gute Stabilität des Membransystems. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse von Membransonde und elektrochemischer Sonde bewährt das System. Für eine Feldmessung in der Kläranlage ist die Membransonde das zuverlässigste System. Kapitel 5.11 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen.

Tabelle 7: Bestimmte Extraktionseffizienz für die untersuchten Entgasungsmethoden.

Entgasungsmethode	Extraktionseffizienz	Extraktionseffizienz
	Stop-flow	im Durchfluss
Stripping	99,4 ± 14,1 %	27,1 ± 5,5 %
Aerosol	87,1 ± 11,4 %	69,4 ± 14,1 %
Membran	-	4,27 ± 0,21 %
Druckerniedrigung	10,0 ± 1,3 %	-
Druckerniedrigung + Ultraschall	89,9 ± 13,7 %	-

5.9 Feldmessung Kläranlage I

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen der N_2O -Emission an einer städtischen Kläranlage vorgenommen (auf Wunsch des Betreibers soll der Standort der Kläranlage hier nicht erwähnt werden). Ziel war, das PA-System unter Realbedingungen zu testen und die Messmethodik zu überprüfen. Zusammen mit den Projektpartnern vom Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft wurde eine Kläranlage mit zweistufiger Deammonifikation (PN/A-Verfahren) ausgewählt. Der Unterschied zum traditionellen N/DN-Verfahren ist in Kapitel 3.2 beschrieben. Da beim Anamox-Verfahren eine höhere N_2O -Emission als beim traditionellen Verfahren zu erwarten ist, ist eine Messung und Überwachung der N_2O -Emission bei dieser Prozessführung besonders wichtig. Ein Vergleich der gelösten N_2O -Konzentration mit der N_2O -Konzentration in der Gasphase soll stattfinden. Die Messungen erfolgten im Zeitraum vom 29.02.2016 - 04.03.2016. Prozessführung in der Kläranlage sowie die Messmethodik werden im Folgenden beschrieben.

5.9.1 Prozessführung Kläranlage

Die gewählte Kläranlage ist für 260.000 Populationsäquivalente ausgelegt. Bei Trockenheit beträgt die Zulaufmenge 40 Mio. Liter pro Tag. Dieser Wert erhöht sich bei

Regen auf 120 Mio. Liter. Die durchschnittliche Ammoniumstickstoff-Konzentration ($\text{NH}_4\text{-N}$) im Zulauf betrug während fünf Messtagen $1836 \pm 47 \text{ mg/L}$ ($n = 5$). Um die Stickstoffentfernung im Hauptstrom zu entlasten, wird ein Teil des Prozesswassers über eine zweistufige Deammonifikation von Ammonium befreit. Die zweistufige Deammonifikation findet in zwei Klärbecken mit einem Fassungsvermögen von jeweils ca. 370 m^3 statt. In das erste Becken, dem sogenannten Nitritationsbecken, werden zwischen $5,9$ bis $8,0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ Prozesswasser geleitet. Der Überlauf des Beckens ist mit dem zweiten Becken, dem Anammox-Becken verbunden. Aus dem Anammox-Becken werden zwischen 6 Uhr und 16 Uhr durchschnittlich $5,4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ zurück in das Nitritationsbecken gepumpt. Beide Becken sind mit einer Glasfaserhaube abgedeckt. Die Temperatur des Abwassers wird bei $33,5 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Das Nitritationsbecken wird stündlich für 45 Minuten belüftet. Die Belüftung erfolgt über Membranbelüfterplatten, die im Reaktor gleichmäßig angeordnet sind. Die eintretende Luftmenge beträgt $26,5 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$; dies entspricht 90 % der maximalen Pumpleistung. Das Anammox-Becken wird zweimal täglich fünf Minuten belüftet, um Ablagerungen und Verstopfungen an der Belüftermembran zu vermeiden. Dabei werden $11,8 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ Luft, entsprechend 40 % der maximalen Pumpleistung, in den Reaktor gepumpt. Das Rührwerk beider Reaktoren ist über den gesamten Zeitraum eingeschaltet; es erzeugt im Reaktor eine kreisförmige Strömung im Uhrzeigersinn. Abbildung 43 zeigt die beiden Becken mit Belüfterplatten. Bei den Punkten 1-6 wurden Proben entnommen. Tabelle 8 fasst die täglichen Werte der Ammoniumstickstoff-Konzentration im Zulauf, Stickstoff-Fracht sowie NH_4^+ -Abbauleistung zusammen. Die durchschnittliche Stickstoff-Abbauleistung betrug während des Messzeitraumes $91 \pm 2 \%$ ($n = 5$). Die Daten wurden von der Kläranlage zur Verfügung gestellt.

Tabelle 8: Messwerte der Kläranlage zur Abbauleistung im Zeitraum der Feldmessung.

Datum	NH ₄ -N _{Zulauf} [mg/L]	Tagesfracht [kg N/d]	N _{total, Ablauf} [mg/L]	Degradation
29.02.2016	1900	268	136	93%
01.03.2016	1850	340	133	93%
02.03.2016	1790	324	157	91%
03.03.2016	1850	330	192	90%
04.03.2016	1790	345	201	89%
Mittelwerte	1836 ± 47	321 ± 31	164 ± 31	91 ± 2%

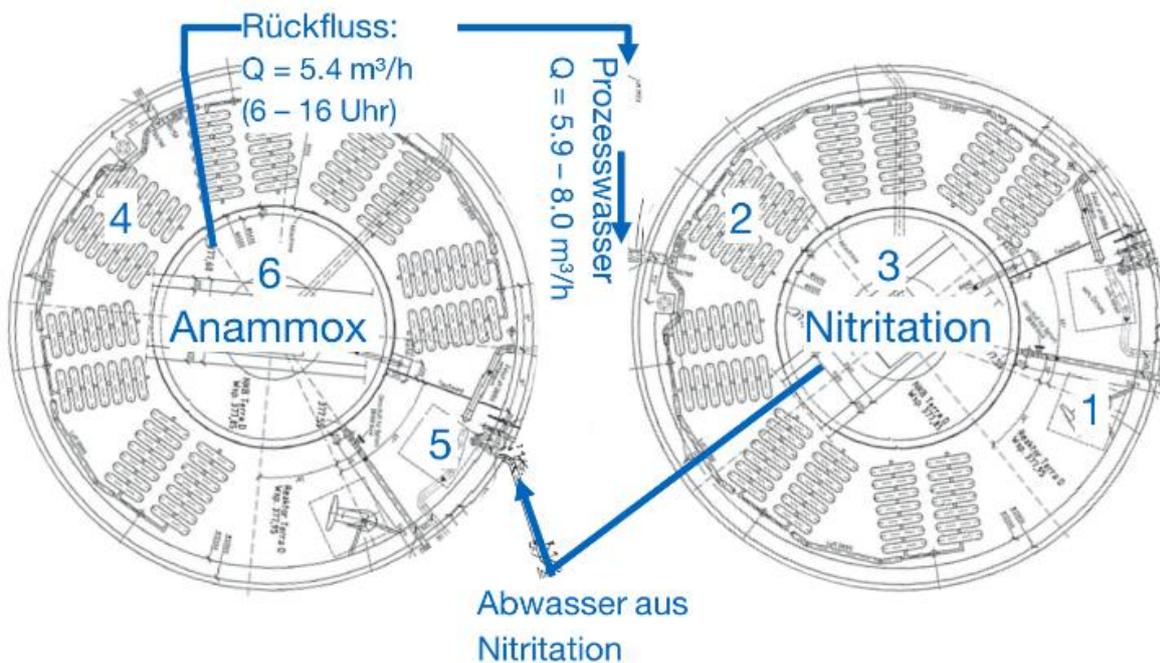


Abbildung 43: Technische Zeichnung der Klärbecken der zweistufigen Deammonifikation (Draufsicht). Die Punkte 1-6 geben Stellen zur Probennahme an. Das Prozesswasser wird zuerst in das rechte Nitritationsbecken gepumpt und fließt dann in das Anammox-Becken. Zwischen 6 und 16 Uhr findet ein Rücklauf aus dem Anammox-Becken in das Nitritationsbecken statt.

5.9.2 Messmethodik

Das emittierte N_2O wird mit einer Ablufthaube gesammelt. Die Ablufthaube besteht aus einem quadratischen Metallkörper (Edelstahl, V2A) mit Schwimmkörpern an den vier Seiten (siehe Abbildung 44) und deckt eine Fläche von $0,5 \text{ m}^2$ ab. An der oberen Seite befindet sich ein Überdruckauslass mit einem Kugelrückschlagventil. Bei Belüftung des Reaktors kann die Luft darüber entweichen, bei unbelüfteten Phasen bleibt das Ventil dicht. Der Auslass des Ventils ist mit einem Massendurchflussmesser (red-y, Vögtlin Instruments AG, Schweiz) verbunden. An zwei entgegengesetzten Ecken befinden sich Öffnungen für Gaseinlass und einen weiteren Gasauslass. Der Gasauslass ist über einen gasdichten PVC-Schlauch mit dem $2,9\text{-}\mu\text{m}$ -PA-System verbunden, um die N_2O -Konzentration online zu messen. Ein Siebgewebe ($60 \mu\text{m}$ Maschenweite) am Gasauslass dient dazu, Schaum am Eindringen in das Detektionssystem zu hindern. Eine Pumpe (VDE0530, KNF Neuberger GmbH, Deutschland) erzeugt einen kontinuierlichen Gasfluss von 700 mL min^{-1} aus der Ablufthaube in das PA-System. Um einen Unterdruck im System zu verhindern, wird Frischluft über den Gaseinlass angesaugt. Die Temperatur und Feuchtigkeit des Gases kann mit Analogsensoren im PA-System überwacht werden. Neben der N_2O -Messung in der Gasphase der Ablufthaube ist es auch möglich, gelöstes N_2O zu bestimmen. Dazu wird eine elektrochemische Messsonde (Unisense) im zentralen Bereich der Ablufthaube so montiert, dass sie ca. 20 Zentimeter unter die Wasseroberfläche ragt. Die elektrochemische Messsonde wird nach vorgegebenem Protokoll mit dem Abwasser aus dem Reaktor kalibriert. Die Kalibrierung des PA-Systems erfolgte mit Prüfgas verschiedener N_2O -Konzentrationen. Am oberen zentralen Gasauslass der Haube kann mit einem Aluminiumrohr die Ablufthaube an einer bestimmten Stelle im Reaktor fixiert werden. Messungen mit Ablufthaube wurden an den Punkten 1 und 5 (siehe Abbildung 43) vorgenommen.



Abbildung 44: Ablufthaube zur Bestimmung der emittierten N_2O -Konzentration in der Kläranlage.

Über Nacht konnte die Ablufthaube aus sicherheitstechnischen Gründen nicht eingesetzt werden. Daher wurde zwischen 15:30 Uhr und 9 Uhr des Folgetages, an den Punkten 3 und 6 in Abbildung 43 die N_2O -Konzentration in der Gasphase über beiden abgedeckten Becken gemessen. An diesen beiden Stellen befindet sich ein Abluftrohr in der Glasfaserabdeckung, das es ermöglichte, einen PVC-Schlauch für eine integrierende Probennahme darin zu befestigen.

An den Punkten 2 und 4 (Abbildung 43) wurde die N_2O -Konzentration nur in der Flüssigkeit gemessen. Die Ablufthaube kam nicht zum Einsatz.

5.9.3 Ergebnisse der Messung mit Ablufthaube am Nitritionsbecken

Abbildung 45 zeigt die N_2O -Konzentration in der Gasphase und in der Flüssigkeit über drei Messzyklen, aufgenommen mit Ablufthaube am Nitritionsbecken (Punkt 1 in Abbildung 43) der zweistufigen Deammonifikation. Unbelüftete Phasen waren stündlich jeweils von 11:33 Uhr bis 11:48 Uhr bzw. 12:33 Uhr bis 12:48 Uhr usw., während in der restlichen Zeit die Belüftung des Reaktors eingeschaltet war. An den Messdaten der elektrochemischen Sonde ist klar zu erkennen, dass die gelöste N_2O -Konzentration während der unbelüfteten Phasen ansteigt (rote Linie), da die Bakterien im Reaktor vor allem unter anaeroben Bedingungen N_2O produzieren. Sobald die Belüftung einsetzt, wird ein Teil des gelösten N_2O gestrippt. Anhand der PA-Daten zeigt sich, dass die N_2O -Konzentration in der Gasphase etwas zeitversetzt nach Einsetzen der Belüftung ansteigt (blaue Linie, Abbildung 45). In der Gasphase

werden Konzentrationen zwischen 500 und 2000 ppmv gemessen. Während der unbelüfteten Phase bleibt die N_2O -Konzentration in der Gasphase nahezu konstant. Die Daten des Massendurchflussmessgeräts zeigten während der Belüftung einen Wert von $11,06 \pm 0,8 \text{ L min}^{-1}$ ($n = 7912$) an. Die detaillierte Berechnung zur Emission des Reaktors ist in Kapitel 5.10 aufgeführt.

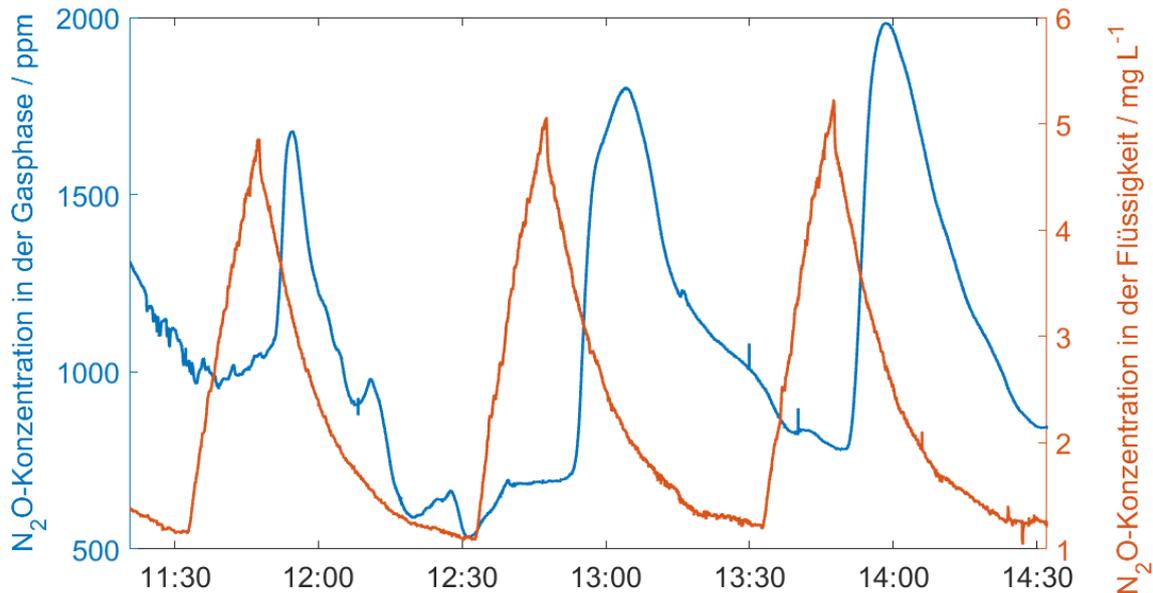


Abbildung 45: Vergleich der N_2O -Messung in der Gasphase der Ablufthaube (blaue Linie) mit der gelösten N_2O -Konzentration, in der Flüssigkeit bestimmt durch elektrochemischen Sensor (rote Linie) im Nitritationsbecken.

5.9.4 Ergebnisse der N_2O -Messung in der Gasphase des abgedeckten Nitritationsbeckens

Abbildung 46 zeigt die N_2O -Konzentration in der Flüssigkeit (gemessen an Punkt 1, Abbildung 43) und in der Gasphase des abgedeckten Nitritationsbeckens (gemessen an Punkt 3, Abbildung 43) über 18 Zyklen. In der unbelüfteten Zeit steigt die N_2O -Konzentration in der Flüssigkeit an. Sobald die Belüftung einsetzt, wird das Gas gestrippt; ein Anstieg der N_2O -Konzentration ist in der Gasphase des Reaktors beobachtbar. Durch die eingetragene Luft wird N_2O verdünnt, die gemessene Konzentration sinkt. Auch während der unbelüfteten Phase kommt es zu einem Absinken der N_2O -Konzentration in der Gasphase. Da der Reaktor nicht vollständig dicht ist, findet ein Luftaustausch mit der Außenluft statt. Eine Rückdiffusion aus der Gasphase in die Flüssigkeit ist vernachlässigbar, da die Konzentration in der Flüssigkeit zu jedem Zeitpunkt höher ist, als die entsprechende Konzentration in der Gasphase.

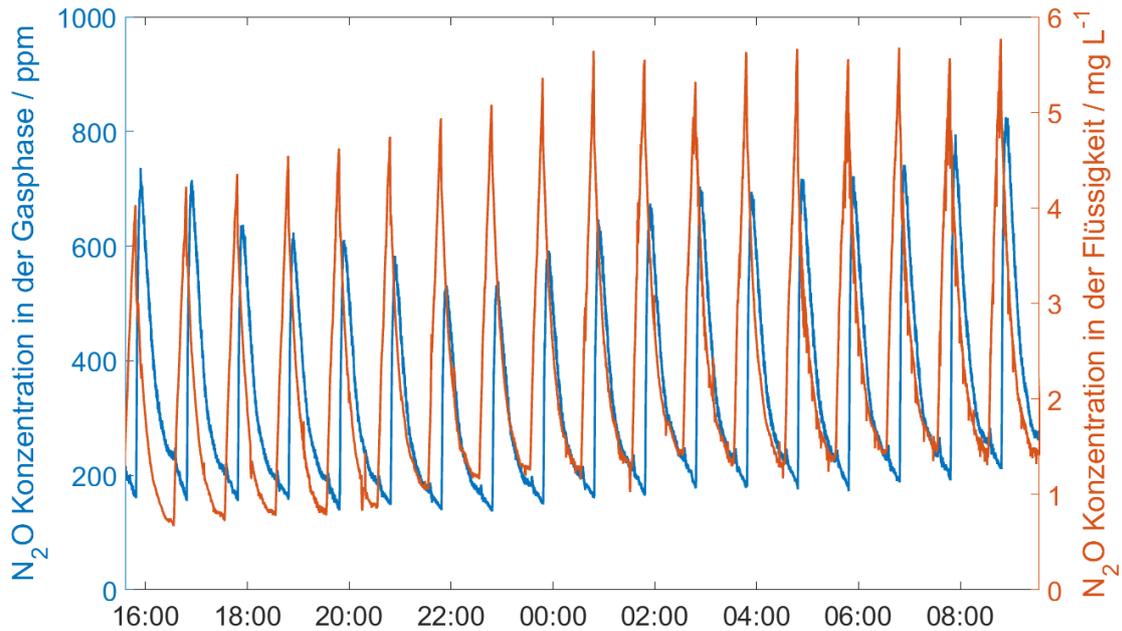


Abbildung 46: Vergleich der N₂O-Messung in der Gasphase des abgedeckten Nitritationsbeckens (blaue Linie) mit der N₂O-Konzentration in der Flüssigkeit bestimmt durch elektrochemischen Sensor (rote Linie).

5.9.5 Ergebnisse der N₂O-Messung mittels Ablufthaube im Anammox-Becken

Die gemessene N₂O-Konzentration im Anammox-Becken verläuft nicht zyklisch, da während der Messung keine Belüftung stattfand (siehe Abbildung 47). Es wurde kein N₂O gestrippt und die Konzentration im Becken bleibt konstant. Die Messung fand an Punkt 5 (siehe Abbildung 43) statt. Der Messpunkt befindet sich nah am Einlauf des Nitritationsbeckens, an dem die einfließende Flüssigkeit kontinuierlich mit der restlichen Flüssigkeit im Reaktor vermischt wird. In diesem Bereich kommt es aufgrund der unvollständigen Vermischung zu erhöhten Konzentrationsschwankungen. Daher werden hohen Werteschwankungen der elektrochemischen Sonde bei dieser Messung (siehe Abbildung 47) beobachtet. Die N₂O-Konzentration in der Gasphase bleibt nahezu konstant.

Eine etwa einstündige Messung der N₂O-Konzentration in der Flüssigkeit an Punkt 4 (siehe Abbildung 43) zeigt, es gibt ein hohes Konzentrationsgefälle im Reaktor. Der Mittelwert der gelösten N₂O-Konzentration sinkt von $0,83 \pm 0,23 \text{ mg L}^{-1}$ ($n = 11590$), an Punkt 5, auf $0,092 \pm 0,04 \text{ mg L}^{-1}$ ($n = 4505$), an Punkt 4. Das bedeutet, die N₂O-Konzentration im Anammox-Becken kann überschätzt werden, wenn nicht auf die Position der Messung geachtet wird. Die Ergebnisse der Mes-

sung mittels Ablufthaube zeigen deshalb kein repräsentatives Bild der Gesamtkonzentration in diesem Reaktor.

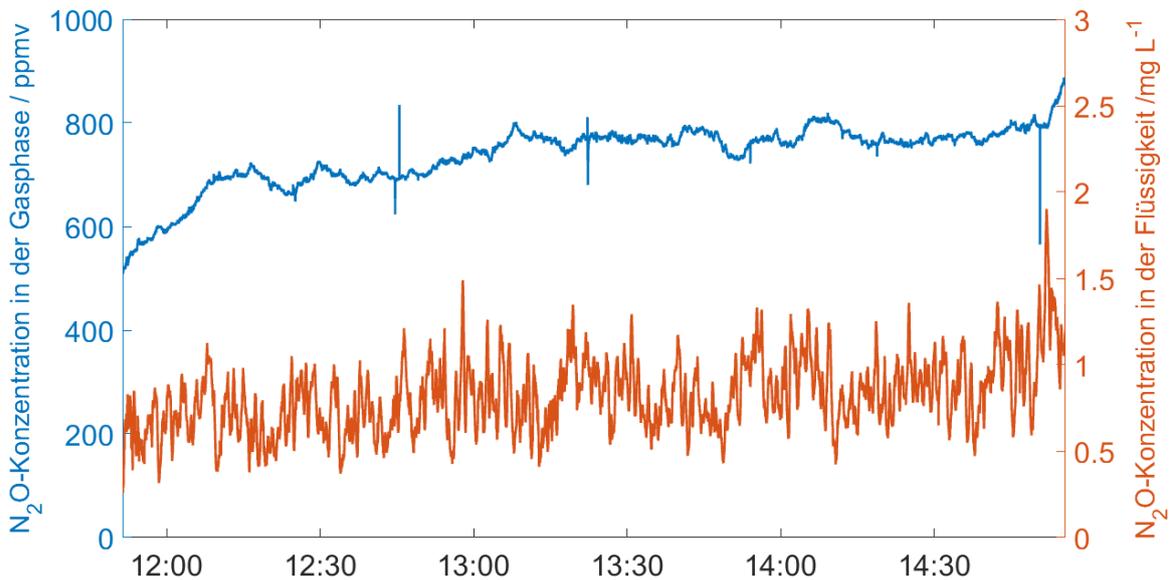


Abbildung 47: Vergleich der N_2O -Messung in der Gasphase der Ablufthaube (blaue Linie) mit der N_2O -Konzentration in der Flüssigkeit bestimmt durch elektrochemischen Sensor (rote Linie) im Anammoxbecken.

5.9.6 Ergebnisse der N_2O -Messung in der Gasphase des abgedeckten Anammox-Beckens

Für eine repräsentative Messung der N_2O -Emission des Anammox-Beckens wurde die N_2O -Konzentration in der Gasphase des abgedeckten Beckens bestimmt. Die Ergebnisse einer Nachtmessung vom 03.03. - 04.03.2016 sind in Abbildung 48 abgebildet. Die N_2O -Konzentration in der Gasphase ist in diesem Becken wesentlich geringer als im Nitritationsbecken. Ein Grund dafür sind die verschiedenen Bakterienpopulationen der Becken (vgl. Kapitel 3.2). Eine Zusammenfassung und Auswertung der Messergebnisse ist im folgenden Kapitel 5.10 zu finden.

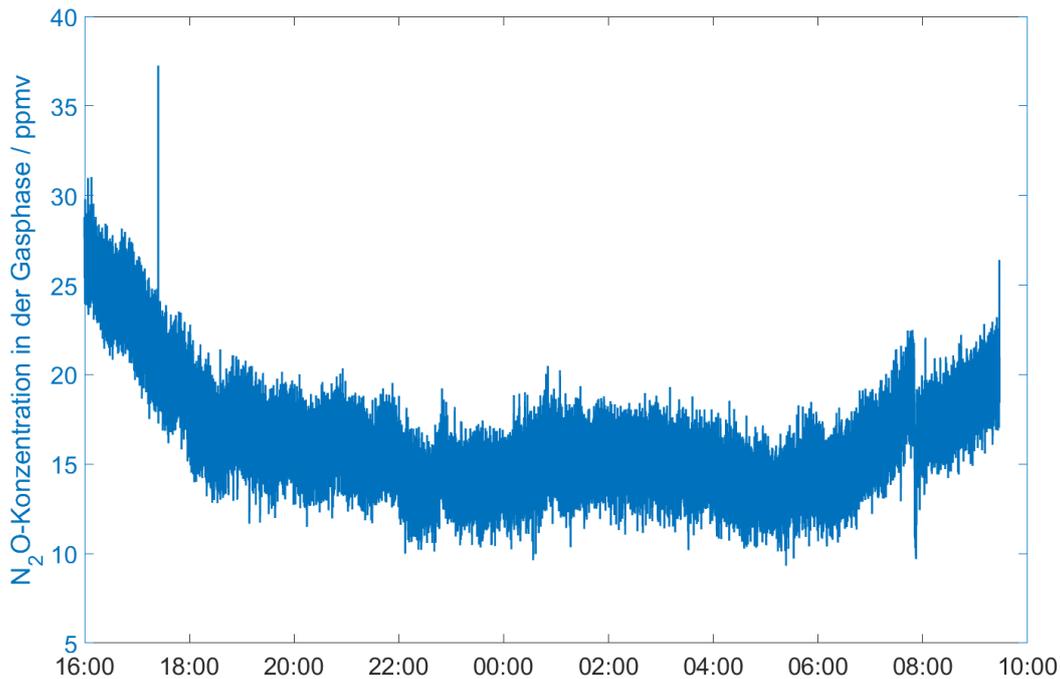


Abbildung 48: N₂O-Verlauf in der Gasphase des Anammox-Beckens als Funktion der Zeit.

5.10 Emissionsberechnung aus Kläranlagenmessung I

5.10.1 Emissionsberechnung aus der Gasphase

Aus den in den letzten Kapiteln gezeigten Messergebnissen lassen sich Emissionsberechnungen von N₂O für dieses Verfahren der Kläranlage anstellen. Die N₂O-Emission aus den beiden Deammonifikationsbecken wurde über verschiedene Berechnungsmethoden bestimmt. Sie werden im Folgenden vorgestellt. Bestimmt werden sollten die Fracht, d. h. die Emissionsmenge in kg pro Tag, sowie der Anteil an emittiertem Stickstoff pro Stickstoffmolekül im Zulauf in Prozent. Die Berechnung der N₂O-Emission in der Gasphase aus der PA-Messung erfolgte nach Marques *et al.* [144]:

$$N - N_2O \text{ (emittiert)} = \sum \left[c_{N_2O} \cdot \frac{28}{R \cdot T} \cdot Q_{gas} \cdot \Delta t \right] \quad 5-1$$

Dabei entspricht $N - N_2O$ (emittiert) der Emission an N₂O in mg N-N₂O, c_{N_2O} der gemessenen N₂O-Konzentration in der Gasphase in ppmv, Q_{gas} dem Gasfluss pro beprobte Fläche in L s⁻¹. Für Messungen mit Ablufthaube wurde dafür der Gasfluss über dem Massendurchflussmesser mit dem Gasfluss durch die PA-Messzelle

summiert. Während unbelüfteter Phasen entspricht Q_{gas} nur dem Gasfluss durch das PA-Messgerät, er wurde während der Messungen konstant auf 700 mL min^{-1} gehalten. Für Messungen im Gasraum des abgedeckten Reaktors wurde für Q_{gas} der Wert der Belüftung des Kläranlagenbetreibers genutzt. Für Volumenangaben wurden die Werte in Normliter umgerechnet und nach Temperatur und Luftdruck korrigiert.

Wie in Kapitel 5.9.4 diskutiert, ist während unbelüfteter Phasen im Reaktor ein Absinken der N_2O -Konzentration zu beobachten. Um die Emission dieser Phasen möglichst gut abschätzen zu können, wird von einem Austausch zwischen Reaktor-Gasvolumens und Frischluft ausgegangen. Die Emission kann aus der Differenz der N_2O -Konzentration zwischen Aussetzen und erneutem Einsetzen der Belüftung berechnet werden (siehe Abbildung 49). Für die 18 Zyklen während der Nachtmessung im Nitritationsbecken wird ein Mittelwert aus den Differenzen gebildet. Die emittierte Menge an N_2O pro Zyklus errechnet sich aus:

$$N - \text{N}_2\text{O}_{emittiert_{unbelüftet}} = \Delta c \cdot V_{HS-R} \cdot \frac{28}{R \cdot T} \quad \mathbf{5-2}$$

Dabei entspricht $N - \text{N}_2\text{O}_{emittiert_{unbelüftet}}$ der N_2O Emission in Gramm N- N_2O pro Zyklus, Δc der Differenz der N_2O -Konzentration im unbelüfteten Fall (vgl. Abbildung 49) und V_{HS-R} dem Volumen des Headspace im abgedeckten Reaktor.

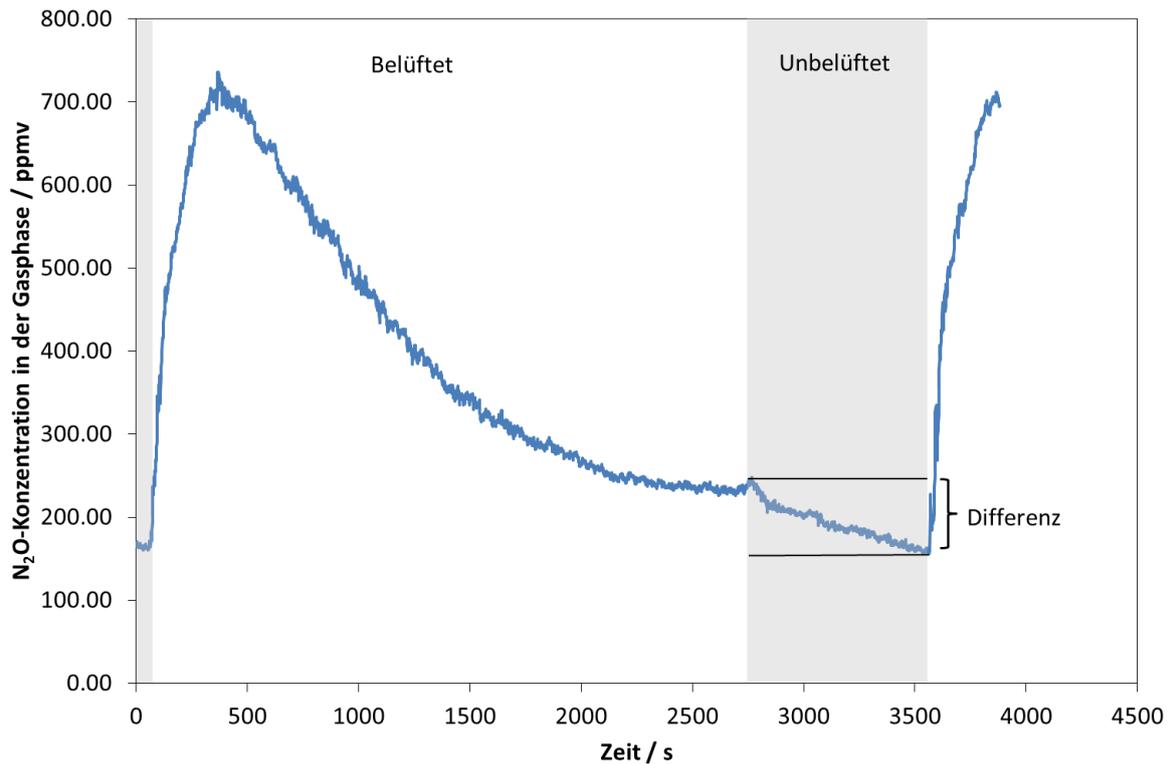


Abbildung 49: Differenz der N₂O-Konzentration während der unbelüfteten Phase im Nitritationsbecken. Dieser Ausschnitt zeigt einen Zyklus der Nachtmessung.

5.10.2 Emissionsberechnung aus der Flüssigkeitsphase

Für die Emissionsberechnung aus der Flüssigkeit wurden zwei Verfahren verwendet. Die Emission kann aus den Differenzen der Peaks berechnet werden, unter der Annahme, dass während der Belüftung die Differenz der gelösten N₂O-Konzentration in die Gasphase übergeht und ein bakterieller Abbau des N₂O in der Flüssigkeit während der Belüftung vernachlässigt werden kann. Die zweite Möglichkeit der Berechnung berücksichtigt den volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizient K_{La} . Die Gleichungen sind bei Schulthess und Gujer beschrieben [145]:

$$N - N_{2O \text{ emittiert}}_{\text{belüftet}} = K_{Hcc(N_2O)} \cdot S_{N_2O} \cdot \left(1 - e^{-\frac{K_{La}}{K_{Hcc(N_2O)}} \cdot \frac{V_R}{Q_{\text{gas}}}} \right) \cdot Q_{\text{gas}} \cdot \Delta t \quad \mathbf{5-3}$$

Mit $K_{Hcc(N_2O)}$ der dimensionslosen Henry-Konstante bei der entsprechenden Prozesstemperatur, S_{N_2O} der gemessenen, gelösten N₂O-Konzentration in mg N-N₂O L⁻¹ und V_R dem Reaktorflüssigkeitsvolumen in L. Für den volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizient K_{La} wurde bei belüftetem Reaktor ein typischer Wert von 70 d⁻¹ eingesetzt. Für den unbelüfteten Fall wird K_{La} zu 2 d⁻¹ [146] und folgende Gleichung findet Anwendung:

$$N - N_2O \text{ emittiert}_{\text{unbelüftet}} = K_{La} \cdot \left(S_{N_2O} - \frac{c_{N_2O, \text{atm}}}{K_{Hcc(N_2O)}} \right) \cdot V_R \cdot \Delta t \quad 5-4$$

Für $c_{N_2O, \text{atm}}$ wird dabei die N_2O -Konzentration in der Atmosphäre eingesetzt von $0,326 \mu\text{g-N L}^{-1}$.

5.10.3 Zusammenfassung der Ergebnisse Nitritationsbecken

Die Ergebnisse der Emissionsberechnung für das Nitritationsbecken sind in Tabelle 9 zusammengefasst. In der Tabelle werden die Messmethode sowie der jeweilige Messpunkt nach Abbildung 43 angegeben. Für Messpunkte an derselben Position wurden unterschiedliche Berechnungen angesetzt. Zum Vergleich der Ergebnisse, und um die N_2O -Emission besser abschätzen zu können, wurden alle Emissionswerte auf einen Tag hochgerechnet. Der Vergleich zeigt, dass die in der Gasphase gemessenen PA-Werte deutlich unter den Werten der Flüssigkeitsmessungen sind. Bei der PA-Messung mittels Ablufthaube lässt dies sich durch die ungleichmäßige Belüftung des Beckens erklären. Die turbulenten Belüftungsbedingungen im Reaktor führten zu einem Abtreiben der Ablufthaube in einen Bereich mit geringerer Belüftungsintensität. So floss ein kleinerer Teil der Luft durch die Haube wie bei gleichmäßiger Belüftung. Dies zeigen auch die Daten des Massenflussmeters. Der berechnete Erwartungswert aus den Belüftungswerten der Kläranlage für $0,5 \text{ m}^2$ Fläche liegt $92,7 \%$ über den tatsächlich gemessenen Luftströmen. Die Emissionswerte werden demnach unterschätzt, da Q_{gas} in Gleichung 5-1 nicht repräsentativ für den Reaktor ist. Die Werte der elektrochemischen Sonde und die PA-Messung in der Gasphase des Reaktors, ergeben zwischen $10,6 - 22,3 \text{ kg}$ emittiertes $N-N_2O$ pro Tag im Nitritationsbecken. Dies entspricht $3,3 - 6,9 \%$ des gesamten Stickstoffumsatzes der Deammonifikation. Diese Werte liegen im Bereich der Literaturwerte von $1,7 - 25,3 \%$ für ähnliche Anlagen [37, 95]. Die N_2O -Emission der unbelüfteten Phase entspricht nur etwa 2% der Gesamtemission. Das liegt an dem niedrigeren Stoffübergangskoeffizienten im unbelüfteten Fall, auch wird ein Zusammenhang zwischen höheren Belüftungsintensitäten und einer höheren N_2O -Emission vermutet [147, 148]. Für einen besseren Vergleich der Treibhausgasemissionen wird, ausgehend von den errechneten N_2O -Emissionswerten, die CO_2 -Äquivalenz berechnet:

$$\text{CO}_2\text{equ} = Em_{N_2O} \cdot 298 \cdot 365 \quad 5-5$$

Dabei entspricht Em_{N_2O} der N_2O -Emission in kg d^{-1} . Die CO_2 -Äquivalenz CO_2equ ist auf ein Jahr bezogen. Aus dem Nitritationsbecken werden zwischen $2266 - 3818 \text{ t}$

CO₂-Äquivalente jährlich emittiert. Durch die geringere Belüftung im zweistufigen Deammonifikationsverfahren verglichen mit dem Standardverfahren Nitrifikation/Denitrifikation spart die Kläranlage nach eigenen Angaben ca. 150.000 € pro Jahr an Energiekosten und ca. 200 t CO₂ ein. Dies entspricht nur etwa 9 % der tatsächlichen Emission, basierend auf der soeben gezeigten Berechnung aus den gemessenen Daten und ist somit kein klimaneutrales Verfahren.

Tabelle 9: Berechnete N₂O-Emission aus dem Nitritationsbecken

Messung	Messpunkt (Abbildung 43)	Berechnung über	Dauer (Zyklen)	Emission unbelüftet [kg N-N ₂ O/d]	Emission belüftet [kg N-N ₂ O/d]	Emission gesamt [kg N-N ₂ O/d]	Fracht N emittiert gesamt [%]
PA	1, Haube	ppmv und Gasfluss	3	0,04	2,88	2,92	0,91
Unisense	1	Differenz Max/Min	3	-	-	22,34	6,95
Unisense	1	K _L a	3	0,39	20,81	21,18	6,59
Unisense	2	Differenz Max/Min	4	-	-	20,07	6,24
Unisense	2	K _L a	4	0,28	10,30	10,58	3,29
PA	3, HS	ppmv und Gasfluss (belüftet) + Differenz Max/Min (unbelüftet)	17	0,26	13,00	13,26	4,13
Unisense	1	Differenz Max/Min	19	-	-	22,00	6,85
Unisense	1	K _L a	19	0,38	20,25	20,55	6,39

5.10.4 Zusammenfassung der Ergebnisse Anammox-Becken

Die N₂O-Emission aus dem Anammox-Becken ist aufgrund unterschiedlicher Bakterienpopulationen und fehlender Belüftung wesentlich geringer als die N₂O-Emission im Nitritationsbecken (vgl. Tabelle 9 und Tabelle 10). Wie in Kapitel 5.9.5 beschrieben, ist die Position der Messung von entscheidender Bedeutung. Die Ergebnisse der Emissionsberechnung bestätigen die bereits bei der Messung vermutete Annahme, dass die an Punkt 5 (Abbildung 43) bestimmten N₂O-Emissionen wesentlich höher sind als die an anderen Positionen errechneten Werte.

Tabelle 10: N₂O-Emission aus dem Anammox-Becken

Messung	Messpunkt (Abbildung 43)	Berechnung über	Dauer (Stunden)	Emission gesamt [kg N-N ₂ O/d]	Fracht N emittiert gesamt [%]
PA	6, HS	ppmv und Gasfluss	17	0,002	0,001
PA	5	ppmv und Gasfluss	4	0,25	0,08

Unisense	5	K_{La}	4	0,39	0,12
Unisense	4	K_{La}	1,5	0,01	0,003

5.11 Feldmessung Kläranlage II

Eine weitere Feldmessung in der Kläranlage hatte den Zweck, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte N_2O -Membransonde (siehe Kapitel 5.4.5) zu testen und mit der kommerziell erhältlichen elektrochemischen Sonde zu vergleichen. Die Messung fand am 20.10.2016 statt, in derselben städtischen Kläranlage, wie in Kapitel 5.9. Alle folgenden Daten stammen aus dem Nitritationsbecken der zweistufigen Deammonifikation. Die Belüftungsstrategie hat sich im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Messungen verändert: 90 Minuten Belüftung folgen einer 15-minütigen unbelüfteten Phase.

5.11.1 Messmethodik

Um einen direkten Vergleich zwischen elektrochemischer Sonde und Membransonde anstellen zu können, wurden beide Sonden über Verbindungsstücke an ein Aluminiumrohr geschraubt (siehe Abbildung 50). Am unteren Ende des Aluminiumrohres befindet sich die elektrochemische Sonde, deren Kabel durch das Innere der Membransonde und des Aluminiumrohres geführt wurde. Die Schläuche für die Gaszuführung der Membransonde wurden ebenfalls über das Innere des Rohres nach außen geführt. Das Aluminiumrohr mit Membransonde und elektrochemischer Sonde hat eine Länge von ca. vier Metern. Ein Verbindungsstück nach zwei Metern Rohrlänge ermöglichte eine einfache Trennung des Rohrsystems zum einfachen Transport. Das Aluminiumrohr mit den beiden Sonden wurde für die Messung in den Reaktor getaucht und am Rand des Klärbeckens befestigt. Frischluft von ca. 7 Meter Entfernung zum Klärbecken wurde über eine Pumpe (VDE0530, KNF Neuberger GmbH, Deutschland) durch die Membransonde gepumpt. Die N_2O -Konzentration der Frischluft sollte konstant niedrig sein, deshalb wurde diese Entfernung gewählt und die N_2O -Konzentration vor Inbetriebnahme überprüft. Die Messung der N_2O -Konzentration in der Gasphase erfolgte über das PA-System, das zwischen Pumpe und Membransonde angeschlossen war. Über ein Nadelventil und ein Rotameter ließ sich der Gasfluss durch das System während der Messung auf 26 mL min^{-1} einstellen. Die elektrochemische Sonde wurde nach dem Einsatz mit gesammeltem Klärwasser kalibriert. Dazu wurde das Protokoll aus dem Handbuch angewendet und die Temperatur des Reaktors ($33,5 \text{ }^\circ\text{C}$) eingestellt [149].



Abbildung 50: Messaufbau zur Messung von gelöstem N_2O in der Kläranlage.

5.11.2 Ergebnisse und Vergleich zwischen Membransonde und elektrochemischer Sonde

Ein Vergleich des N_2O -Konzentrationsverlaufs im Nitritationsbecken von beiden Messsonden, ist in Abbildung 51 zu sehen. Durch die veränderte Belüftungsstrategie war die N_2O -Konzentration im Reaktor signifikant höher als bei den vorausgegangenen Messungen (vgl. Abbildung 51 und Abbildung 45). Während unbelüfteter Phasen steigt die gelöste N_2O -Konzentration auf Werte $>11 \text{ mg L}^{-1}$ und somit über den maximalen Messwert der elektrochemischen Sonde. Die Sättigung tritt schon wenige Minuten nach dem Abschalten der Belüftung ein. Hier zeigt sich die Stärke der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Membransonde. Sie kann dem Anstieg der gelösten N_2O -Konzentration folgen und diesen detailliert abbilden. Im Verlauf der Messung sind kurze, hohe Messsignale bei beiden Messsonden zu sehen, vor allem während der belüfteten Phase. Sie könnten von Gasblasen stammen, die während der Belüftung an den Sonden hängen bleiben und für erhöhten Stofftransport sorgen. Während der Messung stieg der Druckverlust über das Membransystem leicht an. Für einen konstanten Gasfluss musste das Nadelventil ständig nachgeregelt werden, da sich nach dreistündiger Messung der Membranschlauch zusammengezogen hat. Dies rührt von der hohen Temperaturdifferenz zwischen Außenluft und Reaktor her und verhindert das Durchströmen von Luft nahezu vollständig. Nach Lockern des Membranschlauchs konnte eine weitere Messung problemlos durchgeführt werden und ein Druckverlust war anschließend nicht mehr beobachtbar. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 52 dargestellt. Starke Konzentrationsschwankungen konnten durch Befestigen der Sonden in anderer Geometrie, die ein Festsetzen von Gasblasen verhinderte, unterdrückt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Membransonde eine sehr gute Alternative zur kommerziellen N_2O -Sonde von Unisense ist. Das photoakustische Signal war im Bereich von 10 - 140 ppmv während der Messungen, dies deckte einen Konzentrationsbereich von 4 - 30 mg L^{-1} der gelösten N_2O -Konzentration ab. Zur Umrechnung

wurde eine Einpunktkalibrierung verwendet, da das Herstellen einer Verdünnungsreihe mit großen Mengen Klärwasser im Labor nicht möglich war. Die Messergebnisse in Abbildung 51 und Abbildung 52 zeigen eine hohe Übereinstimmung zwischen den beiden Messsonden. Für eine routinemäßige Anwendung ist eine Kalibrierung über einen höheren Konzentrationsbereich durchzuführen. Sollten mit diesem System gelöste N_2O -Konzentration $<4 \text{ mg L}^{-1}$ nachgewiesen und quantifiziert werden, muss der Aufbau angepasst werden. Eine höhere Empfindlichkeit kann mit einem längeren Membranschlauch und somit einer höheren Membranoberfläche erzielt werden. Eine Verringerung des Gasflusses würde die Sensitivität ebenfalls erhöhen, allerdings die Zeitauflösung beeinträchtigen. Der bei diesen Versuchen eingesetzte Gasfluss von 26 mL min^{-1} führte bereits zu einer Verzögerung von ca. einer Minute.

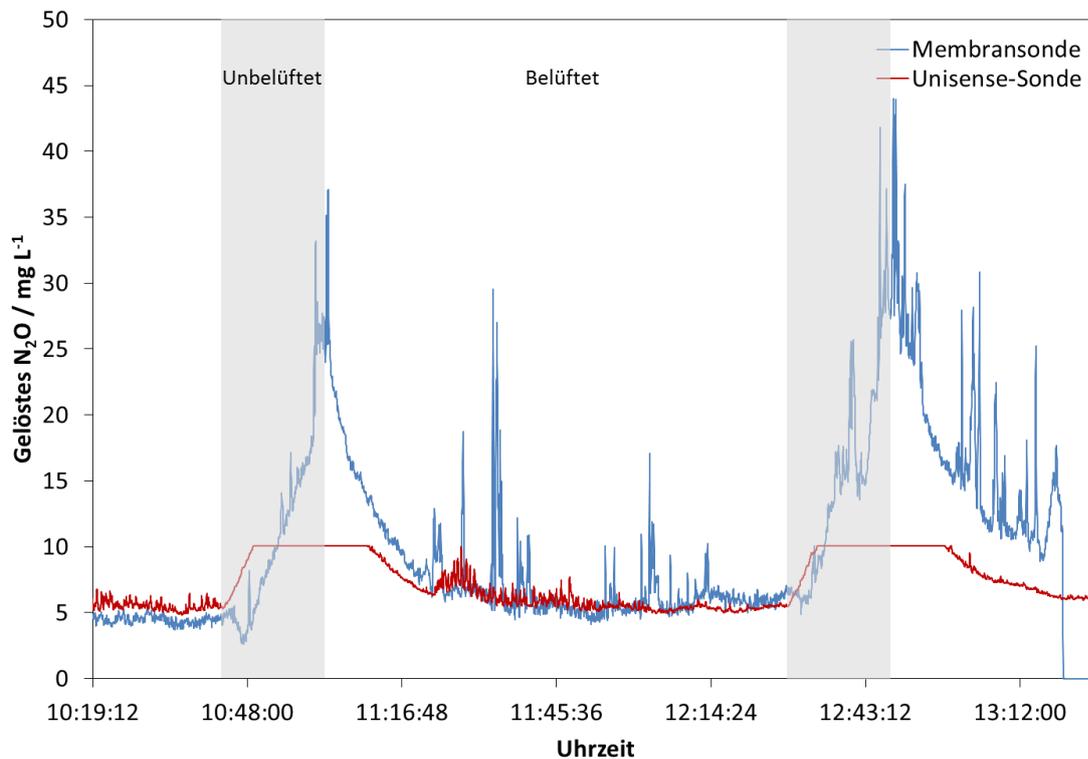


Abbildung 51: Ergebnisse der Messung der gelösten N_2O -Konzentration im Nitritationsbecken der Kläranlage mittels Membransonde (blaue Linie) und elektrochemischer Sonde (rote Linie).

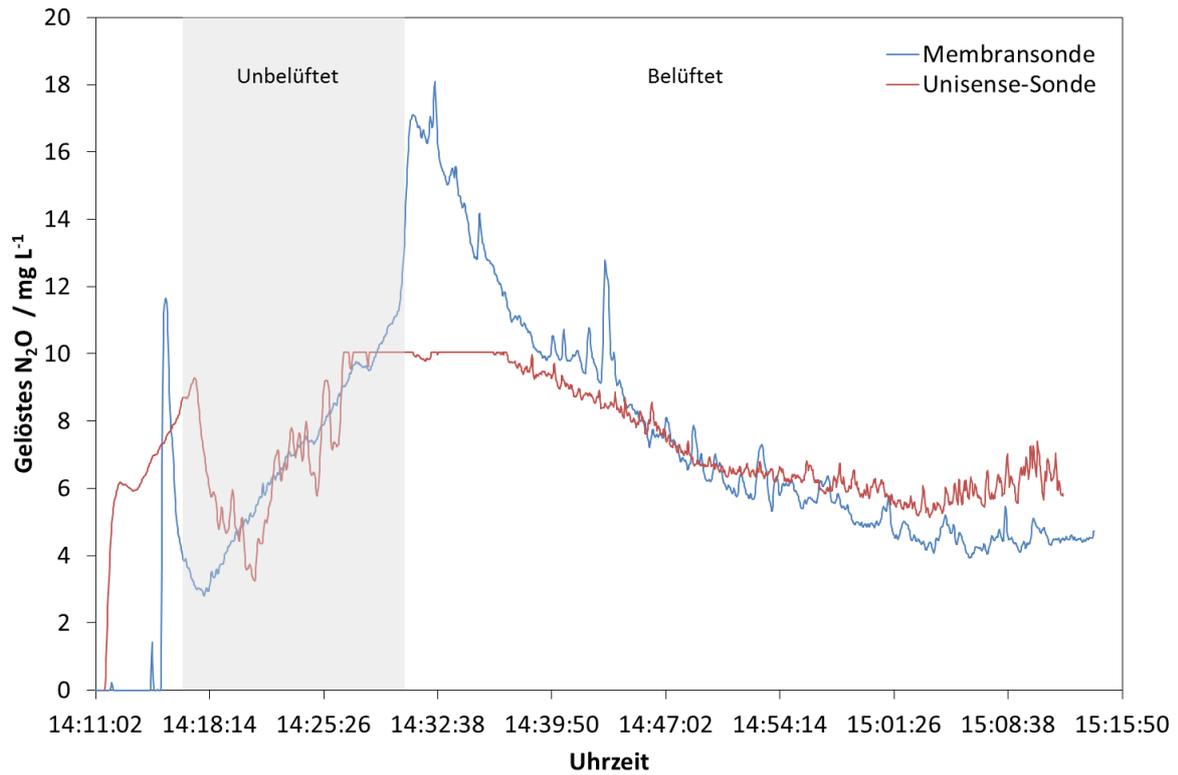


Abbildung 52: Ergebnisse der Messung der gelösten N_2O -Konzentration im Nitritationsbecken der Kläranlage mittels Membransonde (blaue Linie) und elektrochemischer Sonde (rote Linie) nach Lockerung des Membranschlauchs.

6. Diskussion und Ausblick

Um die gesetzten Ziele zum Klimaschutz in Deutschland zu erfüllen und den Ausstoß von Treibhausgasen auf $\geq 40\%$ seit 1990 zu verringern, sind geeignete Verfahren zur Erfassung der Treibhausgasemissionen notwendig. Neben CO_2 und CH_4 ist N_2O eines der wichtigsten klimaschädlichen Treibhausgase, die in unsere Atmosphäre emittiert werden. Die Messung von N_2O in der Gasphase ist durch Methoden wie Gaschromatographie, FT-IR und Photoakustik möglich. Diese Messtechniken wurden eingesetzt, um N_2O an den Entstehungsquellen zu messen und zu quantifizieren. Zu diesen Entstehungsquellen gehören: landwirtschaftlich genutzte Felder, Abgase von Verbrennungsmotoren oder auch Kläranlagen. Die gute Wasserlöslichkeit von N_2O und seine Bildung in Kläranlagen, machen Verfahren zur Messung von gelöstem N_2O zu einem bedeutsamen Forschungsfeld. Bisher gab es nur elektrochemische Sensoren, die in der Lage sind, gelöstes N_2O online zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, um gelöstes N_2O in Kombination mit einer Membran und photoakustischer Spektroskopie zu messen und zu quantifizieren. Verschiedene Verfahren zum Entgasen von N_2O aus einer Flüssigkeit wurden getestet und das entweichende N_2O mithilfe von Photoakustik bestimmt. Versuche im Labor mit reinem Wasser und Abwasser wurden durchgeführt. Die Entgasung via Druckerniedrigung, Stripping, Aerosolerzeugung sowie Membranentgasung wurde genau untersucht. Die beiden, am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie entwickelten Lasersysteme zum photoakustischen Nachweis von N_2O dienen der Bestimmung der Extraktionseffizienz in diesen Verfahren. Für die Entgasung durch Druckerniedrigung wurde eine Spritzenpumpe gebaut und mit einem Ventil versehen, das durch Programmierung einen vollautomatischen Betrieb ermöglichte. Für die Entgasung durch Stripping wurde eine Gaswaschflasche eingesetzt, die ein Betrieb im Durchfluss ermöglichte. Die Entgasung via Aerosolerzeugung wurde durch ein Ultraschallmodul unterstützt. So konnten zwei Mechanismen zur Entgasung in einem Gerät kombiniert werden. Als geeignetste Methode zur Entgasung von N_2O aus Wasser zeigte sich die Membrantechnologie. Testsystementwicklungen im Labor wurden zusätzlich mit theoretischen Berechnungen zur Extraktion unterstützt. Auch eine Membransonde für den Einsatz in größeren Systemen, mit Photoakustik kombiniert, wurde entwickelt und in einer Kläranlage getestet. Es wurde die gelöste N_2O -Konzentration in einem Reaktor über den Zeitraum eines Tages aufgezeichnet. Eine Vergleichsmessung mit dem elektrochemischen Sensor zeigte: Die Kombination von Membranentgasung und Photoakustik kann

einen höheren Arbeitsbereich wie die elektrochemische Sonde abdecken und ist ihr überlegen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren zur Messung und Quantifizierung von gelöstem N_2O in Kläranlagen entwickelt. Die dazu eingesetzte Membranextraktion wurde mit Photoakustik kombiniert, kann aber auch mit anderen Analysemethoden zur gasförmigen Bestimmung von N_2O verwendet werden. Der dadurch ermöglichte breite Einsatz dieser Methode kann helfen, die N_2O -Entstehung in Lösung zu erforschen und die Emission, beispielsweise durch Anpassung der Betriebsbedingungen in der Kläranlage, zu mindern. Der neu entwickelten CANDO-Prozess (siehe Abschnitt 3.2), bei dem eine Steigerung der N_2O -Produktion erwünscht ist, benötigt geeignete Messverfahren. Ein höherer dynamischer Arbeitsbereich der Membransonde ist der hervorstechende Vorteil, im Vergleich zu bestehenden Methoden. Auch andere Anwendungsgebiete sind denkbar, wie die Bestimmung von gelöstem N_2O in Ozeanen [150, 151]. Zukünftige Untersuchungen der Membransonde müssten die Langzeitstabilität durch längere Messkampagnen in Kläranlagen überprüfen. Durch den Einsatz der nicht porösen, hydrophoben Silikonmembran wird ein Auftreten von „Fouling“, also ein Wachstum von Biofilm auf der Membranoberfläche, nicht erwartet, dennoch sollten genauere Untersuchungen darüber Ziel einer zukünftigen Arbeit sein.

7. Exkurs: Photoakustik an Nanotröpfchen

Die in diesem Kapitel gezeigten Versuche wurden in Zusammenarbeit mit dem Labor für Physikalische Chemie (Prof. Dr. R. Signorell und J. Cremer) an der ETH Zürich durchgeführt [152].

Photochemische Reaktionen, die auch in unserer Atmosphäre an Aerosoltröpfchen auftreten, sind hoch komplex und beeinflussen das globale Klima [153]. Das Absorptionsverhalten von Aerosolteilchen, welches wiederum durch die Fokussierung von Licht im Teilchen beeinflusst wird, kann Auswirkungen auf diese photochemischen Reaktionen haben [153, 154]. Die Fokussierung von Licht kann zu einer Verstärkung der Lichtintensität im Teilchen führen [155]. Dieses Phänomen hängt von der Teilchengröße, der Zusammensetzung des Teilchens und der Wellenlänge des Lichts ab. Der Einfluss des fokussierten Lichts auf die Rate der photochemischen Reaktionen zeigt erhöhte Reaktionsraten im Inneren der Teilchen [156, 157]. Die Größenabhängigkeit dieser Nanofokussierung sowie die Reaktionsraten der photochemischen Reaktionen sind unbekannt, da Absorptionsmessungen an einzelnen Nanotröpfchen bisher nicht möglich waren. Elastische Lichtstreuung ist sensitiv genug, um Messungen an einzelnen Tröpfchen in Mikrometer und Nanometer-Größenordnung zu ermöglichen; die daraus gewonnenen Informationen sind jedoch nicht spezifisch genug, um genaue größenabhängige Reaktionsraten zu erhalten. Raman-Spektroskopie wurde bereits eingesetzt, um chemische Reaktionen an einzelnen Aerosoltröpfchen zu verfolgen [158]. Jedoch konnten noch keine Absorptionsmessungen an den einzelnen Teilchen vorgenommen werden. Cavity-Ringdown-Spektroskopie an einzelnen Tröpfchen gibt Auskunft über die Extinktion, jedoch nicht über die Absorption in den Teilchen [159]. Durch den Einsatz von Photoakustik gelang es uns, das zeitabhängige Absorptionsverhalten einzelner, in einer optischen Falle festgehaltenen Nanotröpfchen zu bestimmen. Photoakustische Spektroskopie wurde bereits angewendet, um Absorption an Aerosolen zu messen, jedoch nicht an einzelnen Teilchen [160, 161].

7.1 Aufbau

Zur photoakustische Messung der Absorption einzelner Tröpfchen müssen diese im Resonator der PA-Zelle festgehalten werden. Dies erfolgte über eine optische Pinzette [162, 163]. Bei optischen Pinzetten gleicht ein Laserstrahl die Gravitation aus; so bleibt ein Teilchen in der Schwebe. Zum Fangen eines Teilchens wird eine longitu-

dinale Kraft in dieselbe Richtung des Laserstrahls sowie eine transversale Kraft im rechten Winkel dazu ausgeübt. Ein Laser besitzt ein Gauß'sches Strahlenprofil; die maximale Lichtintensität liegt im Zentrum des Strahls. Dadurch entsteht die transversale Kraft, die das Teilchen in das Zentrum des Strahls treibt. Wenn das Teilchen aus dem Strahlzentrum verschoben wird, bewirkt die größere Impulsänderung der intensiveren Strahlen, dass eine Nettokraft in Richtung des Zentrums des Lasers entsteht. Der Gesamtimpuls zwingt das Teilchen zurück ins Zentrum. Für die longitudinale Richtung muss der Laser fokussiert sein, sonst würde der Strahlungsdruck das Teilchen in Ausbreitungsrichtung des Lasers beschleunigen. Brechung und Reflexion des Lichts an der Oberfläche des Teilchens würde zu einem Impulsübertrag führen. Durch Fokussierung entsteht eine Gradientenkraft, die diesem entgegenwirkt.

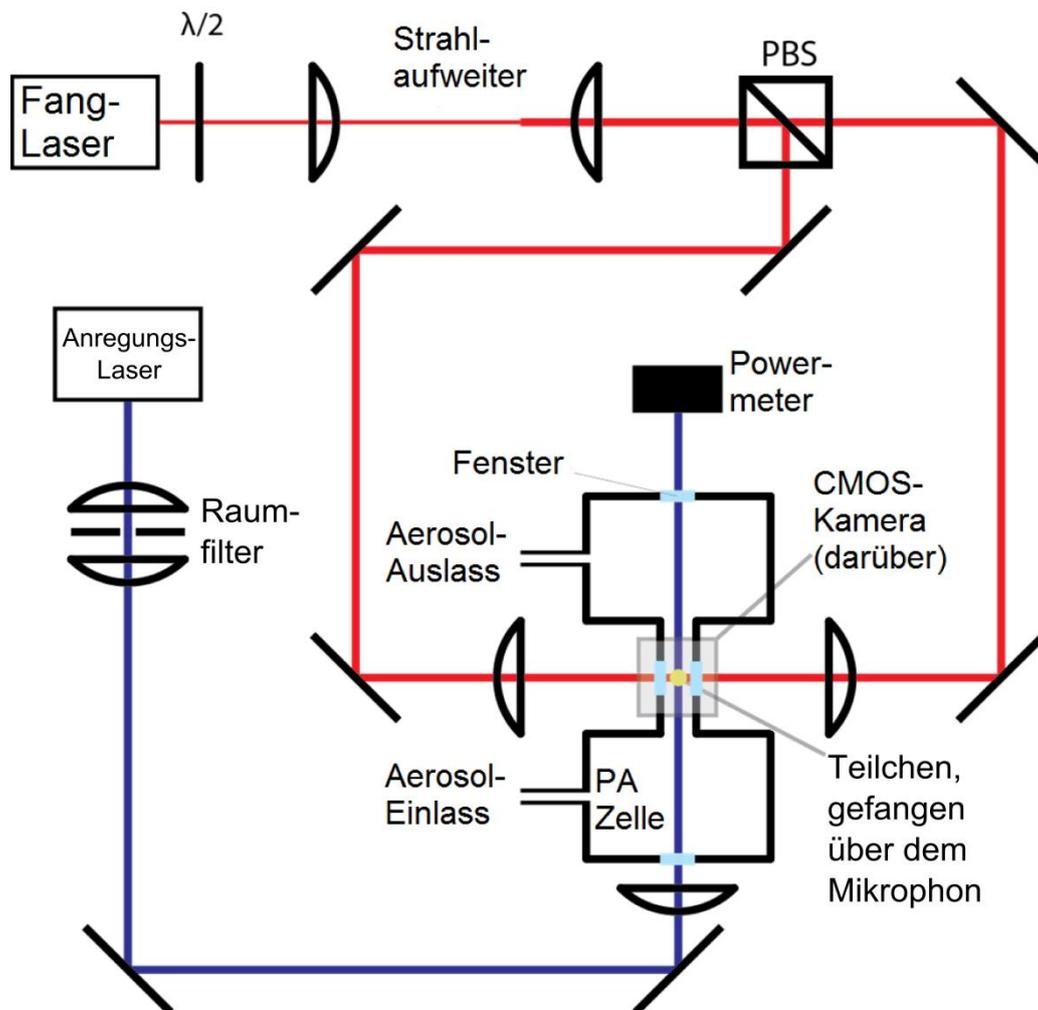


Abbildung 53: Schematische Zeichnung des Aufbaus. Der Laser zum Fangen der Teilchen (Fang-laser) wird in zwei Teile geteilt (PBS = Strahlenteiler) und über asphärische Linsen in die PA-Zelle fokussiert. Der Anregungslaser wird rechtwinklig dazu ebenfalls in die PA-Zelle fokussiert und seine Leistung nach Austreten der Zelle mit einem Powermeter bestimmt. Über der Zelle ist eine CMOS-Kamera installiert zur Messung der Lichtstreuung der Teilchen.

Für die hier beschriebenen Versuche wurde eine optische Pinzette mit gegenläufigen Laserstrahlen erzeugt. Eine schematische Zeichnung des Aufbaus ist in Abbildung 53 zu sehen. Der Vorteil des Aufbaus besteht darin, dass auch stark streuende Partikel gefangen werden können. Ein kontinuierlicher Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 660 nm und einer optischen Leistung von ca. 200 mW (Laser Quantus, Opus 660) wird als Laser zum Fangen der Teilchen („Fanglaser“) benutzt. Um den Fanglaser in der PA-Zelle zu fokussieren, werden asphärische Linsen mit einer effektiven numerischen Apertur von 0,1 verwendet. Einzelne Aerosoltröpfchen werden so im Zentrum der PA-Zelle, direkt über dem Mikrophon, gefangen. Der Anregungslaser für die PA-Messungen ist eine Laserdiode mit einer Emission bei 445 nm (0,3 - 40 mW, Nichia Laser Diode, NDB7112E). Diese wird mit der Resonanzfrequenz der PA-Zelle (3,97 kHz) moduliert. Ein Leistungsmessgerät misst die optische Leistung des Anregungslasers. Das Aerosol wird über einen medizinischen Zerstäuber erzeugt (Pari, PARI Boy SX) und durch einen Stickstoffstrom in die Zelle geblasen. Wir verwenden einen Farbstoff mit Absorptionsmaximum bei 441 nm (VIS441, Cyanin-Farbstoff, QCR solutions), gelöst in Tetraethylenglycol (TEG) mit einer Konzentration von 4,55 g L⁻¹. Die Größe der gefangenen Partikel wird über elastische Lichtstreuung bestimmt [164, 165], indem das gestreute Licht an der oberen Seite der PA-Zelle mithilfe eines Kameraobjektivs (Super Carenar, f = 50 mm, Blendenzahl = 1.7) auf eine CMOS-Kamera (Thorlabs, DCC1645C, 1280x1024 pixel) fokussiert wird. Zum Fangen einzelner Aerosoltröpfchen im Zentrum der PA-Zelle mussten zusätzliche optische Zugänge für den Fanglaser installiert werden. Diese dürfen die akustischen Eigenschaften des Resonators jedoch nicht beeinträchtigen; der Q-Faktor soll möglichst hoch gehalten werden. Wie die anderen PA-Zellen dieser Arbeit, wurde auch diese Zelle aus Messing gefertigt. Die Bohrung entlang der Längsachse der Zelle wurde mit 4 mm so gewählt, dass die Zelle selbst den Resonator bildet. Um den Fanglaser in der Zelle zu fokussieren, wurden Bohrungen an beiden Seiten der PA-Zelle angebracht, die direkt ins Zentrum des Resonators führen. Runde Quarzglasfenster wurden mit O-Ringen abgedichtet. An der Oberseite der Zelle, gegenüber des Mikrophons wurde ebenfalls ein Fenster angebracht, um die Lichtstreuung der gefangenen Teilchen zu beobachten, und deren Größe zu bestimmen (siehe Abbildung 54). Durch Finite-Element-Simulationen (Comsol Multiphysics 5.1) wurden vor der Konstruktion die akustischen Eigenschaften der Zelle sowie deren Resonanzfrequenz bestimmt. Abbildung 55 zeigt die berechneten akustischen Moden im Resonator.

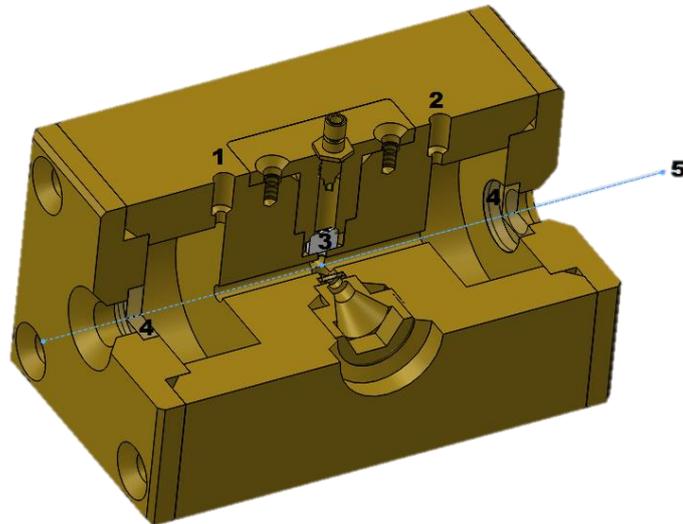


Abbildung 54: Technische Zeichnung der PA-Zelle mit Aerosol-Einlass (1), Aerosol-Auslass (2), Mikrophon (3), Quarzfenster für Anregungslaser (4) und Anregungslaser (5).

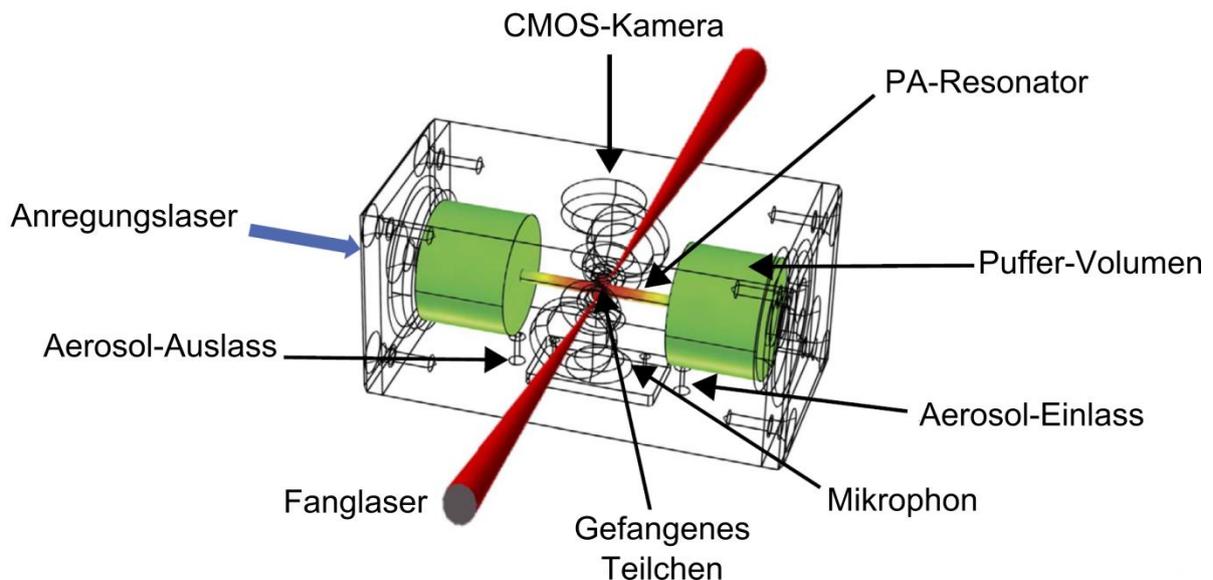


Abbildung 55: PA-Resonator mit akustischen Moden (rot entspricht maximaler Amplitude). Der Laser zum Fangen der Teilchen (Fanglaser) wird von beiden Seiten in die PA-Zelle fokussiert. Rechtwinklig dazu wird der Anregungslaser durch die Zelle geleitet. Im Resonator bildet sich eine stehende Welle mit höchster Intensität im Zentrum aus (roter Bereich). An den Rändern und im Puffer-Volumen sind nur geringe akustische Moden beobachtbar (grüne Bereiche).

Die durch Messungen an der Zelle bestimmten Resonanzeigenschaften stimmen gut mit den berechneten Werten überein. Die Zelle hat einen Q-Faktor von $\sim 8,9$ bei 3,97 kHz. Berechnet wurde eine Resonanzfrequenz von 4 kHz.

Neben der PA-Zelle mit longitudinalem Resonator wurden auch Experimente mit einem piezoelektrischen Schwingquarz (Q 32.768 kHz TC 38, AURIS) durchgeführt:

Die Aerosolteilchen werden zwischen den 300 μm entfernten Zinken des Schwingquarzes gefangen. Für photoakustische Messungen werden der Anregungslaser und der Fanglaser kollinear ausgerichtet. Die CMOS-Kamera zur Messung der Streuung und Größenbestimmung ist über den Zinken der Stimmgabel installiert. Der Anregungslaser wird bei der Resonanzfrequenz des Schwingquarzes (32,7 kHz) moduliert. Für den eingesetzten Schwingquarz wurde ein Q-Faktor von ~ 8900 bestimmt. Abbildung 56 zeigt den schematischen Aufbau sowie Bilder von Aerosolteilchen zwischen den Zinken des Schwingquarzes.

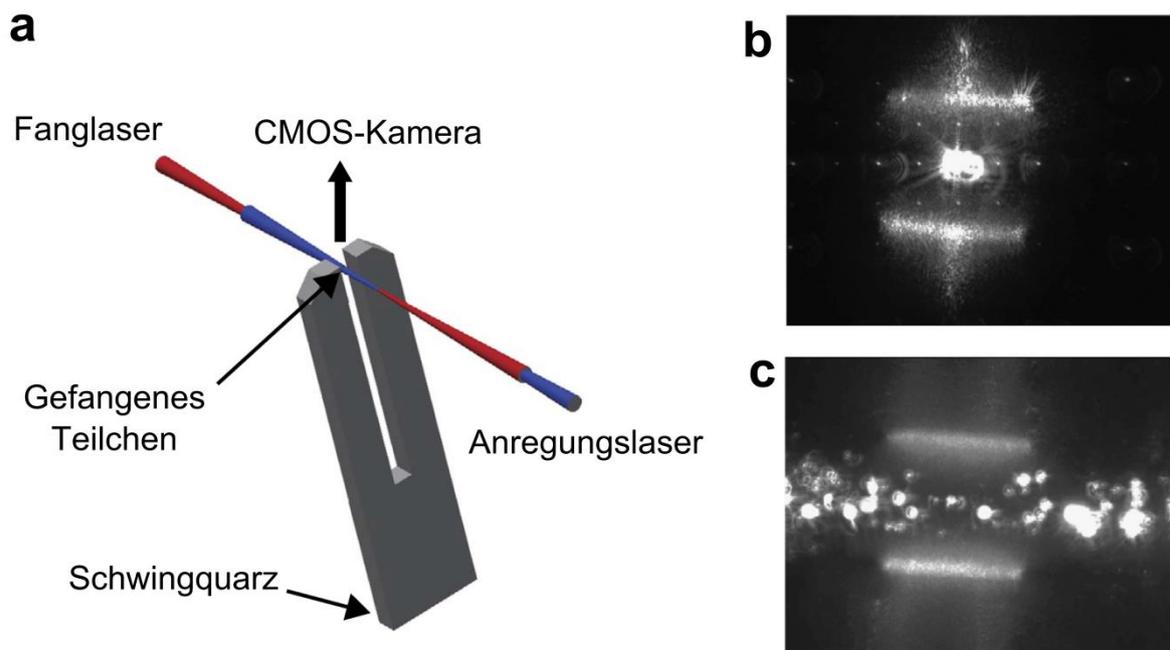


Abbildung 56: Schematischer Aufbau der PA-Messungen mittels Schwingquarz (a). Ein gefangenes Teilchen zwischen den Zinken des Schwingquarzes (b). Aerosol, das zwischen den Zinken des Schwingquarzes hindurchströmt (c). Der Fanglaser und Anregungslaser wird kollinear zwischen den Zinken des Schwingquarzes fokussiert. Über den Zinken ist die CMOS-Kamera angebracht.

7.2 Ergebnisse

Um zu zeigen, dass ein einzelnes Aerosolteilchen in der PA-Zelle gefangen ist, wurden PA-Signale mit einer leeren Zelle, ohne Aerosol aufgenommen, sowie mit einem gefangenen Teilchen in der optischen Pinzette. Abbildung 57 (a) zeigt das Hintergrundsignal der optischen Pinzette ohne gefangenes Teilchen, jedoch mit eingeschaltetem Fanglaser. Mit ausgeschaltetem Anregungslaser ($-5 \text{ s} < t < 0 \text{ s}$) ist das Hintergrundrauschen im Bereich von $\sim 2,2 \pm 1,2 \text{ mV}$. Wird der Anregungslaser eingeschaltet ($t = 0 \text{ s}$), steigt das Hintergrundrauschen leicht an auf $\sim 5,3 \pm 1,7 \text{ mV}$, da Streulicht von den Zellwänden ein niedriges PA-Signal vortäuscht. Wenn der Fanglaser blockiert und somit die optische Pinzette deaktiviert wird, tritt keine Verände-

rung ein. Abbildung 57 (b) zeigt das PA-Signal beim selben Experiment, jedoch mit gefangenem VIS441/TEG-Teilchen. Das PA-Signal erreicht ein Maximum bei eingeschaltetem Anregungslaser und fällt dann ab, da der VIS441-Farbstoff durch Photolyse gebleicht wird. Deaktivieren der optischen Pinzette bei $t = 7$ s führt zum sofortigen Verlust des Teilchens; das PA-Signal kehrt auf das Hintergrundlevel zurück. Das Signal zwischen $t = 0$ s bis $t = 7$ s stammt also von einem einzelnen Aerosolteilchen, das mit der optischen Pinzette festgehalten wird.

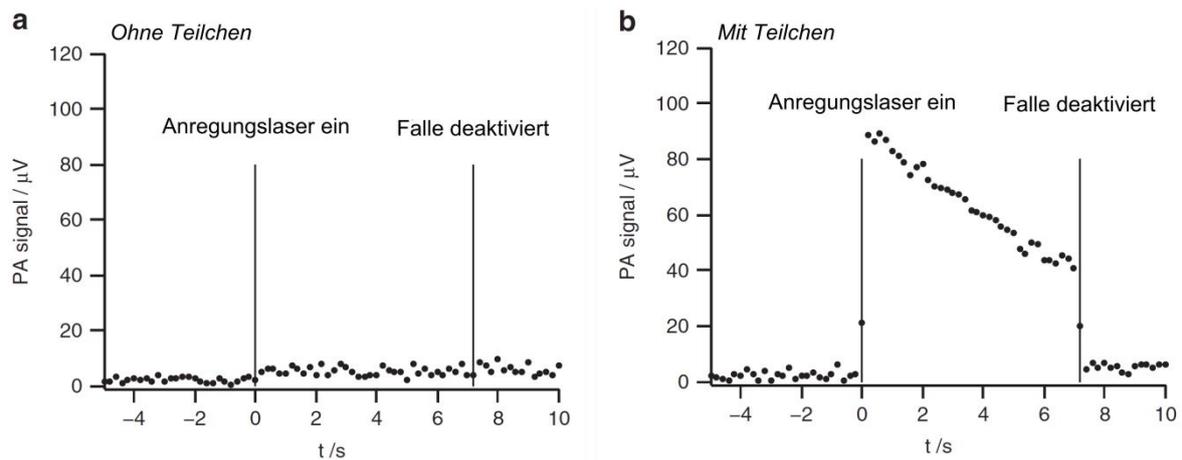


Abbildung 57: Hintergrundsignal des PA-Aufbaus ohne gefangenes Teilchen (a). PA-Signal mit VIS441-TEG Teilchen in der optischen Pinzette (b). Bei $t = 0$ s wird der Anregungslaser eingeschaltet, bei $t = 7$ s wird die optische Pinzette deaktiviert.

Das Signal/Rausch-Verhältnis hängt von der Leistung des Anregungslasers, der Konzentration des Farbstoffs im Tröpfchen und der Größe des Tröpfchens ab. Mit dem Versuchsaufbau des Schwingquarzes konnte ein dreifach besseres Signal/Rausch-Verhältnis als mit der PA-Zelle erzielt werden. Um das PA-Signal bei verschiedenen Tröpfchengrößen zu untersuchen, musste die Tröpfchengröße durch das gestreute Licht mithilfe der Mie-Theorie bestimmt werden [164, 165]. Die experimentell erhaltenen Phasenfunktionen des gestreuten Lichts des Anregungslasers, zu sehen als Schattierungen auf dem Bild der Kamera, werden mit theoretisch berechneten Phasenfunktionen verglichen und an die Kurve angepasst (siehe Abbildung 58). Für Teilchen kleiner $1 \mu\text{m}$, und somit nahe der Wellenlänge des Lichts, ist eine Größenbestimmung schwierig, da nur wenige Schattierungen im Streulichtmuster erhalten bleiben. Damit ist eine Anpassung der theoretischen Kurve schwierig.

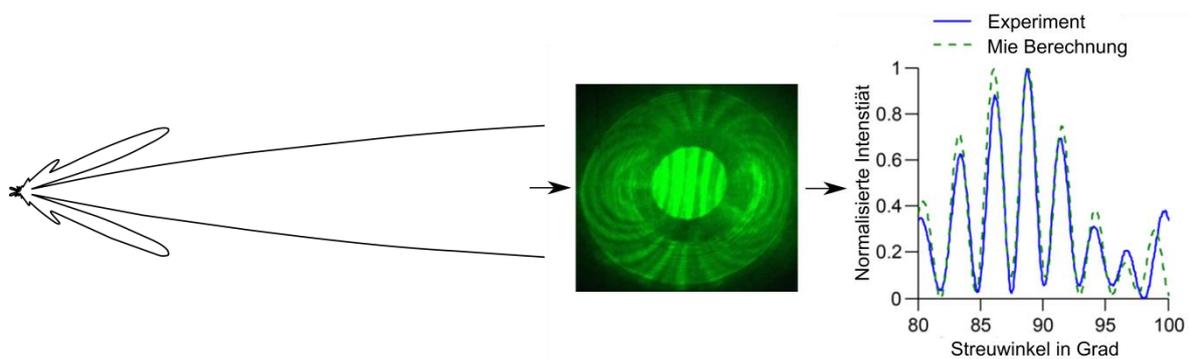


Abbildung 58: Mie-Streuung an einem Teilchen (links). Bild eines Teilchens in der optischen Pinzette (Mitte) mit Streulichtmuster. Vergleich der experimentell gemessenen Phasenfunktion mit theoretisch berechneter Phasenfunktion (rechts).

Die Größenabhängigkeit photochemischer Reaktionen in einzelnen Aerosolteilchen zwischen ~ 500 nm bis ~ 8 μm Größe, wurde untersucht. Die Photokinetik in kleinen Tröpfchen folgt nicht einer einfachen pseudo erste Ordnung Kinetik, da die Lichtintensitätsverteilung im Tröpfchen zeitabhängig ist. Um eine Konzentrationsabhängigkeit auszuschließen, wurde für alle Experimente dieselbe Anfangskonzentration verwendet. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ kann als Maß für die Größenabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit betrachtet werden. Mit dem PA-Aufbau wird direkt der Rückgang der Absorption und somit der Zerfall der photoaktiven Spezies beobachtet. Abbildung 59 zeigt das zeitabhängige PA-Signal und somit den Zerfall der photoaktiven Spezies bei verschiedenen Teilchengrößen und unterschiedlicher Laserleistung. Mit der PA-Zelle gemessene Daten finden sich in der Abbildung 59 a und b, mit Schwingquarz gemessene PA-Signale zeigen c und d.

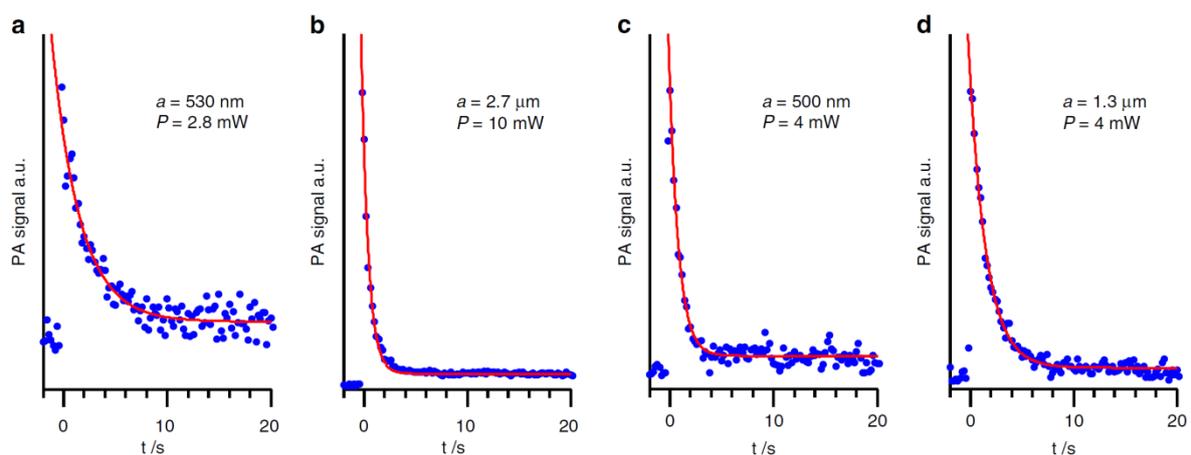


Abbildung 59: PA-Signal unterschiedlicher VIS441-TEG-Teilchen (a = Teilchengröße) in Abhängigkeit der Zeit bei variiertem Laserleistung P . Gemessene Daten (blaue Punkte) und Kurvenanpassungen der Halbwertszeit (rote Linien). Mit PA-Zelle gemessene Daten (Diagramme a, b) und mit Schwingquarz gemessene PA-Signale zeigen c und d).

Die Diffusion des Farbstoffes im Teilchen ist mit ca. $10 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ so schnell, dass sich kein Konzentrationsgradient aufbauen kann; eine homogene Konzentration des Farbstoffes wird angenommen. An der ETH Zürich wurde ein Modell zur Beschreibung der Photokinetik bei diesen Bedingungen entwickelt. Abbildung 60 zeigt den Vergleich zwischen gemessenen Daten und Modellvorhersage. Die inverse Halbwertszeit $1/t_{1/2}$ ist gegen die Teilchengröße aufgetragen. Die Vorhersage des Modells zeigt eine starke Größenabhängigkeit der Halbwertszeit, im Bild die blaue Linie. Ein Maximum der inversen Halbwertszeit ist bei Teilchengrößen von ca. $0,5 \mu\text{m}$ zu sehen. Eine Zunahme von $1/t_{1/2}$ ist bei Teilchengrößen zwischen 50 nm bis $1,2 \mu\text{m}$ zu sehen. In diesem Bereich kommt es zur Verstärkung der Rate durch die Fokussierung von Licht im Tröpfchen (Nanofokussierung). Die inverse Halbwertszeit ist für Teilchen von ca. $0,5 \mu\text{m}$ Größe um ca. Faktor 2,5 größer als für unendlich kleine Teilchen. Für Tröpfchen größer als $6 \mu\text{m}$, zeigt sich nur eine schwache Größenabhängigkeit, die jedoch kontinuierlich abnimmt. Würde die Fokussierung des Lichts im Teilchen nicht berücksichtigt und nur die Größenabhängigkeit der Absorption betrachtet, sollte ein exponentieller Abfall der inversen Halbwertszeit mit der Teilchengröße beobachtet werden. Dies zeigt die gestrichelte rote Linie in Abbildung 60. Die Abweichung zeigt, dass die Nanofokussierung in Aerosolteilchen einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsrate hat.

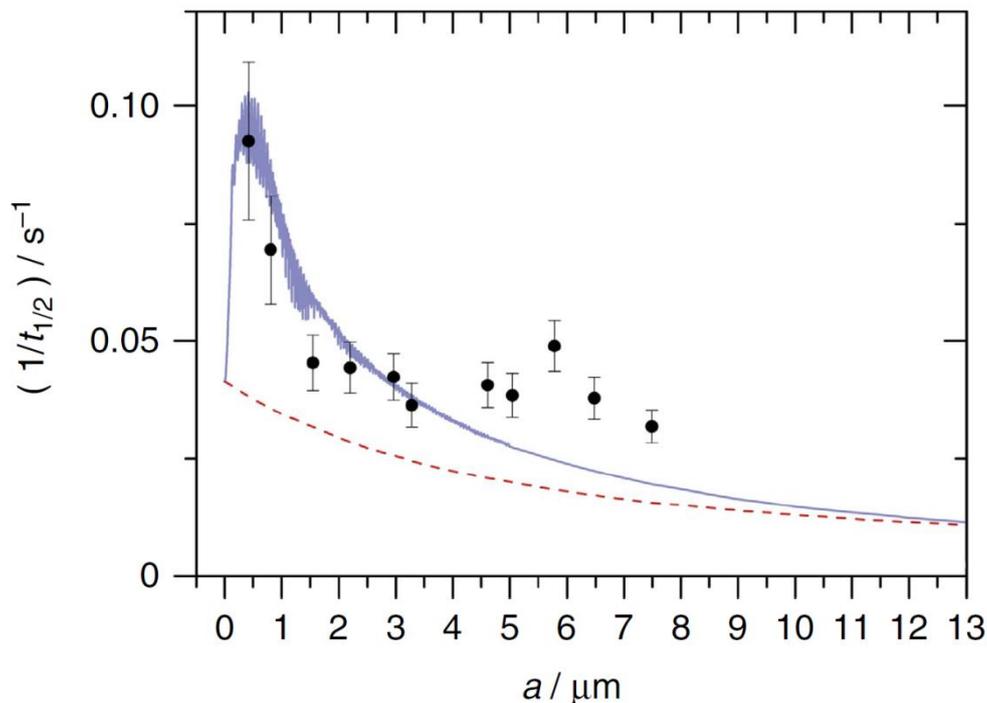


Abbildung 60: Inverse Halbwertszeit als Funktion der Teilchengröße a . Experimentelle Daten (schwarze Punkte), Modellvorhersage mit Berücksichtigung der Nanofokussierung (blaue Linie) und Modellvorhersage ohne Berücksichtigung der Nanofokussierung (rote, gestrichelte Linie).

7.3 Zusammenfassung

Der Einsatz von Photoakustik erlaubt die Absorptionsmessung an einzelnen, mit einer optischen Pinzette festgehaltenen Teilchen. Die photochemische Reaktionsrate im Teilchen ist stark größenabhängig (siehe Abbildung 60). Dieses optische Phänomen zeigt sich vor allem für Teilchen im Submikrometer- bis Mikrometer-Bereich. Die beobachtete Photokinetik kann durch das Modell vorhergesagt werden und hat einen relevanten Einfluss auf atmosphärische Aerosole. Ähnliche Ergebnisse werden für wässrige Aerosole erwartet mit noch stärkerer Nanofokussierung für Wellenlängen im UV-Bereich des optischen Spektrums. Chemische Prozesse in der Atmosphäre sind vor allem durch Sonnenlicht induziert, das Verständnis von Reaktionskinetiken bei photochemischen Reaktionen in Aerosol-Partikeln ist also von entscheidender Bedeutung. Diese Phänomene zu untersuchen wird helfen, detailliertere Aussagen über Reaktionen in Aerosolteilchen zu treffen.

8. Literaturverzeichnis

- [1] UNFCCC. *Status of ratification of the Kyoto protocol*. 2014 [abgerufen am 31.01.2017]; Verfügbar bei: http://unfccc.int/kyoto_protocol/status_of_ratification/items/2613.php.
- [2] United Nations, *Kyoto protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change*, U. N., 1997: Kyoto.
- [3] Fritsche, U.R. and L. Rausch, *Bestimmung spezifischer Treibhausgas-Emissionsfaktoren für Fernwärme*, 2008: Dessau-Roßlau. p. 43.
- [4] *Bundesgesetz zur Einhaltung von Höchstmengen von Treibhausgasemissionen und zur Erarbeitung von wirksamen Maßnahmen zum Klimaschutz*, in BGBI106, Republik Österreich, 2011: Wien.
- [5] Parravicini, V., T. Valkova, J. Haslinger, E. Saracevic, A. Winkelbauer, J. Tauber, K. Svoldal, P. Hohenblum, M. Clara, G. Windhofer, K. Pazdernik, and C. Lampert, *Reduktionspotential bei den Lachgasemissionen aus Kläranlagen durch Optimierung des Betriebes*, 2015, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft: Wien.
- [6] Myhre, G., D. Shindell, F.-M. Bréon, W. Collins, J. Fuglestvedt, J. Huang, D. Koch, J.-F. Lamarque, D. Lee, B. Mendoza, und A.R.T. Nakajima, G. Stephens, T. Takemura and H. Zhang, *Anthropogenic and natural radiative forcing*, in *Climate Change 2013: The physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*, T.F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, and A.N.J. Boschung, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley, Editors. 2013, Cambridge University Press: United Kingdom and New York, NY, USA.
- [7] Ravishankara, A.R., J.S. Daniel, and R.W. Portmann, *Nitrous oxide (N₂O): The dominant ozone-depleting substance Emitted in the 21st Century*. *Science*, 2009. **326**: p. 123-125.
- [8] Khalil, M.A.K. and R.A. Rasmussen, *Nitrous oxide: Trends and global mass balance over the last 3000 years*. *Annals of Glaciology*, 1988. **10**: p. 73-79.
- [9] Wuebbles, D.J., *Nitrous oxide: No laughing matter*. *Science*, 2009. **326**: p. 56-57.
- [10] Christensen, S., P. Ambus, J.R.M. Arah, H. Clayton, B. Galle, D.W.T. Griffith, K.J. Hargreaves, L. Klenzedtsson, A.M. Lind, M. Maag, A. Scott, U. Skiba, K.A. Smith, M. Welling, and F.G. Wienhold, *Nitrous oxide emission from an agricultural field: Comparison between measurements by flux chamber and micrometeorological techniques*. *Atmospheric Environment*, 1996. **30**: p. 4183-4190.
- [11] Kimochi, Y., Y. Inamori, M. Mizuochi, K.Q. Xu, and M. Matsumura, *Nitrogen removal and N₂O emission in a full-scale domestic wastewater treatment plant with intermittent aeration*. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1998. **86**: p. 202-206.

- [12] [11] Kimochi, Y., Y. Inamori, M. Mizuochi, K.Q. Xu, and M. Matsumura, *Nitrogen removal and N₂O emission in a full-scale domestic wastewater treatment plant with intermittent aeration*. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1998. **86**: p. 202-206.
- [12] Sommer, J., G. Ciplak, A. Linn, E. Sumer, G. Benckiser, and J.C.G. Ottow, *Quantification of emitted and retained N₂O in a municipal waste water treatment plant with activated sludge and nitrifying-denitrifying units*. Agribiological Research-Zeitschrift für Agrarbiologie Agrikulturchemie Ökologie, 1998. **51**: p. 59-73.
- [13] Mikola, A., M. Heinonen, H. Kosonen, M. Leppanen, P. Rantanen, and R. Vahala, *N₂O emissions from secondary clarifiers and their contribution to the total emissions of the WWTP*. Water Science and Technology, 2014. **70**: p. 720-728.
- [14] Andersen, K., T. Kjaer, and N.P. Revsbech, *An oxygen insensitive microsensor for nitrous oxide*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2001. **81**: p. 42-48.
- [15] Zhu, X. and Y. Chen, *Reduction of N₂O and NO generation in anaerobic-aerobic (Low dissolved oxygen) biological wastewater treatment process by using sludge alkaline fermentation liquid*. Environmental Science & Technology, 2011. **45**: p. 2137-2143.
- [16] UNISENSE A/S: *N₂O Microsensor*. [abgerufen am 22.01.2017]; Verfügbar bei: <http://www.unisense.com/N2O>.
- [17] Holleman, A.F., E. Wiberg, and N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 2007: Walter de Gruyter.
- [18] Jevtovic-Todorovic, V., S.M. Todorovic, S. Mennerick, S. Powell, K. Dikranian, N. Benschoff, C.F. Zorumski, and J.W. Olney, *Nitrous oxide (laughing gas) is an NMDA antagonist, neuroprotectant and neurotoxin*. Nature Medicine, 1998. **4**: p. 460-463.
- [19] Gruss, M., T.J. Bushell, D.P. Bright, W.R. Lieb, A. Mathie, and N.P. Franks, *Two-pore-domain K⁺ channels are a novel target for the anesthetic gases xenon, nitrous oxide, and cyclopropane*. Molecular Pharmacology, 2004. **65**: p. 443-452.
- [20] Noland, D., *The X Factors*. Popular Mechanics, 2004. **Dez. 2004**: p. 36-37.
- [21] Hartmann, D.L., A.M.G. Klein Tank, M. Rusticucci, L.V. Alexander, S. Brönnimann, Y. Charabi, F.J. Dentener, E.J. Dlugokencky, D.R. Easterling, A. Kaplan, B.J. Soden, P.W. Thorne, M. Wild, P.M. Zhai, *Observations: atmosphere and surface*, in *Climate Change 2013: The physical science basis. contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [22] Ramanathan, V., *The greenhouse theory of climate change - a test by an inadvertent global experiment*. Science, 1988. **240**: p. 293-299.
- [23] *HITRAN database*, 2016, Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics (CFA), Cambridge, MA, USA; V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics (IAO),

- Tomsk, Russia; National Research Tomsk State University (TSU), Tomsk, Russia.
- [24] Machida, T., T. Nakazawa, Y. Fujii, S. Aoki, and O. Watanabe, *Increase in the Atmospheric Nitrous-oxide concentration during the last 250 years*. Geophysical Research Letters, 1995. **22**: p. 2921-2924.
- [25] Portmann, R.W., J.S. Daniel, and A.R. Ravishankara, *Stratospheric ozone depletion due to nitrous oxide: influences of other gases*. Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences, 2012. **367**: p. 1256-1264.
- [26] Middlebrook, A.M. and M.A. Tolbert, *Stratospheric Ozone Depletion*. 2000: University Science Books.
- [27] Khalil, M.A.K. and R.A. Rasmussen, *The global sources of nitrous-oxide*. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 1992. **97**: p. 14651-14660.
- [28] Meinshausen, M., S.J. Smith, K. Calvin, J.S. Daniel, M.L.T. Kainuma, J.F. Lamarque, K. Matsumoto, S.A. Montzka, S.C.B. Raper, K. Riahi, A. Thomson, G.J.M. Velders, and D.P.P. van Vuuren, *The RCP greenhouse gas concentrations and their extensions from 1765 to 2300*. Climatic Change, 2011. **109**: p. 213-241.
- [29] de Wilde, H.P.J. and M.J.M. de Bie, *Nitrous oxide in the Schelde estuary: production by nitrification and emission to the atmosphere*. Marine Chemistry, 2000. **69**: p. 203-216.
- [30] Elkins, J.W., S.C. Wofsy, M.B. McElroy, C.E. Kolb, and W.A. Kaplan, *Aquatic sources and sinks for nitrous-oxide*. Nature, 1978. **275**: p. 602-606.
- [31] Wojtowicz, M.A., J.R. Pels, and J.A. Moulijn, *Combustion of coal as a source of N₂O emission*. Fuel Processing Technology, 1993. **34**: p. 1-71.
- [32] Colorado, A., V. McDonnell, and S. Samuelsen, *Direct emissions of nitrous oxide from combustion of gaseous fuels*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**: p. 711-719.
- [33] Bouwman, A.F., L.J.M. Boumans, and N.H. Batjes, *Emissions of N₂O and NO from fertilized fields: Summary of available measurement data*. Global Biogeochemical Cycles, 2002. **16**.
- [34] Stehfest, E. and L. Bouwman, *N₂O and NO emission from agricultural fields and soils under natural vegetation: summarizing available measurement data and modeling of global annual emissions*. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2006. **74**: p. 207-228.
- [35] Parton, W.J., A.R. Mosier, D.S. Ojima, D.W. Valentine, D.S. Schimel, K. Weier, and A.E. Kulmala, *Generalized model for N₂ and N₂O production from nitrification and denitrification*. Global Biogeochemical Cycles, 1996. **10**: p. 401-412.
- [36] Mosier, A., C. Kroeze, C. Nevison, O. Oenema, S. Sybil, and O. van Cleemput, *An overview of the revised 1996 IPCC guidelines for national greenhouse gas*

- inventory methodology for nitrous oxide from agriculture*. Environmental Science & Policy, 1999. **2**: p. 325-333.
- [37] Desloover, J., S.E. Vlaeminck, P. Clauwaert, W. Verstraete, and N. Boon, *Strategies to mitigate N₂O emissions from biological nitrogen removal systems*. Current Opinion in Biotechnology, 2012. **23**: p. 474-482.
- [38] Beaulieu, J.J., W.D. Shuster, and J.A. Rebholz, *Nitrous oxide emissions from a large, impounded river: The Ohio river*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**: p. 7527-7533.
- [39] Hooper, A.B. and K.R. Terry, *Hydroxylamine oxidoreductase of nitrosomonas production of nitric-oxide from hydroxylamine*. Biochimica Et Biophysica Acta, 1979. **571**: p. 12-20.
- [40] Bock, E., I. Schmidt, R. Stuvén, and D. Zart, *Nitrogen loss caused by denitrifying nitrosomonas cells using ammonium or hydrogen as electron-donors and nitrite as electron-acceptor*. Archives of Microbiology, 1995. **163**: p. 16-20.
- [41] Zumft, W.G., *Cell biology and molecular basis of denitrification*. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 1997. **61**: p. 533-616.
- [42] van de Graaf, A.A., P. de Bruijn, L.A. Robertson, M.S.M. Jetten, and J.G. Kuenen, *Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor*. Microbiology, 1996. **142**: p. 2187-2196.
- [43] Strous, M., J.J. Heijnen, J.G. Kuenen, and M.S.M. Jetten, *The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms*. Applied Microbiology and Biotechnology, 1998. **50**: p. 589-596.
- [44] van Cleemput, O., *Subsoils: chemo- and biological denitrification, N₂O and N₂ emissions*. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 1998. **52**: p. 187-194.
- [45] Scherson, Y.D., G.F. Wells, S.-G. Woo, J. Lee, J. Park, B.J. Cantwell, and C.S. Criddle, *Nitrogen removal with energy recovery through N₂O decomposition*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**: p. 241-248.
- [46] Scherson, Y.D., S.G. Woo, and C.S. Criddle, *Production of nitrous oxide from anaerobic digester centrate and its use as a co-oxidant of biogas to enhance energy recovery*. Environmental Science & Technology, 2014. **48**: p. 5612-5619.
- [47] Cammann, K., ed. *Instrumentelle Analytische Chemie*. 2001, Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg.
- [48] Dorman, F.L., J.J. Whiting, J.W. Cochran, and J. Gardea-Torresdey, *Gas chromatography*. Analytical Chemistry, 2010. **82**: p. 4775-4785.
- [49] World Meteorological Organization, *GAW Report No. 185 Guidelines for the measurement of methane and nitrous oxide and their quality assurance*, 2009: Geneva, Switzerland.

- [50] Hall, B.D., G.S. Dutton, and J.W. Elkins, *The NOAA nitrous oxide standard scale for atmospheric observations*. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2007. **112**.
- [51] Carr, P.W., *Effect of detector nonlinearity on the height, area, width, and moments of chromatographic peaks based on a gaussian model*. Analytical Chemistry, 1980. **52**: p. 1646-1750.
- [52] Rapson, T.D. and H. Dacres, *Analytical techniques for measuring nitrous oxide*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2014. **54**: p. 65-74.
- [53] Collin, J. and F.P. Lossing, *Ionization and dissociation of NO₂ and N₂O by electron impact*. The Journal of Chemical Physics, 1958. **28**: p. 900-901.
- [54] Ferreira, M.A., *Mass Spectrometric Study of ionization and dissociation of N₂O by electron impact*. Revista Portuguesa De Quimica, 1968. **10**: p. 168-172.
- [55] Ekeberg, D., G. Ogner, M. Fongen, E.J. Joner, and T. Wickstrom, *Determination of CH₄, CO₂ and N₂O in air samples and soil atmosphere by gas chromatography mass spectrometry, GC-MS*. Journal of Environmental Monitoring, 2004. **6**: p. 621-623.
- [56] Giuliani, N., J. Beyer, M. Augsburger, and V. Varlet, *Validation of an analytical method for nitrous oxide (N₂O) laughing gas by headspace gas chromatography coupled to mass spectrometry (HS-GC-MS): Forensic application to a lethal intoxication*. Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 2015. **983**: p. 90-93.
- [57] NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, director, *"Mass spectra" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, USA.
- [58] Griffith, D.W.T., N.M. Deutscher, C. Caldow, G. Kettlewell, M. Riggenbach, and S. Hammer, *A Fourier transform infrared trace gas and isotope analyser for atmospheric applications*. Atmospheric Measurement Techniques, 2012. **5**: p. 2481-2498.
- [59] Hammer, S., D.W.T. Griffith, G. Konrad, S. Vardagl, C. Caldow, and I. Levin, *Assessment of a multi-species in situ FTIR for precise atmospheric greenhouse gas observations*. Atmospheric Measurement Techniques, 2013. **6**: p. 1153-1170.
- [60] Edwards, G.C., G.W. Thurtell, G.E. Kidd, G.M. Dias, and C. Wagner-Riddle, *A diode laser based gas monitor suitable for measurement of trace gas exchange using micrometeorological techniques*. Agricultural and Forest Meteorology, 2003. **115**: p. 71-89.
- [61] Gonzalez, A., S. Garrigues, M. de la Guardia, and S. Armenta, *The ways to the trace level analysis in infrared spectroscopy*. Analytical Methods, 2011. **3**: p. 43-52.
- [62] Faist, J., F. Capasso, D.L. Sivco, C. Sirtori, A.L. Hutchinson, and A.Y. Cho, *Quantum cascade laser*. Science, 1994. **264**: p. 553-556.

- [63] Kazarinov, R.F. and R.A. Suris, *Possibility of amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice*. Soviet Physics Semiconductors-Ussr, 1971. **5**: p. 707-709.
- [64] Williams, B.S., *Terahertz quantum-cascade lasers*. Nat Photon, 2007. **1**: p. 517-525.
- [65] Lyakh, A., R. Maulini, A. Tsekoun, R. Go, and C.K.N. Patel, *Tapered 4.7 μ m quantum cascade lasers with highly strained active region composition delivering over 4.5 watts of continuous wave optical power*. Optics Express, 2012. **20**: p. 4382-4388.
- [66] Mapped, I., L. Joly, G. Durry, X. Thomas, T. Decarpenterie, J. Cousin, N. Dumelie, E. Roth, A. Chakir, and P.G. Grillon, *A quantum cascade laser absorption spectrometer devoted to the in situ measurement of atmospheric N_2O and CH_4 emission fluxes*. Review of Scientific Instruments, 2013. **84**.
- [67] Neftel, A., C. Ammann, C. Fischer, C. Spirig, F. Conen, L. Emmenegger, B. Tuzson, and S. Wahlen, *N_2O exchange over managed grassland: Application of a quantum cascade laser spectrometer for micrometeorological flux measurements*. Agricultural and Forest Meteorology, 2010. **150**: p. 775-785.
- [68] Joly, L., T. Decarpenterie, N. Dumelie, X. Thomas, I. Mapped-Fogaing, D. Mammez, R. Vallon, G. Durry, B. Parvitte, M. Carras, X. Marcadet, and V. Zeninari, *Development of a versatile atmospheric N_2O sensor based on quantum cascade laser technology at 4.5 μ m*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2011. **103**: p. 717-723.
- [69] Bell, A.G. and C.S. Tainter, *Selenium and the photophone*. Nature, 1880. **22**: p. 500-503.
- [70] Viengerov, M.L., *Eine Methode der Gasanalyse, beruhend auf der optisch akustischen Tyndall-Röntgenscheinung*. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1938. **19**.
- [71] Kerr, E.L. and J.G. Atwood, *Laser illuminated absorptivity spectrophone - a method for measurement of weak absorptivity in gases at laser wavelengths*. Applied Optics, 1968. **7**: p. 915-921.
- [72] Kreuzer, L.B., *Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 1971. **42**: p. 2934-2943.
- [73] Kreuzer, L.B., N.D. Kenyon, and C.K.N. Patel, *Air-Pollution - Sensitive detection of 10 pollutant gases by carbon-monoxide and carbon-dioxide lasers*. Science, 1972. **177**: p. 347-349.
- [74] Haisch, C., *Photoacoustic spectroscopy for analytical measurements*. Measurement Science & Technology, 2012. **23**.
- [75] Miklos, A., P. Hess, and Z. Bozoki, *Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology*. Review of Scientific Instruments, 2001. **72**: p. 1937-1955.
- [76] Meyer, P.L. and M.W. Sigrist, *Atmospheric-pollution monitoring using CO_2 -laser photoacoustic-spectroscopy and other techniques*. Review of Scientific Instruments, 1990. **61**: p. 1779-1807.

- [77] Schäfer, S., A. Miklos, and P. Hess, *Quantitative signal analysis in pulsed resonant photoacoustics*. Applied Optics, 1997. **36**: p. 3202-3211.
- [78] Kosterev, A.A., F.K. Tittel, D.V. Serebryakov, A.L. Malinovsky, and I.V. Morozov, *Applications of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing*. Review of Scientific Instruments, 2005. **76**.
- [79] Kosterev, A.A., Y.A. Bakhirkin, R.F. Curl, and F.K. Tittel, *Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy*. Optics Letters, 2002. **27**: p. 1902-1904.
- [80] Spagnolo, V., P. Patimisco, S. Borri, G. Scamarcio, B.E. Bernacki, and J. Kriesel, *Part-per-trillion level SF₆ detection using a quartz enhanced photoacoustic spectroscopy-based sensor with single-mode fiber-coupled quantum cascade laser excitation*. Optics Letters, 2012. **37**: p. 4461-4463.
- [81] Dong, L., A.A. Kosterev, D. Thomazy, and F.K. Tittel, *QEPAS spectrophones: design, optimization, and performance*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2010. **100**: p. 627-635.
- [82] Yang, X.K., C.J. Petrillo, and C. Noda, *Photoacoustic detection of N₂O and CO₂ overtone transitions in the near-infrared*. Chemical Physics Letters, 1993. **214**: p. 536-540.
- [83] Costopoulos, D., A. Miklos, and P. Hess, *Detection of N₂O by photoacoustic spectroscopy with a compact, pulsed optical parametric oscillator*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2002. **75**: p. 385-389.
- [84] Schramm, D.U., M.S. Sthel, M.G. da Silva, L.O. Carneiro, A.P. Souza, and H. Vargas, *Diesel engines gas emissions monitored by photoacoustic spectroscopy*. Review of Scientific Instruments, 2003. **74**: p. 513-515.
- [85] Grossel, A., V. Zeninari, L. Joly, B. Parvite, G. Durry, and D. Courtois, *Photoacoustic detection of nitric oxide with a Helmholtz resonant quantum cascade laser sensor*. Infrared Physics & Technology, 2007. **51**: p. 95-101.
- [86] Rocha, A.M., M.S. Sthel, M.P.P. de Castro, G.A. Mothe, W.C. Silva, V.H. Perez, M.G. da Silva, A. Miklos, and H. Vargas, *Evaluation of nitrous oxide emitted from diesel/biodiesel blends during combustion in a diesel engine at laboratory scale by a photoacoustic spectroscopy technique*. Energy & Fuels, 2014. **28**: p. 4028-4032.
- [87] Lima, J.P., H. Vargas, A. Miklos, M. Angelmahr, and P. Hess, *Photoacoustic detection of NO₂ and N₂O using quantum cascade lasers*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2006. **85**: p. 279-284.
- [88] Jahjah, M., W. Ren, P. Stefanski, R. Lewicki, J.W. Zhang, W.Z. Jiang, J. Tarka, and F.K. Tittel, *A compact QCL based methane and nitrous oxide sensor for environmental and medical applications*. Analyst, 2014. **139**: p. 2065-2069.
- [89] Bakker, E. and M. Telting-Diaz, *Electrochemical sensors*. Analytical Chemistry, 2002. **74**: p. 2781-2800.
- [90] Xiong, L. and R.G. Compton, *Amperometric gas detection: A review*. International Journal of Electrochemical Science, 2014. **9**: p. 7152-7181.

- [91] Clark, L.C., R. Wolf, D. Granger, and Z. Taylor, *Continuous recording of blood oxygen tensions by polarography*. Journal of Applied Physiology, 1953. **6**: p. 189-193.
- [92] Revsbech, N.P., L.P. Nielsen, P.B. Christensen, and J. Sorensen, *Combined oxygen and nitrous-oxide microsensor for denitrification studies*. Applied and Environmental Microbiology, 1988. **54**: p. 2245-2249.
- [93] Revsbech, N.P., *Analysis of microbial communities with electrochemical microsensors and microscale biosensors*. Environmental Microbiology, 2005. **397**: p. 147-166.
- [94] Meyer, R.L., D.E. Allen, and S. Schmidt, *Nitrification and denitrification as sources of sediment nitrous oxide production: A microsensor approach*. Marine Chemistry, 2008. **110**: p. 68-76.
- [95] Foley, J., D. de Haas, Z.G. Yuan, and P. Lant, *Nitrous oxide generation in full-scale biological nutrient removal wastewater treatment plants*. Water Research, 2010. **44**: p. 831-844.
- [96] Horn, M.A., A. Schramm, and H.L. Drake, *The earthworm gut: An ideal habitat for ingested N₂O-producing microorganisms*. Applied and Environmental Microbiology, 2003. **69**: p. 1662-1669.
- [97] Henry, W., *Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1803. **93**: p. 29-276.
- [98] Setschenow, J., *Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure*. Z. Phys. Chem., 1889. **4**: p. 117-125.
- [99] Massman, W.J., *A review of the molecular diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO, and NO₂ in air, O₂ and N₂ near STP*. Atmospheric Environment, 1998. **32**: p. 1111-1127.
- [100] Pratt, K.F. and J. Pawliszyn, *Gas extraction kinetics of volatile organic-species from water with a hollow fiber membrane*. Analytical Chemistry, 1992. **64**: p. 2101-2106.
- [101] Semmens, M.J., R. Qin, and A. Zander, *Using a microporous hollow-fiber membrane to separate VOCs from water*. Journal American Water Works Association, 1989. **81**: p. 162-167.
- [102] Yang, M.-C. and E.L. Cussler, *Designing hollow-fiber contactors*. AIChE Journal, 1986. **32**: p. 1910-1916.
- [103] Al-Ghawas, H.A., D.P. Hagewiesche, G. Ruiz-Ibanez, and O.C. Sandall, *Physicochemical properties important for carbon dioxide absorption in aqueous methyldiethanolamine*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1989. **34**: p. 385-391.
- [104] Jacinthe, P.A. and W.A. Dick, *Use of silicone tubing to sample nitrous oxide in the soil atmosphere*. Soil Biology & Biochemistry, 1996. **28**: p. 721-726.

- [105] Weiss, R.F. and B.A. Price, *Nitrous oxide solubility in water and seawater*. Marine Chemistry, 1980. **8**: p. 347-359.
- [106] Koch, M., *Method to the ultra-sound degassing of liquids for dialysis*, 2014, Fresenius Medical Care Deutschland GmbH, Deutschland.
- [107] Kozyuk, O., *Device and method for degassing liquids*, 2016, Arisdyn Systems, Inc., USA . p. 15.
- [108] Tanizaki, Y. and H. Okazaki, *Internal-perfusion-type hollow-fiber membrane modules for degassing liquids*, 2015, Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Japan . p. 12pp.
- [109] Battino, R., M. Banzhof, M. Bogan, and E. Wilhelm, *Apparatus for rapid degassing of liquids 3*. Analytical Chemistry, 1971. **43**: p. 806-807.
- [110] Skoog, D.A., F.J. Holler, S.R. Crouch, B. Föllner, H.J. Möhring, and R. Niessner, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. 2013: Springer Berlin Heidelberg.
- [111] Hwang, Y.L., G.E. Keller, and J.D. Olson, *Steam stripping for removal of organic pollutants from water .1. Stripping effectiveness and stripper design*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992. **31**: p. 1753-1759.
- [112] Hwang, Y.L., J.D. Olson, and G.E. Keller, *Steam stripping for removal of organic pollutants from water .2. Vapor-liquid-equilibrium data*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992. **31**: p. 1759-1768.
- [113] Mandeville, S., *Boiler energy recovery system*, in *US Patent and Trademark office* 2013.
- [114] Paunov, P.G., *Outgassing of water by use of ultrasonics*. Ann. univ. Sofia. II. Faculte phys.-math., 1939. **35**: p. 179-202(in German, 203-5).
- [115] von Ardenne, M., *Effekte der Physik und ihre Anwendungen*. 2005: Deutsch.
- [116] Kulkarni, P., P.A. Baron, and K. Willeke, *Introduction to aerosol characterization*, in *Aerosol Measurement*. 2011, John Wiley & Sons, Inc. p. 1-13.
- [117] Pandey, P. and R.S. Chauhan, *Membranes for gas separation*. Progress in Polymer Science, 2001. **26**: p. 853-893.
- [118] Mandowara, A. and P.K. Bhattacharya, *Membrane contactor as degasser operated under vacuum for ammonia removal from water: A numerical simulation of mass transfer under laminar flow conditions*. Computers & Chemical Engineering, 2009. **33**: p. 1123-1131.
- [119] Tai, M.S.L., I. Chua, K. Li, W.J. Ng, and W.K. Teo, *Removal of dissolved oxygen in ultrapure water production using microporous membrane modules*. Journal of Membrane Science, 1994. **87**: p. 99-105.
- [120] Gal'chenko, V.F., A.Y. Lein, and M.V. Ivanov, *Methane content in the bottom sediments and water column of the Black Sea*. Microbiology, 2004. **73**: p. 211-223.

- [121] Daelman, M.R.J., E.M. van Voorthuizen, U.G.J.M. van Dongen, E.I.P. Volcke, and M.C.M. van Loosdrecht, *Methane emission during municipal wastewater treatment*. Water Research, 2012. **46**: p. 3657-3670.
- [122] Chapelle, F.H., D.A. Vroblesky, J.C. Woodward, and D.R. Lovley, *Practical considerations for measuring hydrogen concentrations in groundwater*. Environmental Science & Technology, 1997. **31**: p. 2873-2877.
- [123] Kampbell, D.H., J.T. Wilson, and S.A. Vandegrift, *Dissolved oxygen and methane in water by a GC headspace equilibration technique*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1989. **36**: p. 249-257.
- [124] Mampaey, K.E., U.G.J.M. van Dongen, M.C.M. van Loosdrecht, and E.I.P. Volcke, *Novel method for online monitoring of dissolved N₂O concentrations through a gas stripping device*. Environmental Technology, 2015. **36**: p. 1680-1690.
- [125] Masson, M., S. Marx, and C. Weitkamp, *New sensor for underwater hydrocarbon monitoring*, in *Enviro-Sense: 3rd European Symposium on Environmental Sensing* 1997: Munich, Germany.
- [126] Franatech AS: *METS METHANE SENSOR*. [abgerufen am 03.02.2017]; Verfügbar bei: http://www.franatech.com/mets_methane_sensor.html.
- [127] Schierbaum, K.D., U. Weimar, and W. Gopel, *Comparison of Ceramic, Thick-film and thin-film chemical sensors based upon SnO₂*. Sensors and Actuators B-Chemical, 1992. **7**: p. 709-716.
- [128] Gonzalez-Valencia, R., F. Magana-Rodriguez, O. Gerardo-Nieto, A. Sepulveda-Jauregui, K. Martinez-Cruz, K. Walter Anthony, D. Baer, and F. Thalasso, *In situ measurement of dissolved methane and carbon dioxide in freshwater ecosystems by off-axis integrated cavity output spectroscopy*. Environmental Science & Technology, 2014. **48**: p. 11421-11428.
- [129] Hoch, G. and B. Kok, *A mass spectrometer inlet system for sampling gases dissolved in liquid phases*. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1963. **101**: p. 160-170.
- [130] Guéguen, C. and P.D. Tortell, *High-resolution measurement of Southern Ocean CO₂ and O₂/Ar by membrane inlet mass spectrometry*. Marine Chemistry, 2008. **108**: p. 184-194.
- [131] Lloyd, D., K.L. Thomas, G. Cowie, J.D. Tammam, and A.G. Williams, *Direct interface of chemistry to microbiological systems: membrane inlet mass spectrometry*. Journal of Microbiological Methods, 2002. **48**: p. 289-302.
- [132] Caumon, M.-C., P. Robert, E. Laverret, A. Tarantola, A. Randi, J. Pironon, J. Dubessy, and J.-P. Girard, *Determination of methane content in NaCl-H₂O fluid inclusions by Raman spectroscopy. Calibration and application to the external part of the Central Alps (Switzerland)*. Chemical Geology, 2014. **378-379**: p. 52-61.
- [133] White, S.N., R.M. Dunk, E.T. Peltzer, J.J. Freeman, and P.G. Brewer, *In situ Raman analyses of deep-sea hydrothermal and cold seep systems (Gorda Ridge and Hydrate Ridge)*. Geochemistry Geophysics Geosystems, 2006. **7**.

- [134] Boulart, C., D.P. Connelly, and M.C. Mowlem, *Sensors and technologies for in situ dissolved methane measurements and their evaluation using Technology Readiness Levels*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2010. **29**: p. 186-195.
- [135] Damgaard, L.R., H. Larsen, and N.P. Revsbech, *Microscale biosensors for environmental monitoring*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 1995. **14**: p. 300-303.
- [136] Wen, G., J. Zheng, C. Zhao, S. Shuang, C. Dong, and M.M.F. Choi, *A microbial biosensing system for monitoring methane*. Enzyme and Microbial Technology, 2008. **43**: p. 257-261.
- [137] Beck, H.A., R. Niessner, and C. Haisch, *Development and characterization of a mobile photoacoustic sensor for on-line soot emission monitoring in diesel exhaust gas*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003. **375**: p. 1136-1143.
- [138] Kammermeyer, K., *Silicone Rubber as a selective barrier*. Industrial and engineering chemistry, 1957. **49**: p. 1685-1686.
- [139] Robb, W.L., *Thin Silicone Membranes - Their Permeation properties and some applications*. Annals of the New York Academy of Sciences, 1968. **146**: p. 119-137.
- [140] Rooth, R.A., A.J.L. Verhage, and L.W. Wouters, *Photoacoustic measurement of ammonia in the atmosphere - Influence of water-vapor and carbon-dioxide*. Applied Optics, 1990. **29**: p. 3643-3653.
- [141] Kosterev, A.A., T.S. Mosely, and F.K. Tittel, *Impact of humidity on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based detection of HCN*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2006. **85**: p. 295-300.
- [142] Müller, G. and M. Möser, *Taschenbuch der Technischen Akustik*. 2013: Springer Berlin Heidelberg.
- [143] Bernhard, R., U. Kathe, and L. Hoppe, *Verfahren und Vorrichtung zum Entgasen einer Flüssigkeit und Analysegerät mit der Vorrichtung*, 2013, Endress + Hauser Conducta Gesellschaft für Mess- und Regeltechnik mbH + Co. KG.
- [144] Marques, R., A. Rodriguez-Caballero, A. Oehmen, and M. Pijuan, *Assessment of online monitoring strategies for measuring N₂O emissions from full-scale wastewater treatment systems*. Water Research, 2016. **99**: p. 171-179.
- [145] Schulthess, R.V. and W. Gujer, *Release of nitrous oxide (N₂O) from denitrifying activated sludge: Verification and application of a mathematical model*. Water Research, 1996. **30**: p. 521-530.
- [146] Siegrist, H. and W. Gujer, *Nitrogen removal in activated-sludge systems including denitrification in secondary clarifiers*. Water Science and Technology, 1994. **30**: p. 101-111.
- [147] Kampschreur, M.J., W.R.L. van der Star, H.A. Wielders, J.W. Mulder, M.S.M. Jetten, and M.C.M. van Loosdrecht, *Dynamics of nitric oxide and nitrous*

- oxide emission during full-scale reject water treatment*. Water Research, 2008. **42**: p. 812-826.
- [148] Kampschreur, M.J., R. Poldermans, R. Kleerebezem, W.R.L. van der Star, R. Haarhuis, W.R. Abma, M.S.M. Jetten, and M.C.M. van Loosdrecht, *Emission of nitrous oxide and nitric oxide from a full-scale single-stage nitrification-anammox reactor*. Water Science and Technology, 2009. **60**: p. 3211-3217.
- [149] *Nitrous Oxide Sensor User Manual*, U. A/S, Editor 2012: Aarhus, Denmark.
- [150] Babbin, A.R., D. Bianchi, A. Jayakumar, and B.B. Ward, *Rapid nitrous oxide cycling in the suboxic ocean*. Science, 2015. **348**: p. 1127-1129.
- [151] Yamagishi, H., M.B. Westley, B.N. Popp, S. Toyoda, N. Yoshida, S. Watanabe, K. Koba, and Y. Yamanaka, *Role of nitrification and denitrification on the nitrous oxide cycle in the eastern tropical North Pacific and Gulf of California*. Journal of Geophysical Research-Biogeosciences, 2007. **112**: p. 1-15.
- [152] Cremer, J.W., K.M. Thaler, C. Haisch, and R. Signorell, *Photoacoustics of single laser-trapped nanodroplets for the direct observation of nanofocusing in aerosol photokinetics*. Nat Commun, 2016. **7**.
- [153] George, C., M. Ammann, B. D'Anna, D.J. Donaldson, and S.A. Nizkorodov, *Heterogeneous photochemistry in the atmosphere*. Chemical Reviews, 2015. **115**: p. 4218-4258.
- [154] Reed Harris, A.E., B. Ervens, R.K. Shoemaker, J.A. Kroll, R.J. Rapf, E.C. Griffith, A. Monod, and V. Vaida, *Photochemical kinetics of pyruvic acid in aqueous solution*. Journal of Physical Chemistry A, 2014. **118**: p. 8505-8516.
- [155] Signorell, R., M. Goldmann, B.L. Yoder, A. Bodi, E. Chasovskikh, L. Lang, and D. Luckhaus, *Nanofocusing, shadowing, and electron mean free path in the photoemission from aerosol droplets*. Chemical Physics Letters, 2016. **658**: p. 1-6.
- [156] Ray, A.K. and D.D. Bhanti, *Effect of optical resonances on photochemical reactions in microdroplets*. Applied Optics, 1997. **36**: p. 2663-2674.
- [157] Ruggaber, A., R. Dlugi, A. Bott, R. Forkel, H. Herrmann, and H.W. Jacobi, *Modelling of radiation quantities and photolysis frequencies in the aqueous phase in the troposphere*. Atmospheric Environment, 1997. **31**: p. 3137-3150.
- [158] King, M.D., K.C. Thompson, and A.D. Ward, *Laser tweezers Raman study of optically trapped aerosol droplets of seawater and oleic acid reacting with ozone: Implications for cloud-droplet properties*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**: p. 16710-16711.
- [159] Cotterell, M.I., B.J. Mason, T.C. Preston, A.J. Orr-Ewing, and J.P. Reid, *Optical extinction efficiency measurements on fine and accumulation mode aerosol using single particle cavity ring-down spectroscopy*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**: p. 15843-15856.

- [160] Haisch, C., P. Menzenbach, H. Bladt, and R. Niessner, *A wide spectral range photoacoustic aerosol absorption spectrometer*. Analytical Chemistry, 2012. **84**: p. 8941-8945.
- [161] Lack, D.A., M.S. Richardson, D. Law, J.M. Langridge, C.D. Cappa, R.J. McLaughlin, and D.M. Murphy, *Aircraft instrument for comprehensive characterization of aerosol optical properties, Part 2: Black and brown carbon absorption and absorption enhancement measured with photo acoustic spectroscopy*. Aerosol Science and Technology, 2012. **46**: p. 555-568.
- [162] Ashkin, A., J.E. Bjorkholm, and S. Chu, *Caught in a trap*. Nature, 1986. **323**: p. 585-585.
- [163] Ashkin, A., J.M. Dziedzic, J.E. Bjorkholm, and S. Chu, *Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles*. Optics Letters, 1986. **11**: p. 288-290.
- [164] Bohren, C.F. and D.R. Huffman, *Absorption and scattering by an arbitrary particle*, in *Absorption and scattering of light by small particles*. 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 57-81.
- [165] Bohren, C.F. and D.R. Huffman, *Absorption and scattering by a sphere*, in *Absorption and scattering of light by small particles*. 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 82-129.

9. Abkürzungsverzeichnis

Anammox	Anaerobe, Ammonium-Oxidierende Bakterien
AOB	Ammonium oxidierende Bakterien
BGBI	Bundesgesetzblatt
CANDO	<i>Coupled Aerobic-anoxic Nitrous Decomposition Operation</i> , gekoppelte aerobe-anoxische Nitrose-Abbau Operation
CMOS	<i>Complementary metal-oxide-semiconductor</i> , „sich ergänzender Metall-Oxid-Halbleiter “
DFB	<i>Distributed feedback</i> , verteilte Rückkopplung
ECD	<i>Electron capture detector</i> , Elektroneneinfangdetektor
EIE	<i>Easily ionizable elements</i> , leicht ionisierbare Elemente
ETH	Eidgenössische Technische Hochschule
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
GC	Gaschromatographie
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> , Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HS	<i>Head Space</i> , Dampfraum
ICP	<i>Inductively coupled plasma</i> , Induktiv gekoppeltes Plasma
ID	Innendurchmesser
IR	Infrarot
LOD	<i>Limit of detection</i> , Nachweisgrenze
MIMS	<i>Membrane-inlet mass spectrometry</i> , Membran-Einlass-Massenspektrometrie
MIR	Mittleres Infrarot
MS	Massenspektrometrie
MSD	Massenselektiver Detektor
N/DN	Nitrifikation/Denitrifikations-Verfahren
NTC	<i>Negative Temperature Coefficient</i> , Heißleiter

OPO	Optischer Parametrischer Oszillator
PA	Photoakustik
PDMS	Polydimethylsiloxan
PN/A	Partielle Nitritation/Anammox
PVC	Polyvinylchlorid
QCL	<i>Quantum Cascade Laser</i> , Quantenkaskadenlaser
QEPAS	<i>Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy</i> , Quarz-verstärkte photoakustische Spektroskopie
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
TEG	Tetraethylenglycol
TTL	Transistor-Transistor-Logik
UV	Ultraviolett
VOC	<i>Volatile organic compounds</i> , flüchtige organische Verbindungen
VT	Vibration-Translation
WS	Wandstärke
WWTP	<i>Wastewater treatment plant</i> , Kläranlage

10. Geräteverzeichnis

Gasförderpumpe	VDE0530	KNF Neuberger GmbH, DEU
GC-MS	QP2010 Ultra	Shimadzu, JPN
Lasertreiber	LDC1000	Profile, USA
Lasertreiber (QCL)	LDD-1124	Meerstetter Engineering GmbH, CH
Massendurchflussmesser red-y		Vögtlin Instruments AG, CH
N ₂ O-Microsensor		Unisense Environment A/S, DNK
Peristaltikpumpe	Ismatec MS-4 Reglo	Cole-Parmer GmbH, DEU
Rasterelektronen- mikroskop	Gemini Sigma 300 VP	Carl Zeiss Microscopy GmbH, DEU
Temperaturcontroller	TEC-1089	Meerstetter Engineering GmbH, CH

11. Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

a	Oberfläche zu Volumenverhältnis	m^{-1}
b	Membrandicke	m
c	Konzentration	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
d	Schichtdicke	m
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
E	Energie	J
E	Extinktion	
E	Extraktionseffizienz	
f	Brennweite	m
f	Frequenz	s^{-1}
F	Zellkonstante	
H	Henry-Konstante	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$
ΔH	Enthalpie	$\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$
I	Intensität	
I	Stromstärke	A
k	Stoffübergangskoeffizient	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
K_L	allg. Stoffübergangskoeffizient	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
K_H	dimensionslose Henry-Konstante	
L	Länge	m
m	Masse	kg
M	Molare Masse	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
n	Stoffmenge	mol

N	Konzentration des Absorbers	mol·L ⁻¹
p	Partialdruck	Pa
P	Leistung	kg·m ² ·s ⁻³
Pr	Permeation	1 Barrer = 10 ⁻¹⁰ cm ³ (STP) · cm/cm ² ·s·cm Hg
Q	Qualitätsfaktor	
Q	Volumenstrom	L·s ⁻¹
R	Allgemeine Gaskonstante	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
S	Löslichkeit	g·L ⁻¹
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
t _{1/2}	Halbwertszeit	s
u	Kinematische Viskosität	Pa·s ⁻¹
V	Energieverlust	J
W	gespeicherte Energie	J

Griechische Symbole

α	Gasabsorptionskoeffizient	
v	lineare Geschwindigkeit	m·s ⁻¹

