

Wissenschaftszentrum Weihenstephan
für Ernährung, Landnutzung und Umwelt
Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Umweltanalytik
der Technischen Universität München

*Untersuchungen zur on-line Analytik von Aerosolpartikeln aus anthropogenen
Verbrennungsprozessen*

Thomas Ferge

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Wilfried Huber

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. rer. nat., Dr. h. c.(RO) Antonius Kettrup
2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Ralf Zimmermann, Universität Augsburg
3. Univ.-Prof. Dr. rer. nat., Dr. agr. habil., Dr. h. c. (Zonguldak-Univ./Türkei) Harun Parlar

Die Dissertation wurde am 14.12.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 14.03.2005 angenommen.

MEINEN ELTERN

Inhalt

1. EINLEITUNG.....	1
2. METHODEN.....	7
2.1. AERODYNAMIC PARTICLE SIZER (APS).....	7
2.2. SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER (SMPS).....	9
2.2.1. <i>Differential Mobility Analyzer (DMA)</i>	10
2.2.2. <i>Condensation Particle Counter (CPC)</i>	12
2.3. ELECTRICAL LOW PRESSURE IMPACTOR (ELPI).....	15
2.4. PHOTOELECTRIC AEROSOL SENSOR (PAS).....	19
2.5. MASSENSPEKTROMETRIE.....	21
2.6. AEROSOL TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETRY (ATOFMS).....	22
2.7. ZWEISTUFIGE LASER DESORPTION/IONISATION TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETRY (L2MS).....	24
2.7.1. <i>Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (REMPI)</i>	26
2.7.2. <i>Einphotonenionisation (VUV-SPI)</i>	28
2.8. ON-LINE PARTIKELPROBENAHME.....	29
3. ON-LINE ANALYTIK DER GASPHERE IN DER BRENNKAMMER UND DER RESULTIERENDEN PARTIKELEMISSIONEN IN EINEM KLEINEN VERSUCHSREAKTOR.....	37
3.1. EINLEITUNG.....	37
3.2. METHODISCHES.....	39
3.3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	43
3.3.1. <i>Holzverbrennung</i>	43
3.3.2. <i>Einfluss der Verbrennungsbedingungen: Kurzzeitige Störungen</i>	49
3.3.3. <i>Müllverbrennung</i>	54
3.4. ZUSAMMENFASSUNG.....	60
4. PARTIKELBILDUNG IN DER BRENNKAMMER EINER HAUSMÜLLVERBRENNUNGSANLAGE.....	63

4.1.	EINLEITUNG	63
4.2.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	65
4.3.	ZUSAMMENFASSUNG	72
5.	UNTERSUCHUNG DER PARTIKELABSCHIEDEFFIZIENZ UND DES PARTIKELEINTRAGES EINES TROCKEN-ELEKTROFILTERS AN EINER KLÄRSCHLAMMVERBRENNUNGSANLAGE	75
5.1.	EINLEITUNG	75
5.2.	METHODISCHES	78
5.3.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	81
5.4.	ZUSAMMENFASSUNG	93
6.	NEUBILDUNG ULTRAFEINER PARTIKEL IM REINGAS EINER MÜLLVERBRENNUNGSANLAGE	95
6.1.	EINLEITUNG	95
6.2.	METHODISCHES	96
6.3.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	97
6.4.	ZUSAMMENFASSUNG	111
7.	AEROSOL TIME-OF-FLIGHT MASSENSPEKTROMETRIE ZUR CHEMISCHEN ANALYTIK VON RUßPARTIKELN AUS INDUSTRIELLEN VERBRENNUNGSPROZESSEN	113
7.1.	EINLEITUNG	113
7.2.	METHODISCHES	114
7.3.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	117
7.4.	ZUSAMMENFASSUNG	125
8.	UNTERSUCHUNGEN ZUR BESTIMMUNG VON ELEMENTAREM UND ORGANISCHEM KOHLENSTOFF IN STANDARDRUßPROBEN	127
8.1.	EINLEITUNG	127
8.2.	METHODISCHES	128
8.3.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	132
8.4.	ZUSAMMENFASSUNG	145

9. EINZELPARTIKELANALYTIK VON PARTIKELN AUS EMISSIONEN VON BENZINMOTOREN SOWIE DIESELRUß	149
9.1. EINLEITUNG	149
9.2. METHODISCHES	150
9.3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	153
9.4. ZUSAMMENFASSUNG	162
10. AEROSOL TIME-OF-FLIGHT MASSENSPEKTROMETRIE ZUR ANALYTIK VON BIOPARTIKELN	165
10.1. EINLEITUNG	165
10.2. METHODISCHES	166
10.3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	167
10.4. ZUSAMMENFASSUNG	179
11. ZWEISTUFIGE LASERDESORPTION/IONISATION (L2MS) ZUR ANALYTIK VON UMWELTAEROSOLPROBEN	181
11.1. EINLEITUNG	181
11.2. METHODISCHES	183
11.3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	183
11.4. ZUSAMMENFASSUNG	193
12. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	197
13. LITERATURVERZEICHNIS	205
14. LISTE EIGENER VERÖFFENTLICHUNGEN	229
15. ANHANG	233
15.1. MITTELWERTSPEKTREN DER RESULTIERENDEN CLUSTER DER CLUSTERANALYSE ZUR IDENTIFIZIERUNG DER BAKTERIENPoren (KAP. 11)	233
15.2. MITTELWERTSPEKTREN DER RESULTIERENDEN CLUSTER DER CLUSTERANALYSE DER IDENTIFIZIERTEN BAKTERIENSPOREN ZUR ANALYSE MÖGLICHER PEAKKORRELATIONEN (KAP. 11).....	240

Liste der verwendeten Abkürzungen

amu	atomare Masseneinheit
APS	Aerodynamic Particle Sizer
ATOFMS	Aerosol time-of-flight Massenspektrometrie
CPC	Condensation Particle Counter
d_a	aerodynamischer Durchmesser
d_m	Mobilitätsdurchmesser
DMA	Differential Mobility Analyzer
EC	Elemental Carbon
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
ESP	Electrostatic Precipitator
FT-LMMS	Fourier-Transform Laser Microprobe Mass Spectrometry
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
IP	Ionisationspotential
I-TEQ	International Toxicity Equivalent
KW	Kohlenwasserstoff
L2MS	zweistufige Laserdesorption/ionisation
LDI	Laserdesorption/ionisation
m/z	Masse pro Ladung
MALDI	Matrix assisted Laserdesorption/ionization
MPI	Multiphoton Ionization
MS	Massenspektrum/Massenspektrometrie
MW	Megawatt
n.d.	not detected
nm	Nanometer
Nm^3	Normkubikmeter
OC	Organic Carbon

PAK	Polyzyklischer Aromatische Kohlenwasserstoffe
PAS	Photoelektrischer Aerosolsensor
PE	Photoemission
PSL	Polystyrene Latex Spheres
REMPI	Resonance Enhanced Multiphoton Ionization
S/N	Signal to Noise ration
SMPS	Scanning Mobility Sizer
SPI	Single Photon Ionization
TC	Total Carbon
TOFMS	Time-of-flight Massenspektrometrie
UFP	ultrafeine Partikel
VUV	Vacuum-UltraViolett
µm	Mikrometer

Danksagung

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit und die Datenerhebung wurde im Zeitraum von Juli 2000 bis April 2004 im Institut für Ökologische Chemie des GSF-Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit, Oberschleißheim, sowie von August 2003 bis Oktober 2003 am Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), in Livermore (Kalifornien) durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Antonius Kettrup

danke ich sehr für die Aufnahme an seinem Institut und die ausgezeichneten Arbeitsmöglichkeiten sowie die freundliche Atmosphäre am IÖC.

Besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Ralf Zimmermann,

für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die interessante und vielseitige Themenstellung sowie sein unermüdlicher Eifer immer wieder neue interessante Aspekte aufzuzeigen. Ohne seine fachkundige Betreuung und wertvollen Anregungen wäre der größte Teil der hier vorgestellten Arbeit nicht denkbar gewesen. Darüber hinaus möchte ich mich an dieser Stelle für seinen besonders angenehmen und freundschaftlichen Führungsstil bedanken sowie seine bemerkenswerte Fähigkeit auch in scheinbar aussichtslosen Situationen Motivationsschübe vermitteln zu können.

Ich danke der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für mein Doktorandenstipendium und besonders meinem Betreuer Herrn Dr. Jan-Peter Lay für seine unkomplizierte und verständnisvolle Art.

Den Herren Dr. Matthias Frank und Dr. Eric Gard danke ich für die Ermöglichung meines Aufenthaltes am Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) und die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe.

Dem Bavarian Californian Technology Center (BaCaTeC) gilt Dank für die Bereitstellung von Reisegeldern im Rahmen der Kooperation mit dem LLNL.

Meinen Kollegen am Institut für Ökologische Chemie gilt Dank:

Herrn Dr. Jürgen Maguhn für seine stete Diskussionsbereitschaft über alle fachlichen und sonstigen Themen sowie seine Unterstützung bei der Einarbeitung in das weite Feld der

Aerosole. Ebenso gilt ihm mein besonderer Dank für die hilfreiche und tatkräftige Unterstützung bei den Messkampagnen.

Meinem Kollegen Dr. Fabian Mühlberger, der bei allen technischen Problemen schnell und bereitwillig mit brillanten Lösungen aufwartete.

Den Kollegen Thomas Adam, Stefan Mitschke, Werner Welthagen und Dr. Thorsten Streibel gilt besonderer Dank für die zahlreichen und wertvollen Diskussionen sowie für ihre bereitwillige Gewährung auf Laborasyl zum Zwecke erholsamer Kaffeepausen.

Ich danke meinen Kollegen Stephane Gallavardin und Grigory Reznikov für die Gespräche im Rahmen der Partikelanalytik wie auch ihre Unterstützung bei den Messkampagnen.

Meinen ehemaligen Kollegen Dr. Ralph Dorfner, Dr. Klaus Hafner, Dr. Maria José Martinez und Thorsten Hauler danke ich für ihre Beiträge und das gute Arbeitsklima.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Martin Blumenstock und Michael Schneider, die auch über ihre Zeit an der GSF hinaus immer bereit waren nicht nur über die fachlichen Themen zu diskutieren.

Dank gilt auch meinen Kollegen vom Bayerischen Institut für Abfallforschung (BIfA) Dr. Jürgen Schnelle-Kreis, Dr. Martin Sklorz, Hermann Nordsieck, Katja Neuer-Etscheid, Jürgen Orasche, Yongbo Liu, Anita Gottlieb, Bettina Demharter und Nicole Kühner.

Ich danke Paul Steele, Abneesh Srivastava, Keith Coffee, Herbert Tobias, Maurice Pitesky und James Birch vom LLNL für ihre hilfreiche Unterstützung bei den ATOFMS-Messungen und dem Umgang mit den Gepflogenheiten am LLNL.

Den Herren Erwin Karg und Andreas Schröppel vom Institut für Inhalationsbiologie des GSF Forschungszentrums gilt mein Dank für Bereitstellung der Rußproben für die ATOFMS-Messungen sowie für hilfreiche Anmerkungen zu vielfältigen Themen der Partikelmesstechnik.

Ich danke dem Werkstattleiter der GSF, Herrn Dietz, seinem Vorgänger, Herrn Seif, und ihrem Team Herrn Lang, Herrn Huber, Herrn Stocker, Herrn Taubert und Herrn Streitenberger, die immer schnell und unbürokratische Hilfe anboten.

Herrn Frisch danke ich für seine Hilfe bei allen Elektronik-Problemen.

Allen meinen Freunden, die dafür gesorgt haben, dass neben der Arbeit immer noch etwas Platz für Spaß in meinem Leben war sei an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Besonderer Dank gilt meiner Freundin Bianka, die mich - soweit es uns beiden möglich war - nach Kräften unterstützte. Besonders bedanken möchte ich mich bei ihr für die Bereitschaft

mich für die Zeit der Fertigstellung dieser Arbeit bei sich aufzunehmen und ihre Geduld und Nachsicht trotz der manchmal chaotischen Zustände in der Endphase.

Der größte Dank gilt jedoch meinen lieben Eltern und meiner Schwester ohne deren großartige Unterstützung im gesamten letzten Jahrzehnt diese Arbeit nicht denkbar gewesen wäre. Vor allem für ihre fantastische moralische Unterstützung auch in den schwierigeren Zeiten möchte ich mich herzlichst bedanken.

DANKE

1. Einleitung

Aerosole sind feste oder flüssige Partikel in einem umgebenden Trägergas. Damit stellt ein Aerosol streng genommen ein Zwei- oder Dreiphasensystem dar, das aus der Gesamtheit von Partikelphase und Gasphase besteht. Üblicherweise wird der Begriff Aerosol – wie auch in der gesamten vorliegenden Arbeit – gleichbedeutend mit der Partikelphase benutzt.

Beispiele für Aerosole sind zahlreich. So fallen natürliche Phänomene wie Wolken und Nebel ebenso darunter, wie auch Rauch oder durch menschliche Aktivitäten hervorgerufener Smog [1-3].

In der Atmosphärenchemie der Erde spielen Aerosole eine zentrale Rolle. Hierzu zählen sowohl atmosphärische Prozesse wie Wolkenbildung wo ultrafeine Partikel als Kondensationskerne dienen, ebenso wie Einflüsse von stratosphärischen Aerosolen auf beispielsweise die Ozonschicht über heterogene chemische Prozesse und auf den Wärmehaushalt der Erde durch die Eigenschaft der Partikel einfallendes Sonnenlicht zu streuen und damit dem Treibhauseffekt entgegen zu wirken. Je nach Eigenschaften der Partikel sind jedoch unterschiedliche Effekte zu beobachten, so dass eine Beschreibung von atmosphärischen Prozessen unter Miteinbeziehung von Aerosolen ein sehr komplexes Forschungsgebiet darstellt [1-3].

Aerosole entstehen in vielen verschiedenen Prozessen. Hierzu zählen Nukleation von gasförmigen Bestandteilen zu sehr kleinen Partikeln mit Durchmessern von einigen Nanometern, Gischtbildung auf den Weltmeeren und Entstehung von festen Partikeln durch Verdampfung des Wassers aus den feinen Tröpfchen oder aber die Entstehung von Partikeln bei Verbrennungsprozessen durch Nukleation und Kondensation von chemischen Verbindungen. Zusätzlich zu diesen primären Aerosolen spielen sekundäre Aerosole in der Atmosphärenchemie ebenso eine große Rolle. Diese entstehen durch chemische Reaktionen innerhalb der Partikel oder durch Partikelinteraktion wie auch Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Gasphase [1-3].

Die Erforschung der Aerosolbelastung der Atmosphäre im Hinblick auf mögliche Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit ist seit vielen Jahrzehnten Gegenstand wissenschaftlicher Arbeit. Eine Smogperiode im Dezember 1952 in London kostete schätzungsweise 4000 Menschen das Leben. Die Konzentrationen von Luftschadstoffen im Vergleich zu heute waren damals mit mehr als $1600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Ruß geradezu astronomisch [4]. In der folgenden Zeit wurden Immissionsgrenzwerte festgelegt, die eine Begrenzung des Schadstoffausstoßes und der Einbringung von Partikeln in die Atmosphäre bewirken sollten [5]. Als 1964 auch in Deutschland erstmals eine Immissionsbegrenzung für Staub festgelegt wurde, war allerdings das Schädigungspotential der Partikel für die menschliche Gesundheit

noch weitgehend unklar. Aufgrund signifikanter Verbesserungen der Emissionsminderung bezüglich der Partikelmasse in den Industrienationen in den folgenden Jahren schien die Bedeutung dieses Forschungsgebietes rückläufig zu sein.

Seit 1980 konnten allerdings wichtige Veränderungen bezüglich der chemischen und physikalischen Eigenschaften der partikelförmigen Luftschadstoffe beobachtet werden. Die vormals starke Luftverschmutzung aufgrund von groben Stäuben und Rauchgasen war aus den Himmeln über den Städten der industrialisierten Welt verschwunden. Aufgrund verbesserter Verbrennungsbedingungen sowohl in Industrieanlagen wie auch beispielsweise in Automotoren und intensiver Bemühungen um eine effektive Rauchgasreinigung hatte sich die Emissionssituation wesentlich verändert [6, 7]. Die Abgase aus Feuerungsprozessen enthalten heutzutage fast nur noch Partikel mit Durchmessern unter 2 μm . Die groben Partikel aus industriellen Emissionsquellen werden sehr effektiv durch die modernen Reinigungssysteme vom Rauchgas getrennt, feine und ultrafeine Teilchen gelangen jedoch mehr oder weniger ungehindert in die Atmosphäre. Während somit die Konzentration der groben Partikel wesentlich gesenkt werden konnte, ist bei der feinen (Durchmesser < 2.5 μm) und ultrafeinen (< 0.1 μm) Fraktion eine Tendenz zu höheren Emissionswerten zu beobachten [13]. Durch die fehlenden Grobpartikel, die als Koagulationspartner fungieren, kann es zusätzlich zu einer erhöhten Lebensdauer dieser sehr kleinen Aerosolteilchen kommen [13].

Epidemiologische Studien zu den Auswirkungen der Aerosole auf die menschliche Gesundheit haben statistisch signifikante Zusammenhänge aufgezeigt. Pope und Mitarbeiter konnten in ihrer so genannten „Utah-Valley-Study“ eindeutige Korrelationen zwischen partikulärer Luftverschmutzung und Auswirkungen auf die Gesundheit feststellen [8, 9]. Dazu zählten beispielsweise verminderte Lungenfunktion und Erhöhung der Mortalitätsrate, vor allem hinsichtlich respiratorischer und kardiovaskulärer Erkrankungen.

In anderen Studien wurden Partikelkonzentrationen in zwei verschiedenen Größenbereichen gemessen – als PM 10, der die gesamte Partikelmasse unter 10 μm erfasst und als PM 2.5, bei dem nur Partikel kleiner als 2.5 μm berücksichtigt werden. Die beobachteten Gesundheitseffekte konnten somit mit beiden Größenfraktionen korreliert werden. Diese Korrelationen für PM 2.5 waren hierbei sehr viel besser als für PM 10 [10, 11].

Über die Mechanismen der Wirkung von Aerosolen auf die Gesundheit gibt es heute noch keine gesicherten Erkenntnisse. Die Partikel in der Atmosphäre weisen sowohl hinsichtlich ihrer Größe als auch ihrer chemischen Zusammensetzung erhebliche Unterschiede auf. Partikel mit einem Durchmesser von mehr als 10 μm werden größtenteils im Nasen-Rachenraum abgeschieden. Für Teilchen mit einer Größe zwischen 5 – 10 μm gilt dies auch

noch zu ca. 60 – 80 %. Feine und ultrafeine Partikel gelangen jedoch sehr tief in den Atemtrakt und werden durch Diffusion abgeschieden [12].

Aufgrund der epidemiologischen Befunde haben internationale Organisationen wie die WHO die Minderung der Aerosolbelastung als das derzeit wichtigste lufthygienische Projekt bezeichnet. In den USA und Europa wurden neue Umweltstandards zur Begrenzung der Immission feiner Partikel vorgeschlagen. So galt in Kalifornien schon 1996 für PM 10 als Jahresdurchschnitt eine Maximalbelastung von $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Im Gegensatz zu den USA, wo aktuell Grenzwerte für die kleinere Partikelfraktion mit Teilchendurchmessern von weniger als $2.5 \mu\text{m}$ aufgestellt wurden, gilt in Europa die Datenlage für die Festlegung von Immissionsgrenzwerten für die feine Teilchenfraktion als noch nicht ausreichend.

Neuere epidemiologische Studien am GSF Forschungszentrum von Anette Peters und Mitarbeitern [13] haben jedoch einen weiteren Aspekt aufgezeigt. Die Gesamtpartikelmasse, die in den geltenden Grenzwerten zum Ausdruck kommt, scheint nicht der alleinige Faktor zu sein, der mit den Gesundheitsrisiken korreliert werden kann. In ihrer Arbeit konnten sie signifikante Zusammenhänge zwischen der Anzahlkonzentration der ultrafeinen Partikel ($< 0.1 \mu\text{m}$) und der relativen Mortalitätsrate feststellen. Da diese Partikelfraktion jedoch zu weniger als 1% zur Masse der Aerosole beiträgt ist, stellt sich erneut die Frage nach dem eigentlichen Wirkparameter.

Aufgrund solcher Befunde scheint die Partikelmasse als alleiniger Faktor hinsichtlich der gesundheitsschädlichen Wirkungen nicht haltbar. Neuere Hypothesen legen für die Gesundheitswirkung auch Parameter wie die Partikeloberfläche oder die chemische Zusammensetzung nahe. Tatsächlich wird die Toxizität von Partikeln durch zahlreiche organische Verbindungen (PAKs, oxy-PAKs, nitro-PAKs, etc.) verstärkt, die häufig auf der Oberfläche von unlöslichen Aerosolen (Salzpartikel, Ruß) adsorbiert sind [14]. Der größte Teil solcher Partikel mit organischen Schadstoffen entsteht bei technischen Verbrennungsprozessen. Insbesondere bei thermischen Prozessen in Feuerungsanlagen, Gas-, Benzin- und Dieselmotoren kann der Feinstaubanteil sehr hoch sein. Hauptquellen sind hierbei industrielle Produktionsverfahren, Verkehr, Kraftwerke, Industriefeuerungen sowie Kleinf Feuerungsanlagen. Bei den genannten Prozessen kommt es durch unvollständige Verbrennung zur Emission von zahlreichen Schadstoffen, vor allem polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Aerosole. Bei solchen Verbrennungsprozessen entstehen vor allem die lungengängigen Partikel mit Durchmessern kleiner als $10 \mu\text{m}$, weswegen hier ein besonderes Interesse für die weitere Reduktion der Partikelemissionen vor allem im Bereich der feinen und ultrafeinen Aerosole besteht.

Für die Aufklärung der Wirkprozesse wie auch der Mechanismen, die zur Partikelbildung in anthropogenen Verbrennungsprozessen führen, die den größten Teil der atmosphärischen Partikelbelastung ausmachen, ist eine möglichst genaue Charakterisierung dieser Aerosole notwendig. Hierzu zählen einerseits die Aufklärung der physikalischen Eigenschaften der Aerosolensembles wie die Größen- oder Massenverteilung, andererseits ist auch die chemische Zusammensetzung der Partikel von Interesse. Dies gilt gerade hinsichtlich der Aufklärung von Bildungsmechanismen oder der genaueren Charakterisierung von Gesundheitseffekten und damit besser bestimmten Immissionsgrenzen, die idealerweise auf dem oder den relevanten Wirkparametern beruhen.

Für Aussagen über dynamische Änderungen der Aerosoleigenschaften während anthropogener Verbrennungsprozesse ist eine on-line Analytik notwendig, die es erlaubt die physikalischen Parameter wie Größenverteilungen nahezu in Echtzeit zu bestimmen, da mit herkömmlichen off-line Messungen (wie beispielsweise üblichen PM 10 oder PM 2.5 Messungen) solche transienten Vorgänge nicht nachvollzogen werden können. Ebenso gilt es für die chemische Analytik von Partikeln neben der hohen Zeitauflösung auch eine Auflösung der Analytik auf Einzelpartikelebene zu erreichen. Dies spielt gerade bei der Analytik des Umweltaerosols hinsichtlich der Quellenzuordnung von Partikeln eine zentrale Rolle.

In dieser Arbeit wurden verschiedene industrielle Verbrennungsprozesse in Bezug auf charakteristische Partikeleigenschaften mit on-line Methoden untersucht. Ebenso wurden mit Einzelpartikelanalytik Untersuchungen zur Zusammensetzung von einerseits Partikeln aus Verbrennungsprozessen wie auch andererseits von Umweltaerosolen durchgeführt um charakteristische Eigenschaften dieser Partikel zu bestimmen.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

In Kapitel 2 werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden und Messgeräte kurz beschrieben.

In Kapitel 3 werden Ergebnisse zu Partikelemissionen bei der Holz- und Müllverbrennung an einem kleinen Versuchsreaktor diskutiert. Insbesondere wird hier der Zusammenhang zwischen Partikel- und Gasphase betrachtet wie auch der Einfluss der Brennbedingungen auf die Emissionscharakteristik untersucht.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit Partikelgrößenverteilungen in verschiedenen Bereichen des Brennkessels einer Hausmüllverbrennungsanlage. Besonderes Augenmerk liegt hier auf der Partikelentstehung unter stabilen Verbrennungsbedingungen sowie der generellen Problematik einer Probenahme unter Hochtemperaturbedingungen.

Mit Abgasreinigungstechnologien und deren Einflüssen auf die Partikelemissionen beschäftigen sich die Kapitel 5 und 6. Thema von Kapitel 5 sind die Abscheideeffizienz und der Wiedereintrag von Partikeln nach einem Elektrofilter unter verschiedenen Betriebsbedingungen. In Kapitel 6 wird die Neubildung ultrafeiner Partikel im Reingasstrom einer Müllverbrennungsanlage nach einem Elektrofilter in Abhängigkeit von der Gasphasenzusammensetzung beschrieben.

Mit der chemischen Zusammensetzung von Partikeln beschäftigen sich die Kapitel 7 bis 10. Kapitel 7 zeigt die Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung von Rußpartikeln in der Brennkammer einer Holzverbrennungsanlage in Abhängigkeit von den Bedingungen, die bei der Bildung der Partikel vorherrschen. Kapitel 8 diskutiert die Möglichkeiten der schnellen Bestimmung von elementarem und organischem Kohlenstoff in verschiedenen Standardpartikeln sowie anthropogen belasteten Umweltaerosolproben mit massenspektrometrischen Methoden. In Kapitel 9 wird die Anwendung von on-line Methoden auf die Analytik von Partikeln im Abgas von Benzin- und Dieselmotoren diskutiert. Kapitel 10 beschäftigt sich mit der on-line Analytik von Biopartikeln und deren Klassifizierung im Gemisch mit anthropogenen Verbrennungsaerosolen.

Kapitel 11 beschäftigt sich mit weitergehenden Untersuchungen zur chemischen Charakterisierung von Aerosolpartikeln mit Laserdesorption/Ionisation unter Trennung des Desorptions- und Ionisationsprozesses und der ersten Anwendung dieser Technik auf Tabakfilterproben sowie Umweltaerosolproben.

Kapitel 12 schließlich gibt eine Zusammenfassung der hier vorgestellten Ergebnisse sowie einen Ausblick auf zukünftige Arbeiten.

Zu Beginn der einzelnen Kapitel findet sich jeweils eine kurze Einführung in die speziell behandelte Thematik, die über die in dieser Einleitung gemachten allgemeinen Ausführungen hinausgeht.

2. Methoden

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden für die Charakterisierung von Aerosolensembles verschiedene Methoden angewendet, die zum Einen die Bestimmung von physikalischen Eigenschaften (Partikelgrößenverteilung, Anzahlkonzentrationen) sowie zum Anderen von chemischen Eigenschaften sowohl von Partikelensembles wie auch von Einzelpartikeln ermöglichen. In den folgenden Abschnitten werden diese Methoden in ihren Grundzügen beschrieben. Für ausführliche Diskussionen der Messtechnik und Geräteeigenschaften sei auf die in den einzelnen Abschnitten angegebene Literatur und dort zitierte Arbeiten verwiesen.

Grundsätzlich unterscheiden sich die mit den verschiedenen Methoden erhältlichen Größendaten je nachdem auf welchem Messprinzip die erhaltenen Daten beruhen. Hierbei sind vor allem 2 Durchmesser zu unterscheiden: der aerodynamische und der Mobilitätsdurchmesser. Der aerodynamische Durchmesser ist ein Äquivalenzdurchmesser, der auf den Trägheitseigenschaften der Partikel beruht und ist definiert als derjenige Durchmesser, den ein kugelförmiges Partikel mit Dichte 1 g/cm^3 aufweist, welches dieselben aerodynamischen Eigenschaften hat, wie das analysierte Partikel. Im Gegensatz hierzu ist der Mobilitätsdurchmesser als derjenige Durchmesser definiert, den ein Standardpartikel mit denselben Mobilitätseigenschaften im elektrischen Feld besitzt. Beim Vergleich von Größendaten, die mit Geräten erhalten werden, die auf solch unterschiedlichen Partikeleigenschaften beruhen, müssen diese Unterschiede berücksichtigt werden.

2.1. Aerodynamic Particle Sizer (APS)

Der APS (Model 3320, TSI Inc., St. Paul, MN, USA) ist ein Flugzeitspektrometer, das die Geschwindigkeit von Partikeln in einem durch eine Düse beschleunigten Luftstrom misst [3, 15].

Die Partikel werden in dem Gerät durch seitlich zugeführte partikelfreie Schleierluft auf das Zentrum des Probenluftstromes fokussiert. Der Luftstrom wird über eine Düse beschleunigt (typischerweise auf Geschwindigkeiten $> 100 \text{ m/s}$). Die Partikel, die auf das Zentrum des Luftstromes fokussiert sind werden durch die sie umgebenden Luftmoleküle über Stoßprozesse ebenfalls beschleunigt. Kleine Partikel mit aerodynamischen Durchmessern kleiner $0.3 \text{ }\mu\text{m}$ werden aufgrund ihrer geringen Trägheit auf annähernd die gleiche Geschwindigkeit wie die Luftmoleküle beschleunigt und verlassen die Düse mit fast derselben Geschwindigkeit wie die umgebende Luft. Große Partikel werden aufgrund ihrer Trägheit weniger stark beschleunigt und verlassen die Düse mit einer von ihrer Trägheit abhängigen Endgeschwindigkeit, die kleiner als die Gasgeschwindigkeit ist. Die Trägheit der

Partikel ist dabei von ihrer Dichte und geometrischen Größe abhängig. Große, dichte Partikel weisen wegen ihrer hohen Trägheit zunehmend geringere Endgeschwindigkeiten auf.

Die beschleunigten Partikel gelangen hinter der Düse in eine optische Kammer in der eine Geschwindigkeitsmessung vorgenommen wird. In dieser Kammer passiert der Aerosolstrom zwei fokussierte Laserstrahlen im Abstand von 100 μm . Durch die Aerosolpartikel gestreutes Licht wird durch einen elliptischen Spiegel auf einen Photodetektor fokussiert, der die Lichtpulse in elektrische Signale umwandelt.

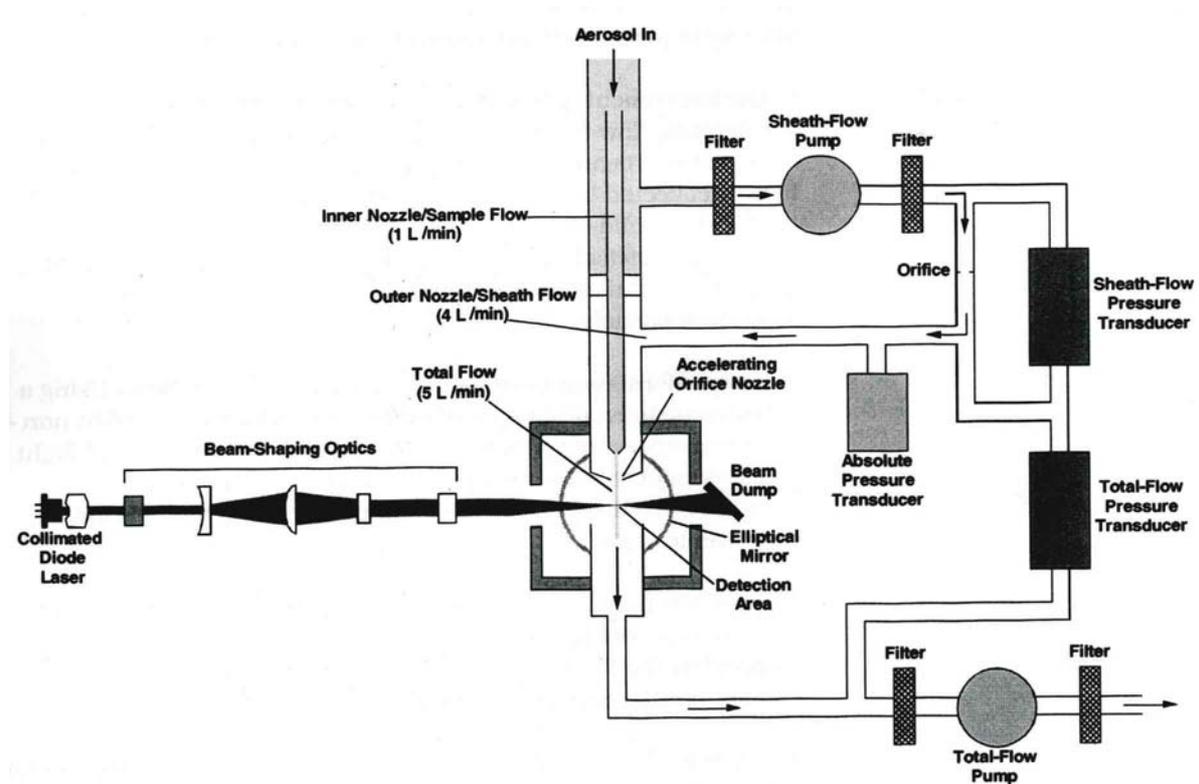


Abb. 2.1 Schematische Darstellung des APS nach [16].

Aus dem zeitlichen Abstand der so erhaltenen elektronischen Signale und der bekannten Geometrie (Abstand der beiden Laserstrahlen) kann die Geschwindigkeit der einzelnen Partikel bestimmt werden. Nach Kalibrierung des Gerätes mit Standardpartikeln (Polystyren-Latex-Sphären – PSL) kann jede aufgenommene Flugzeit in Partikeldurchmesser umgerechnet werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass es sich bei den erhaltenen Durchmessern um aerodynamische Durchmesser d_a handelt. Der aerodynamische Durchmesser ist eine übliche Größe in der Aerosolphysik und entspricht dem Durchmesser eines luftgetragenen Partikels mit Dichte 1, das bei Standardbedingungen die gleichen aerodynamischen Eigenschaften wie das analysierte Partikel aufweist [2, 3]. Sehr dichte Partikel und daher mit großer Masse bei relativ kleinem geometrischem Durchmesser weisen

einen größeren aerodynamischen Durchmesser auf als Partikel gleicher geometrischer Größe bei gleichzeitig geringer Dichte.

Der Größenbereich, der mit dem APS erfasst werden kann, reicht von 0.5 bis 20 μm wobei aufgrund der Effizienz der Lichtstreuung verlässliche Werte für Anzahlkonzentrationen nur bis zu einer minimalen Größe von 0.8 μm angenommen werden können. Die aufgenommenen Flugzeiten werden intern gespeichert und über die Kalibrierung umgerechnet, so dass Partikelanzahlen zwischen 0.5 und 20 μm in insgesamt 52 Größenklassen (logarithmische Skala) ermittelt werden können. Über den bekannten Probenfluss können aus den bestimmten Partikelanzahlen Anzahlkonzentrationen berechnet werden.

Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau des Instruments. Das Aerosol wird hinter dem Einlass sofort in den Probenfluss (durch die innere Düse) und einen Schleierfluss durch die äußere Düse geteilt. Der Probenfluss wird durch eine kritische Düse beschleunigt, die vorher abgetrennte Schleierluft wird gefiltert und dann wieder mit dem beschleunigten Aerosolstrom vereint. In der optischen Kammer wird letztendlich die Geschwindigkeit der Partikel erfasst.

Mit dem APS ist eine sehr hohe Zeitauflösung möglich, komplette Größenverteilungen im gesamten Messbereich können im Prinzip jede Sekunde ermittelt werden. Aufgrund statistischer Schwankungen wird jedoch normalerweise eine Akkumulation der Partikelgrößen über längere Zeiträume durchgeführt (10 Sekunden bis mehrere Minuten). Diese Messzeiten sind hierbei von der vorhandenen Anzahlkonzentration abhängig. Bei geringen Anzahlkonzentrationen wie im Umweltaerosol sind längere Messdauern zu bevorzugen.

2.2. Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Für die Messung der Partikelgrößenverteilung im Bereich von 3 nm bis etwa 850 nm wird ein scanning mobility particle sizer (SMPS, Model 3924, TSI Inc., St. Paul, MN, USA) verwendet. Eine Größenbestimmung von Partikeln mittels der Laserstreuung (wie in Kap. 2.1 für den APS beschrieben) ist für Partikel unterhalb 0.5 μm nicht mehr möglich. Zwar streuen auch Partikel bis zu Durchmessern von 200 nm noch Licht, jedoch ist die Menge an gestreutem Licht für eine quantitative Bestimmung nicht mehr ausreichend bzw. nur noch durch einen erheblichen apparativen Aufwand zu bewerkstelligen. Zusätzlich ist (wie in Kap. 2.1 ausgeführt) eine Größenbestimmung durch Geschwindigkeitsmessung wegen der sehr hohen Endgeschwindigkeiten nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich. Aus diesen Gründen wird für die Bestimmung von Partikelanzahlen im feinen und ultrafeinen Bereich

eine Kombination anderer Techniken benutzt, erstens die Größenklassifizierung einfach geladener Partikel aufgrund ihrer Beweglichkeit im elektrischen Feld (differential mobility analyzer - DMA) und zweitens der Vergrößerung und Zählung dieser nach Partikelgröße getrennten Partikel (condensation particle counter - CPC).

2.2.1. Differential Mobility Analyzer (DMA)

Das Funktionsprinzip des DMA (Model 3800, TSI Inc., St.Paul, MN, USA) basiert auf dem monotonen Zusammenhang zwischen elektrischer Mobilität und Partikelgröße für einfach geladene Partikel. Die Partikel gelangen im DMA zuerst in das Strahlungsfeld eines Kr-85 Strahlers, der die Aerosolpartikel einer sehr hohen Konzentration bipolarer Ionen aussetzt. Aufgrund der thermischen Bewegung kommt es zu häufigen Stößen zwischen Ionen und

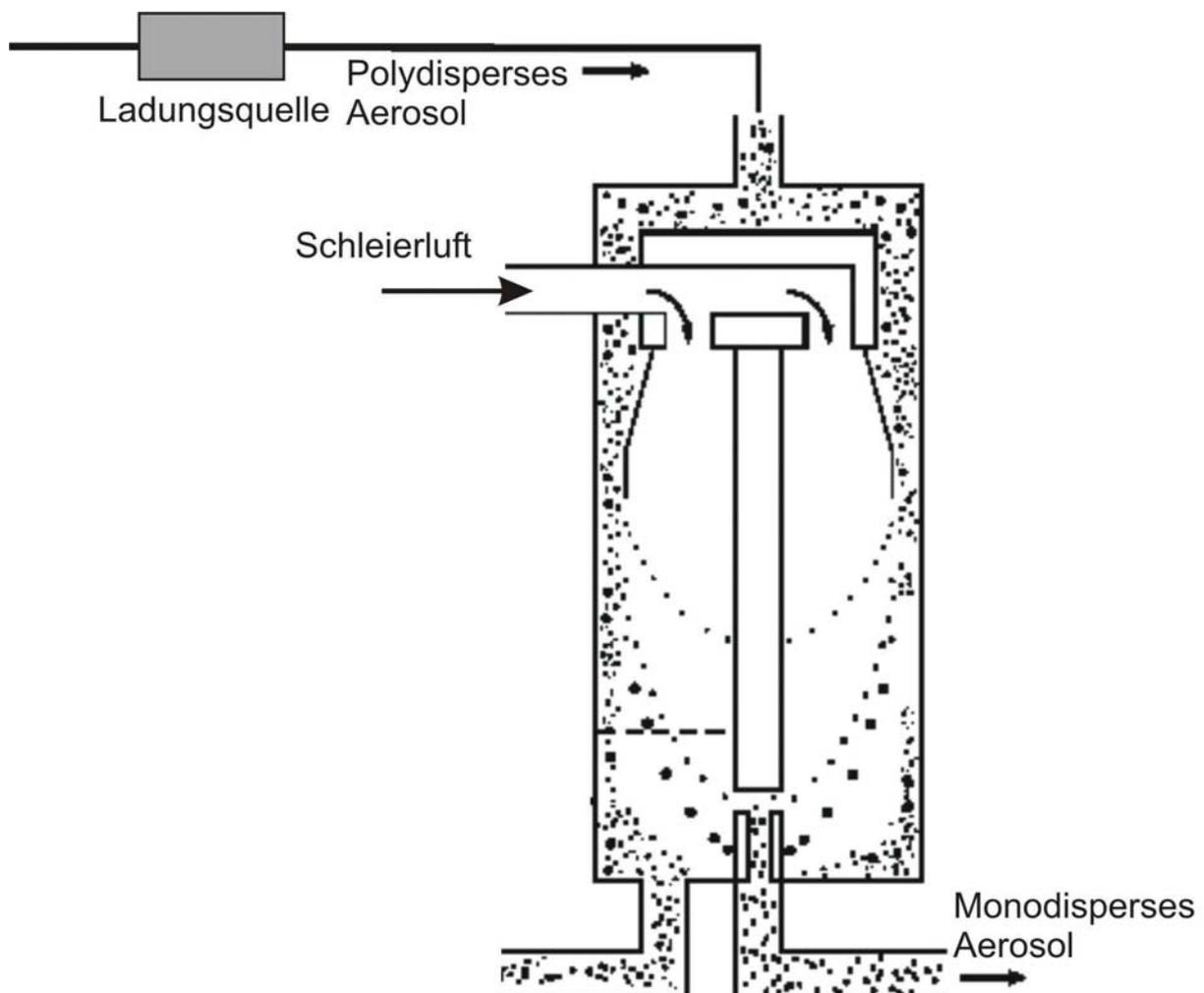


Abb. 2.2 Schematische Darstellung des DMA nach [17]. Nur Partikel eines definierten Größenbereiches können den DMA bei einer bestimmten angelegten Spannung als monodisperses Aerosol verlassen.

Partikeln wobei es zu einem Ladungsaustausch kommt. Hierbei stellt sich sehr schnell ein Gleichgewichtszustand ein, in dem die Partikel eine bipolare Ladungsverteilung tragen. Diese Ladungsverteilung ist aus theoretischen Arbeiten bekannt, so dass der Anteil der Partikel, die nur eine Ladung tragen, berechnet werden kann [18].

Die Auftrennung des polydispersen Aerosols in Partikelensembles nur einer Größe (bzw. eines sehr engen Größenbereiches) wird im DMA aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeit geladener Partikel im elektrischen Feld bewirkt. Ein Aerosolteilchen in einem elektrischen Feld, das n elektrische Ladungen trägt erfährt eine elektrische Kraft, die es relativ zum umgebenden neutralen Trägergas beschleunigt. Die resultierende Reibungskraft ergibt sich aus dem Stokeschen Gesetz und kann mit der beschleunigenden elektrischen Kraft gleichgesetzt werden, woraus sich die elektrische Mobilität der Partikel ergibt. Diese ist definiert als

$$Z_p = \frac{neC_c}{3\pi\eta d_p}, \quad (2.1)$$

wobei n die Anzahl an Elementarladungen, e die Elementarladung, C_c den Cunninghamkorrekturfaktor, η die Viskosität des Trägermediums (Luft) und d_p den Partikeldurchmesser angeben [3, 15]. Kleine Partikel weisen damit eine höhere elektrische Mobilität auf.

Für die Bewegung der Partikel im elektrischen Feld sind jedoch nicht nur die physikalischen Eigenschaften der Partikel von Interesse, sondern ebenso die Dimensionierung des verwendeten DMA. In der folgenden Formel sind die Zusammenhänge ersichtlich:

$$Z_p = \frac{q \ln(r_2/r_1)}{2\pi VL} \quad (2.2)$$

Z_p entspricht dabei der Mobilität, q dem Volumenstrom, r_2 und r_1 entsprechen den Radien der Elektroden, L gibt die Länge der Elektroden an sowie V die an der inneren Elektrode anliegende Spannung.

Für den Fall dass Volumenstrom q sowie die Viskosität η des Trägergases konstant sind, besteht somit nach Gleichung (2.1) und (2.2) für die Mobilität Z_p ein direkter Zusammenhang zwischen der Spannung V und dem Partikeldurchmesser D_p . Durch den linearen Zusammenhang ist durch Regulierung der Spannung eine genau definierte Partikelgröße einstellbar.

Zur Größenklassierung gelangt das geladene polydisperse Aerosol in den DMA (Abb. 2.2), der aus zwei konzentrischen Zylindern aufgebaut ist. Das polydisperse Aerosol sowie gefilterte Schleierluft treten am oberen Ende in den DMA ein und strömen durch den

ringförmigen Spalt zwischen den beiden Zylindern. Das Aerosol umhüllt dabei den inneren Kern aus Schleierluft, wobei es zu keiner Durchmischung der beiden laminaren Flüsse kommt. Der innere Zylinder wird auf einer bestimmten negativen Spannung gehalten, wohingegen der äußere Zylinder auf Nullpotential liegt. Dadurch entsteht ein elektrisches Feld zwischen den beiden Zylindern, das positiv geladene Teilchen durch die Schleierluft hin zur inneren Elektroden beschleunigt. Partikel werden über die gesamte Länge auf der Elektrode abgeschieden, wobei der Ort des Auftreffens von der elektrischen Mobilität der Partikel, der Flussrate im DMA sowie der Geometrie des Zylinders abhängt. Kleine Partikel mit hoher elektrischer Mobilität werden im oberen Bereich der inneren Elektrode abgeschieden, größere Partikel mit entsprechend geringerer Beweglichkeit erst im unteren Teil. Partikel in einem sehr engen Mobilitätsintervall können den DMA durch eine kleine Austrittsöffnung am unteren Ende des inneren Zylinders als monodisperses Aerosol verlassen. Dieses monodisperse Aerosol kann dann einem Partikelsensor zugeführt werden, um die Anzahlkonzentration der größenklassierten Partikel zu ermitteln. Der zugängliche Größenbereich liegt bei dem in dieser Arbeit verwendeten SMPS-System im Bereich von 20 nm bis 850 nm und ist abhängig von den gewählten Flussraten und der eingestellten Zeit, die für einen kompletten Größenscan benötigt wird. Je länger dieser Zeitraum gewählt wird, desto größer ist der insgesamt zugängliche Größenbereich. Zu beachten ist allerdings, dass mit dem DMA der elektrische Mobilitätsdurchmesser d_m ermittelt wird und nicht wie beim APS der aerodynamische Durchmesser d_a . Diese beiden Durchmesser sind, da ihre Bestimmung auf anderen Prinzipien beruhen, für identische Partikel nicht genau gleich, was für vergleichende Betrachtungen der ermittelten Größenverteilungen zu beachten ist.

2.2.2. Condensation Particle Counter (CPC)

Der CPC dient zur Detektion von feinen und ultrafeinen Partikeln bis hinab zu einer Größe von 3 nm. Da Partikel unter 500 nm Durchmesser nur mehr schwierig und unter 200 nm gar nicht mehr über Lichtstreuung zu erfassen sind, müssen die Aerosolteilchen auf eine detektierbare Größe gebracht werden. Dies wird durch die Aufkondensation einer flüchtigen Substanz und damit Generierung von leicht nachzuweisenden Tropfen erreicht [3, 15, 19].

Der CPC (Model 3025A, TSI Inc. St.Paul, MN, USA) besteht nacheinander aus einer Sättigungsstrecke, einer Kondensationsstrecke und einem optischen Detektor. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Das Aerosol wird nach dem Eintritt in das Gerät in zwei Ströme aufgeteilt, einen Aerosolstrom und einen Schleierluftstrom. Die Schleierluft wird gefiltert bevor sie in die Sättigungsstrecke eintritt, in der sie einen beheizten, mit Flüssigkeit (n-Butanol) getränkten Filzblock passiert. Der Block wird kontinuierlich mit Butanol getränkt, welches verdampft und den Schleierluftstrom mit Butanoldampf sättigt.

Der Grad der Sättigung ist durch das Verhältnis aus Partialdampfdruck P zu Sättigungsdampfdruck P_s bestimmt. Die kleinstmögliche Partikelgröße welche als Kondensationskern dienen kann wird als Kelvindurchmesser bezeichnet. Der Zusammenhang des Sättigungsverhältnisses und des Kelvindurchmessers ist in Gleichung (2.3) dargestellt:

$$\text{Sättigungsverhältnis} = \frac{P}{P_s} = \exp \frac{4gM}{\rho RTd}, \quad (2.3)$$

wobei g die Oberflächenspannung, M das Molekülgewicht sowie ρ die Dichte der Kondensationsflüssigkeit darstellen. R ist die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und d der Kelvindurchmesser.

Wenn der Wert des Sättigungsverhältnisses unterhalb des kritischen Wertes der Übersättigung liegt, ist eine Kondensation ohne Partikel nicht möglich.

Der Aerosolstrom passiert eine flussbeschränkende Kapillare und wird in das Zentrum der Kondensationsröhre fokussiert. Hier werden Aerosolstrom und der mit Butanoldampf gesättigte Schleierluftstrom vereinigt. Die beiden Ströme werden in der Kondensationsstrecke gekühlt, wodurch eine Übersättigung des Butanoldampfes erreicht wird. In diesem übersättigten Butanoldampf dienen die vorhandenen Aerosolpartikel als Kondensationskerne auf denen das Butanol kondensieren kann. Das verwendete Modell 3025A erreicht durch die Fokussierung der Partikel auf das Zentrum der Kondensationsstrecke eine verbesserte Kondensationsrate auch auf ultrafeinen Partikeln, da die größte Übersättigung im Zentrum des Flusses auftritt [20]. Aus diesem Grund erhält man auch für ultrafeine Partikel bis zu einer Größe von 3 nm eine ausreichend große Detektionseffizienz.

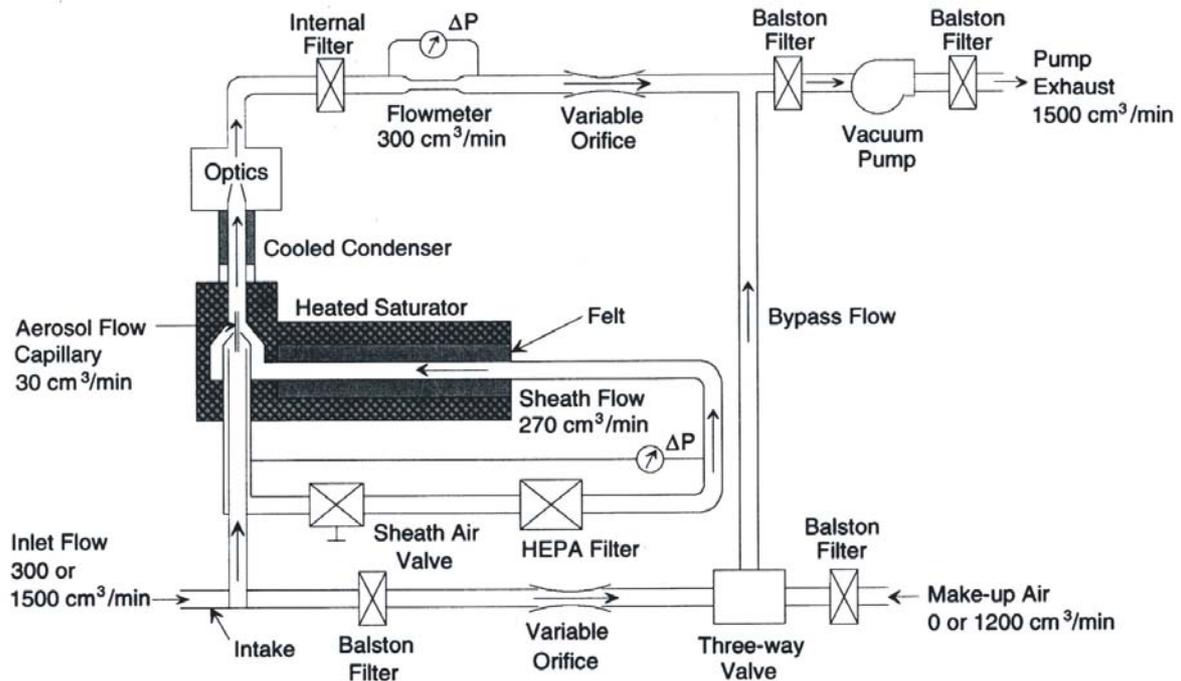


Abb. 2.3 Schematische Darstellung des CPC nach [21].

Durch die Kondensation werden die Partikel auf ein mehrfaches ihrer Größe vergrößert. Flüssigkeit, die auf den Wänden der Kondensationsstrecke kondensiert fließt zurück in die Sättigungsstrecke und wird von dem Filzblock wieder adsorbiert. Die gebildeten Tröpfchen gelangen durch eine weitere Düse in den optischen Detektor, wo sie einen Laserstrahl passieren. Das Prinzip der Erfassung der Partikel in der optischen Kammer ist ähnlich dem des APS (Kap. 2.1). Von den Partikeln gestreutes Licht wird von einem Photodetektor in elektrische Signale umgewandelt, die gezählt werden. Aus dem bekannten Volumenstrom durch den CPC und den gezählten Streuereignissen pro Zeiteinheit kann damit die Anzahlkonzentration der Partikel errechnet werden.

Die Kombination eines DMA mit einem CPC ermöglicht somit die Bestimmung der Größenverteilung von Aerosolen im Bereich von 3 nm bis ca. 850 nm. Wird am DMA eine bestimmte Größe durch Einstellung der dafür charakteristischen Spannung ausgewählt kann deren Anzahlkonzentration im CPC bestimmt werden. Durch Variieren der Spannung am DMA kann somit der gesamte zugängliche Größenbereich abgedeckt werden. Im verwendeten SMPS-System wird hierzu die Spannung kontinuierlich verändert. Über die bekannten Flussraten und Durchstromvolumina ist eine Korrelation der im DMA großklassierten Partikel mit den im CPC bestimmten Anzahlkonzentrationen möglich. Hierbei wird auch klar, dass je nach eingestellten Parametern für die Spannungsänderung die mögliche Auflösung der Größenbereiche bestimmt werden kann. Lange Scanzeiten

ermöglichen einen weiteren Größenbereich und schärfere Trenngrenzen zwischen den einzelnen Größenbereichen, da durch langsameres Durchscannen der Spannung Überschneidungen der einzelnen Größenbereiche verringert werden können. Ebenso wichtig ist die Wahl der so genannten retrace-time, während der die Spannung im DMA wieder auf den Ausgangswert zurückgesetzt wird. Wird diese recht kurz gewählt, können noch größere Partikel in den CPC gelangen, da eine gewisse Zeit für eine erneute Gleichgewichtseinstellung im DMA benötigt wird. Diese großen Partikel werden dann fälschlicherweise als sehr kleine Partikel betrachtet, wodurch es zu Artefakten am unteren Ende der Größenverteilung kommen kann. Dieser Effekt wird noch zusätzlich verstärkt, da die letztendlichen Anzahlkonzentrationen durch eine Einberechnung der Effizienzwerte des Zählers ermittelt werden. Dies gilt, da für Partikelgrößen unter 40 nm die Countereffizienz beachtet werden muss, da CPCs im ultrafeinen Bereich Partikel nur noch zu einem (gerätespezifischen) Prozentsatz detektieren. Diese Effizienz kann folgendermaßen berechnet werden:

$$\begin{aligned} \eta(D) &= a - b \left(1 + \exp\left(\frac{D - D_1}{D_2}\right) \right)^{-1} \text{ für } D \geq D_0 \\ \eta &= 0 \text{ für } D < D_0 \text{ mit} \\ D_0 &= D_2 \ln\left(\frac{b}{a-1}\right) + D_1 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Die Konstanten a , b , D_1 und D_2 müssen im Vorfeld für den verwendeten Counter über Referenzmessungen (z. B. mit einem Aerosolelektrometer) bestimmt werden. D_0 ist derjenige Durchmesser unterhalb dessen keine Messung von Partikeln mehr möglich ist.

Mit η gilt dann für die wirkliche Anzahlkonzentration

$$N_{\text{measure}} = N_{\text{true}} \eta(D). \quad (2.5)$$

Diese Effizienzwerte werden von der Steuersoftware automatisch in die bestimmten Anzahlen einberechnet. Wird für große Partikel, die aufgrund zu kurzer Scanzeiten des DMA noch in den CPC gelangen wenn laut angelegter Spannung schon kleine Partikel durch den DMA gelangen, fälschlicherweise eine solche Effizienzkorrektur vorgenommen, führt dies zu starken Abweichungen bei kleinen Partikeln.

2.3. Electrical Low Pressure Impactor (ELPI)

Das Prinzip der Impaktion von Partikeln beruht auf der unterschiedlichen Trägheit der Partikel, die direkt mit der Dichte und dem Durchmesser der Partikel zusammenhängt [3]. In einem Impaktor wird ein Aerosolstrom durch eine Düse beschleunigt und auf eine dahinter

befindliche flache Platte gerichtet. Diese Impaktionsplatte lenkt den Fluss derart ab, dass in den Stromlinien eine 90°-Biegung entsteht. Partikel deren Trägheit einen bestimmten charakteristischen Wert überschreitet, können den Stromlinien nicht folgen und impaktieren auf der Platte. Kleinere Partikel folgen den Stromlinien, haben demzufolge keinen Kontakt mit der Prallplatte und verlassen weiterhin luftgetragen den Impaktor. Abbildung 2.4 veranschaulicht diesen Zusammenhang. Idealerweise besitzen Impaktoren eine stufenförmige Abscheidkurve. In der Realität sind diese Kurven jedoch s-förmig, die aber durch die Wahl der geometrischen Parameter dem Idealfall recht gut angenähert werden kann. Die Partikelgröße bei der 50% der Partikel auf der Platte abgeschieden werden, ist dann die Abscheidkante des Impaktors. Ein gewisser Prozentsatz an Partikeln mit kleinerem Durchmesser wird auf der Impaktionsplatte abgeschieden, während ein geringer Prozentsatz an größeren Partikeln den Impaktor verlassen kann. In Abbildung 2.5 ist dieser Zusammenhang dargestellt. In Kaskadenimpaktoren sind nun mehrere solche Stufen mit verschiedenen Abscheidkanten hintereinander geschaltet, so dass sich das Aerosol in verschiedenen Größenbereichen abscheiden lässt.

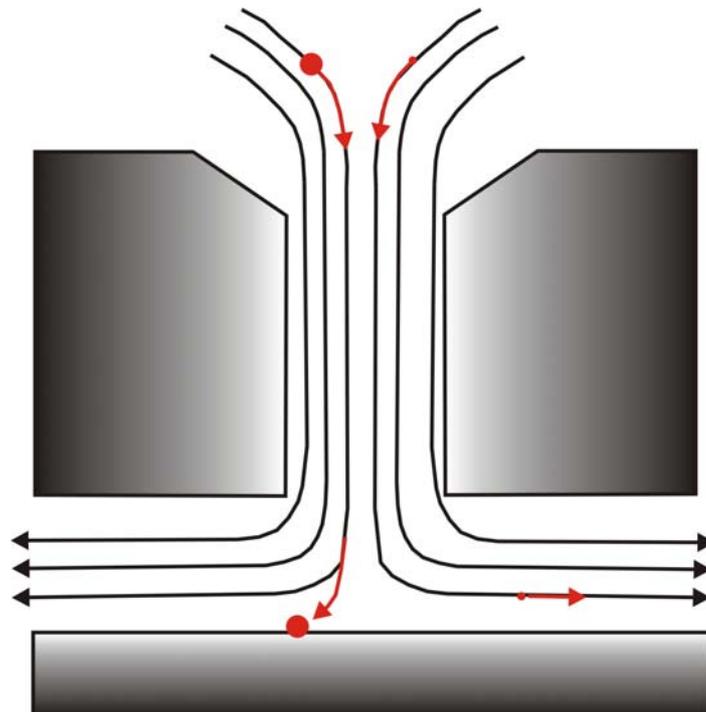


Abb. 2.4 Prinzip der Impaktion von Partikeln in Kaskadenimpaktoren. Große Partikel können den Stromlinien nicht folgen und werden auf der Prallplatte impaktiert, kleinere Partikel folgen den Stromlinien und können die Impaktionsstufe verlassen.

Beim electrical low pressure impactor (ELPI) handelt es sich um einen zwölfstufigen Niederdruck-Kaskadenimpaktor [22]. Der Vorteil solcher Niederdruckimpaktoren ist, dass mit ihnen der zugängliche auftrennbare Größenbereich zu sehr kleinen Partikelgrößen hin verschoben werden kann. Der in dieser Arbeit verwendete ELPI (Dekati Ltd, Tampere, Finnland) hat auf der letzten Impaktionsstufe einen Arbeitsdruck von 100 mbar.

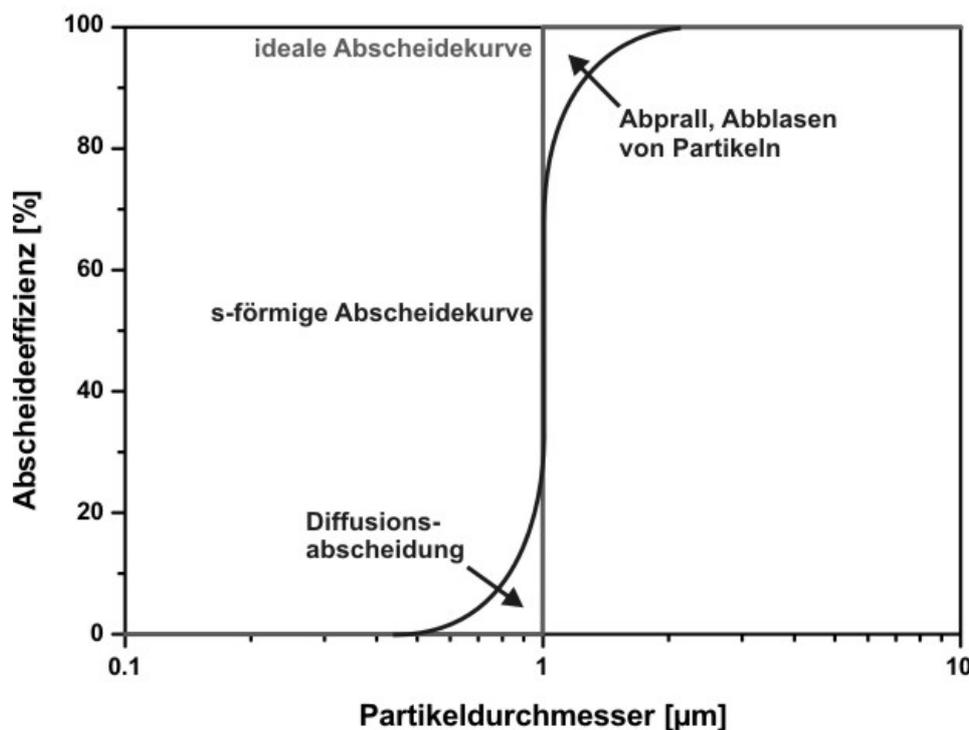


Abb. 2.5 Ideale Abscheidekurve einer Impaktorstufe. Durch Abprallen von größeren Partikeln und Diffusionsabscheidung von kleineren Partikeln kommt es zu einer s-förmigen Kurvenform.

Der entscheidende Vorteil des ELPI besteht darin, dass die Größenverteilung der Partikel on-line bestimmt werden kann. Das Proben-aerosol wird in dem Gerät zuerst durch einen unipolaren Coronacharger geleitet. Die Coronaentladung erzeugt Ionen, die über Stoßprozesse ihre Ladung an die Partikel abgeben. Geladene Partikel werden dann je nach ihrer Größe auf den Impaktionsstufen des ELPI abgeschieden. Die einzelnen Stufen sind elektrisch voneinander isoliert. Die mit den Partikeln abgeschiedene Ladung wird über ein sehr empfindliches Mehrkanalelektrometer in Echtzeit abgenommen. Je größer das vom Elektrometer registrierte Stromsignal ist, desto mehr Partikel wurden auf der Impaktionsstufe abgeschieden. Das Stromsignal jedes einzelnen Kanals ist der Anzahl der abgeschiedenen Ladungen direkt proportional. Über bekannte Eigenschaften sowohl des Impaktors als auch des Chargers (Ladungseffizienz der Partikel in Abhängigkeit von der Partikelgröße) kann die

Größenverteilung des Aerosols berechnet werden. Abbildung 2.6 zeigt eine schematische Zeichnung des Gerätes.

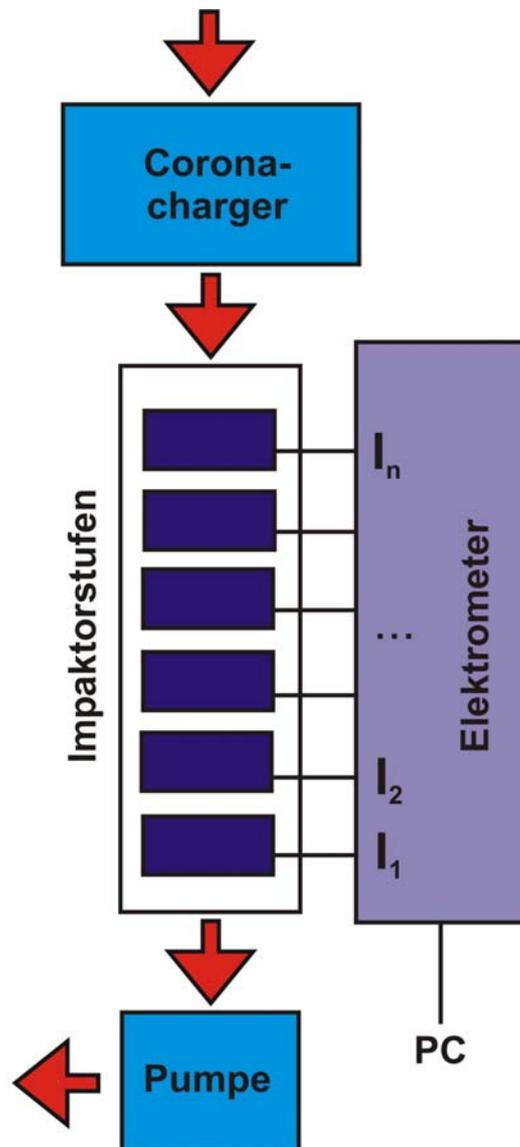


Abb. 2.6 Operationsprinzip des ELPI. Partikel werden geladen und auf den Impaktionsstufen abgeschieden. Die Ladung wird über Elektrometer abgenommen und abgespeichert.

2.4. Photoelectric Aerosol Sensor (PAS)

Der photoelektrische Aerosolsensor (PAS) dient zur qualitativen chemischen Charakterisierung von Aerosolpartikeln. Er nutzt die photoelektrische Aufladung von Partikeln, die mit UV-Licht bestrahlt werden. Als Messgröße dient hierbei der durch die Aufladung induzierte Strom bei Abscheidung der Partikel auf einem leitenden Substrat. Die photoelektrische Aktivität der bestrahlten Partikel, die die Effizienz der Aufladung bestimmt, hängt ausschließlich von den Eigenschaften der Partikeloberfläche ab. Eine Bedeckung der Oberfläche mit photoelektrisch aktiven Substanzen erhöht die Ausbeute bei der photoelektrischen Aufladung bereits bei Schichtdicken unter einer Monolage. Der hauptsächliche Zuwachs der photoelektrischen Aktivität ist eng mit der Bedeckung durch 5- und mehrkernige PAK, welche leicht ionisiert werden können, korreliert, so dass die Photoemission in erster Linie ein PAK-sensitives Verfahren darstellt [23-26]. Durch UV-Licht werden dabei über den photoelektrischen Effekt Elektronen von der Partikeloberfläche abgelöst, wodurch die Aerosolteilchen eine positive Nettoladung erhalten.

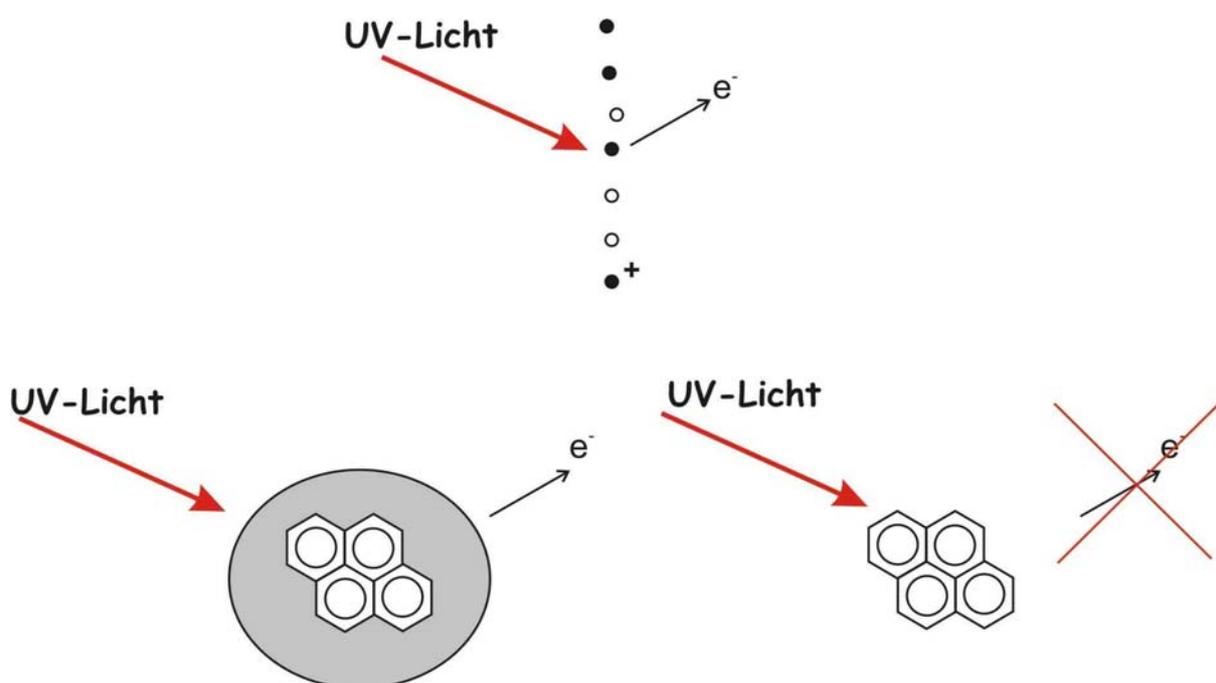


Abb. 2.7 Prinzip der Photoemission von Partikeln. Nur Partikel mit photoelektrisch aktivem Material (PAK) können Elektronen emittieren. Gasförmige PAK werden durch die verwendete Wellenlänge nicht ionisiert.

Freie Gasmoleküle oder andere geladene Partikel können die emittierten Elektronen einfangen. Die Wiedereinfangswahrscheinlichkeit (d.h. die Chance, dass ein Elektron auf ein geladenes Partikel oder ein neutrales Gasmolekül trifft) ist für große Partikel sehr hoch.

Daraus folgt, dass die Photoemission speziell für kleine Partikel im feinen und ultrafeinen Bereich sehr effektiv ist.

Das Prinzip der Photoemission von Aerosolpartikeln ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Wird ein Submikronpartikel mit Licht der Energie $h\nu$ bestrahlt, so kann im Falle der Anwesenheit eines Stoffes mit der Austrittsarbeit $\Phi_0 < h\nu$ ein Photoelektron angeregt werden und von der Oberfläche in das Trägergas diffundieren. Zurück bleibt ein positiv geladenes Partikel.

Die durch Photoemission erzeugte Ladung kann folgendermaßen beschrieben werden [27]:

$$\frac{dN^+}{dt} = f\{\Phi_{UV}, \pi(rp)^2, Y(h\nu), F, N\} \quad (2.6)$$

wobei

N^+ = Anzahl geladener Partikel,

t = Zeit,

Φ_{UV} = Lichtintensität,

$\pi(rp)^2$ = beleuchteter Querschnitt der Partikel,

$Y(h\nu)$ = photoelektrische Ausbeute (abhängig von der Lichtintensität),

F = Bedeckungsgrad des Partikels mit photoemissionsfähigem Material,

N = Partikelanzahl.

Sind Φ_{UV} , $\pi(rp)^2$, $Y(h\nu)$ und N konstant, ist die Gesamtladung ein direktes Maß der Konzentration an photoelektrisch aktiven Materialien, typischerweise oberflächlich gebundene PAKs. Für reproduzierbare Messungen ist erforderlich, dass die Lampenenergie, Partikelgeometrie und die chemische Zusammensetzung näherungsweise konstant bleiben. Die meisten Verbrennungsprozesse zeigen abhängig von der Art der Verbrennung eine einheitliche PAK-Signatur, d.h. innerhalb einer bestimmten Betriebsart produziert eine Verbrennung beständig ähnliche PAKs einhergehend mit einer bestimmten Partikelgrößenverteilung.

Der schematische Aufbau des PAS (Modell PAS2000, EcoChem, Überlingen, Deutschland) ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Der Partikelstrom wird durch eine Quarzröhre geleitet, die umgeben ist von einer Excimerlampe, die Licht der Wellenlänge 222 nm abstrahlt. Die Energie dieser Strahlung reicht nicht aus um gasförmige PAKs zu ionisieren; nur solche PAKs, die auf der Partikeloberfläche adsorbiert sind, zeigen aufgrund ihres abgesenkten Ionisationspotentials den photoelektrischen Effekt und können ein Elektron emittieren. Die geladenen Partikel strömen durch eine kurze Röhre in der eine geringe Spannung angelegt ist, um eventuell negativ geladene Partikel zu entfernen. Nur noch die positiv geladenen Aerosolteilchen werden danach auf einem Filter abgeschieden, der auf einem Faradayschen

Käfig befestigt ist. Der resultierende Ionenstrom wird über ein Elektrometer abgenommen und gemessen und dient als Maß für den Gehalt an partikelgebundenen PAKs.

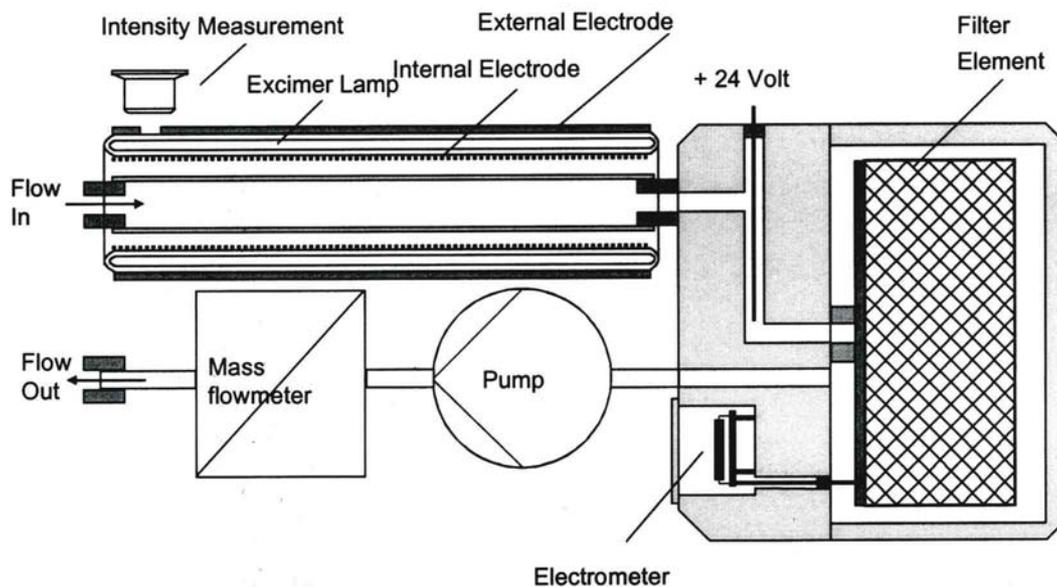


Abb. 2.8 Schematischer Aufbau des PAS nach [28].

2.5. Massenspektrometrie

Als massenspektrometrische Methoden kommen Sektorfeld-MS, Quadrupol-MS und Flugzeitmassenspektrometer in Frage [29]. Die ersten beiden Methoden haben die Eigenschaft, dass sie eigentlich Massenfilter sind, d. h. dass sie immer nur eine Masse zur Zeit nachweisen können. Die Aufnahme eines vollständigen Spektrums bedeutet daher ein zeitaufwendiges Nachstellen der Parameter. Für einen on-line Nachweis mit hoher Zeitauflösung kommen sie daher nicht in Frage. In Flugzeitmassenspektrometern (Time-Of-Flight MS, TOFMS) werden die Ionen bei einem definierten Potential V erzeugt und in Richtung des Potentialgradienten beschleunigt. Nach einer feldfreien Flugstrecke L werden sie zeitlich hintereinander gemäß

$$t = L \left[\frac{m}{2qV} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

massenaufgelöst nachgewiesen. Hierbei ist t die Ankunftszeit, m die Masse und q die Ladung der Ionen. Diese Methode erlaubt die Aufnahme ganzer Massenspektren mit theoretisch sehr hoher Repetitionsrate, die nur durch die Zeitdauer eines Flugzeitmassenspektrums (typisch zwischen 10 und 30 μs) beschränkt wird. Somit ist es

gleichzeitig möglich viele Massen zur praktisch gleichen Zeit nachzuweisen und eine sehr hohe Zeitauflösung durch Aufnahme vieler Spektren nacheinander zu verwirklichen. Die Zeitauflösung hängt nur von der Repetitionsrate ab, der praktisch durch die Datenerfassung Grenzen gesetzt sind [30].

2.6. Aerosol time-of-flight Mass Spectrometry (ATOFMS)

Die Aerosol time-of-flight Massenspektrometrie (ATOFMS) ist eine relativ junge Technik zur chemischen Charakterisierung einzelner Partikel. Die einzelnen Partikel werden hierbei ins Hochvakuum überführt, größenklassiert, ionisiert und die entstehenden Ionen massenspektrometrisch analysiert. Die Kombination der Größeninformation und der chemischen Zusammensetzung ermöglicht in Echtzeit eine umfassende Analytik von Aerosolensembles. Die ATOFMS-Technik ist in den letzten Jahren unter verschiedenen Namen in vielfältigen Anwendungen eingesetzt worden [31-36]. Einen sehr guten und umfassenden Überblick über Technik und Anwendungen gibt der Artikel von D. Suess und K. Prather [37].

Die Aerosolteilchen werden im ATOFMS als gerichteter Strahl in das Zentrum der Ionenquelle des Massenspektrometers fokussiert. Hierzu dient ein differentiell gepumptes Einlasssystem, das aus einer Abfolge von Düsen und Skimmern besteht. Wenn ein Aerosol durch eine Düse in eine Region niedrigeren Druckes expandiert, werden die Gasmoleküle beschleunigt. Durch Stöße mit diesen schnellen Gasmolekülen werden auch die Aerosolpartikel beschleunigt, allerdings ist ihre Endgeschwindigkeit geringer als die des umgebenden Gases und abhängig von ihrer Trägheit. In Aerosolmassenspektrometern sind nun mehrere solcher Druckstufen hintereinander angeordnet. Hierdurch wird zum Einen das umgebende Gas sukzessive entfernt und zum Anderen ein gerichteter schneller Partikelstrahl erzeugt, in dem unterschiedlich träge Partikel unterschiedliche Geschwindigkeiten aufweisen. Mit diesem Aufbau können Partikel bis zu Durchmessern von $d_a = 200$ nm recht gut fokussiert werden. Kleinere Partikel können den Stromlinien der Gasmoleküle besser folgen und sind daher nicht so gut fokussiert. Die Divergenz des Partikelstrahls nimmt daher mit abnehmender Teilchengröße zu. Eine Möglichkeit zur Fokussierung auch dieser feinen und ultrafeinen Partikel bieten allerdings aerodynamische Linsen [38, 39].

Der gerichtete Partikelstrahl passiert im weiteren Verlauf zwei continuous-wave Laserstrahlen. Beim Durchgang durch diese Strahlen streuen die Partikel Licht, das von Photomultipliern detektiert und in elektrische Signale umgewandelt wird. Aufgrund der bekannten Geometrie kann somit die Geschwindigkeit der Partikel bestimmt werden und über eine Kalibration des

Gerätes mit Standardpartikeln bekannten Durchmessers über eine Kalibrationskurve der Durchmesser der Aerosolpartikel bestimmt werden. Das Prinzip der Größenbestimmung entspricht hierbei der Technik des APS (Kap. 2.1), entsprechend erhält man mit dem ATOFMS den aerodynamischen Durchmesser d_a der Partikel.

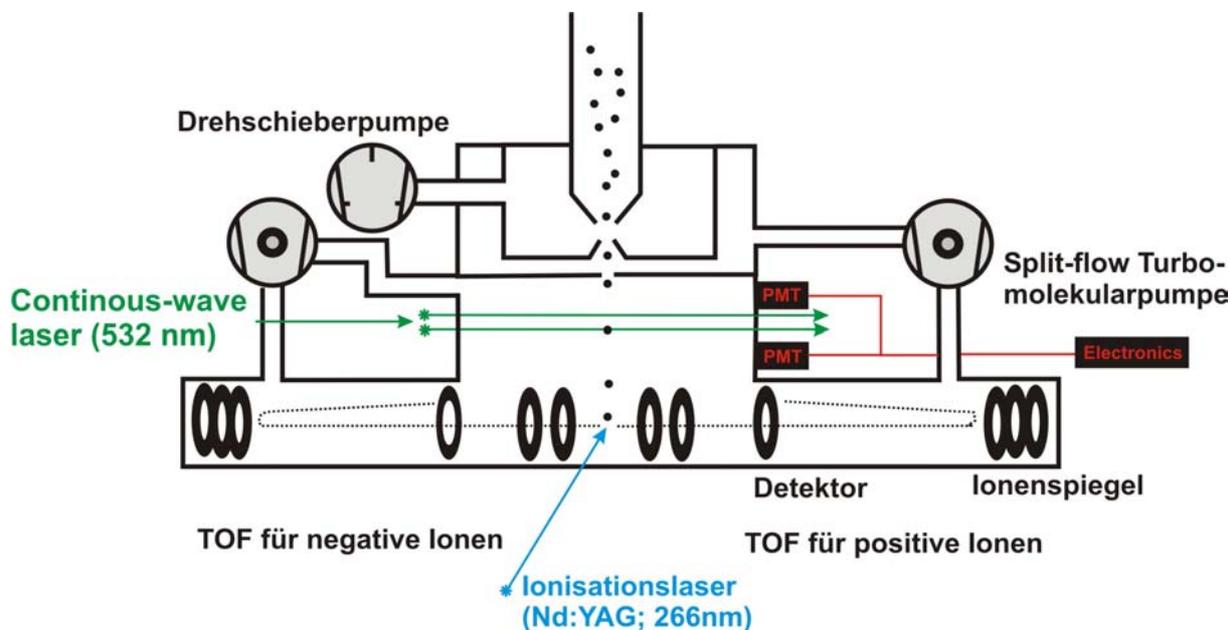


Abb. 2.9 Schematischer Aufbau eines ATOFMS. Im differentiell gepumpten Einlasssystem wird ein gerichteter Partikelstrahl erzeugt. Die Geschwindigkeit der Partikel wird durch Laservelocimetrie bestimmt. Im Zentrum der Ionenquelle werden die Partikel durch einen intensiven Laserpuls bestrahlt, desorbiert und ionisiert. Die entstehenden Ionen werden in einem bipolaren Massenspektrometer nachgewiesen.

Die so erhaltene Information über die Partikelgeschwindigkeit wird auch dazu benutzt um den Zeitpunkt zu dem das Teilchen im Zentrum der Ionenquelle ankommt zu bestimmen. Zu diesem Zeitpunkt wird ein Ionisationslaser gefeuert, der wie der Partikelstrahl ins Zentrum der Ionenquelle fokussiert ist. Trifft der Laser das Partikel, absorbiert es hochenergetische Photonen und wird in einem Schritt desorbiert und ionisiert (laserdesorption/ionisation – LDI). Dieser Prozess ist bis heute nicht im Detail verstanden, es wird jedoch davon ausgegangen dass es sich um einen thermischen Prozess handelt [40]. In verschiedenen Anwendungen kommen als Ionisationslaser unterschiedlichste Typen in Frage, von CO_2 -Lasern ($10.6 \mu\text{m}$) über Nd:YAG-Laser (266 nm) bis hin zu Excimerlasern (193 nm). Übliche Leistungsdichten liegen im Bereich zwischen 10^6 und 10^{12} W/cm^2 wobei 10^6 W/cm^2 als Schwellenwert für die Erzeugung von Ionen angenommen wird [41]. Die gebildeten Ionen (positive wie negative) werden in einem bipolaren Flugzeitmassenspektrometer analysiert.

Vorteile der ATOFMS-Technik sind einmal die sehr effiziente Ionisierung durch den LDI-Prozess, der keine Probenvorbereitung erfordert, die Vermeidung von Artefakten durch vorher analysierte Partikel und die Möglichkeit der Analytik verschiedener spektraler Charakteristika durch Anpassung der Laserenergie. Mit der ATOFMS-Technik können anorganische, organische, thermisch labile und niederflüchtige Verbindungen in und auf Partikeln analysiert werden.

Abbildung 2.9 zeigt schematisch den Aufbau eines ATOFMS. Alle ATOFMS-Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden mit einem kommerziell erhältlichen ATOFMS (Model 3800, TSI Inc., St.Paul, MN, USA) durchgeführt.

2.7. Zweistufige Laser Desorption/Ionisation time-of-flight Mass Spectrometry (L2MS)

Anders als bei der Aerosol time-of-flight Massenspektrometrie handelt es sich bei der zweistufigen Laserdesorption/ionisation time-of-flight Massenspektrometrie (L2MS) um eine off-line Methode. Hierbei wird die zu untersuchende Probe mit einem intensiven CO₂-Laserpuls bestrahlt und damit in der Probe befindliche Verbindungen desorbiert. Die desorbierten neutralen Moleküle werden erst in einem zweiten Schritt ionisiert, wobei verschiedene Wellenlängen für die Laserionisation anwendbar sind. Typische Wellenlänge sind beispielsweise 193, 248, 266 oder 308 nm (Excimer-Laser, bzw. Nd:YAG Laser) [42-44].

Der Vorteil dieses zweistufigen Prozesses ist, dass der Desorptionsvorgang von der Ionisation getrennt wird, so dass für beide Prozesse Parameter wie Laserenergie und Wellenlänge getrennt auf die Anwendung eingestellt werden können.

Das in dieser Arbeit verwendete Massenspektrometer ist in der Literatur ausführlich beschrieben [45, 46]. Eine schematische Darstellung des Gerätes ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Die zu untersuchenden Proben werden auf einem drehbaren Probenhalter in das Vakuum der Ionenquelle überführt. Für die Desorption wird ein CO₂-Laser (μ -TEA-Laser, LSI, Franklin, MA, USA) mit einer Wellenlänge von 10.6 μ m und einer Pulsenergie von 15 mJ bei einer Pulslänge von 100 ns verwendet. Der Laserstrahl wird durch eine Linse in einen Spot mit einem Durchmesser von 1 mm auf den Probenhalter fokussiert. Durch die kontinuierliche Drehung des Probenhalters wird immer frisches Material in den Desorptionsfokus gebracht. Eine komplette Umdrehung des Tellers entspricht dann einer vollständigen Messung (Abb 2.11). Die Energie des Lasers kann durch die Verwendung einer Irisblende eingestellt werden. Typische Desorptionsenergien liegen zwischen 0.7 und 1.5 mJ. Daraus ergibt sich eine Energiedichte im Desorptionsfokus von ca. 1.9 MW/cm² bei einer Pulsenergie von 1.5

mJ. Die neutralen desorbierten Moleküle können dann mit einem zweiten UV-Laserpuls ionisiert werden. Hierbei wird entweder die Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (resonance enhanced multiphoton ionization – REMPI) oder die Vakuum-Ultraviolett Einphotonenionisation (Vacuum-UV single photon ionization – VUV-SPI) verwendet. Beide Ionisationsmethoden werden in den folgenden Abschnitten kurz dargestellt. Die typische Zeitdifferenz zwischen Desorption und Ionisation beträgt 15 μs , da hiermit die größte Signalintensität im Massenspektrum erhalten werden kann [45].

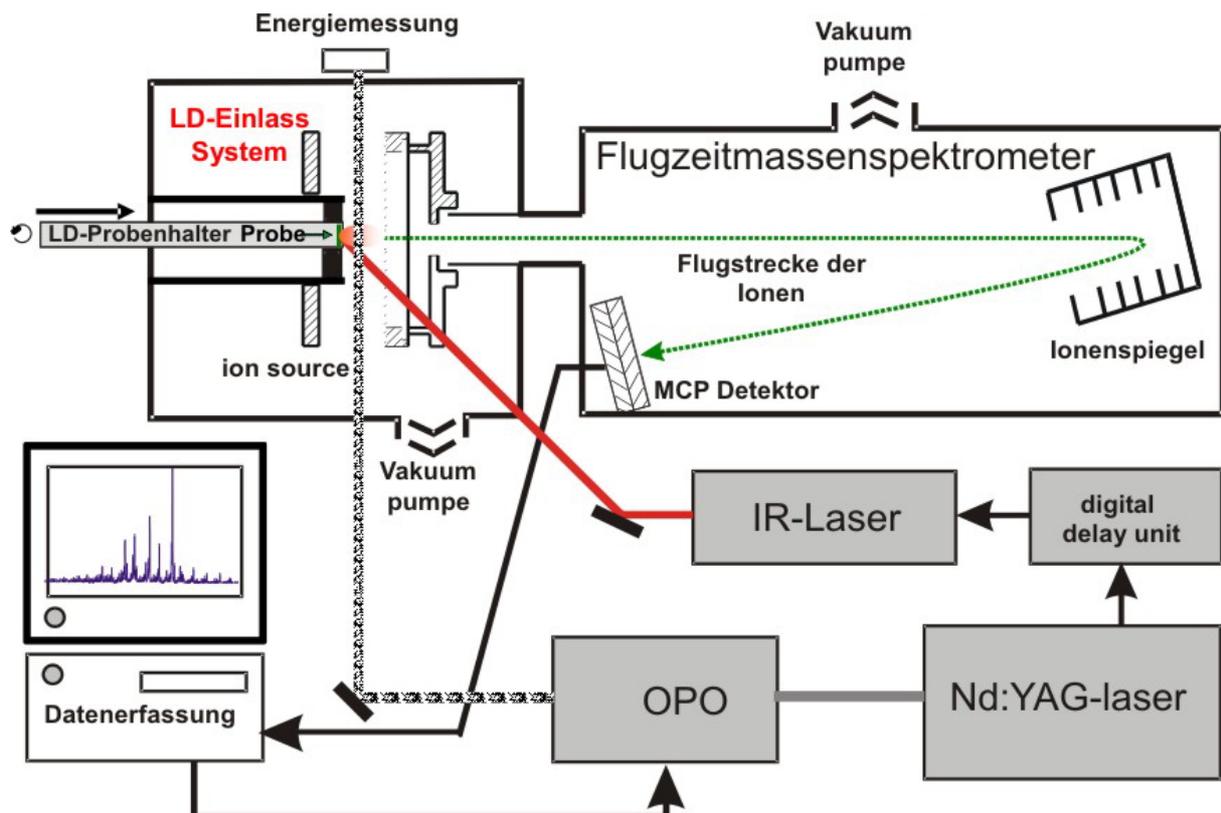


Abb. 2.10 Schematischer Aufbau des L2MS-Gerätes. Die Probe ist auf einem drehbaren Probenhalter angebracht. Substanzen werden durch einen intensiven CO_2 -Laserpuls desorbiert und mit verschiedenen Laserwellenlängen ionisiert. Ionen werden in einem Reflektoren-TOFMS nachgewiesen.

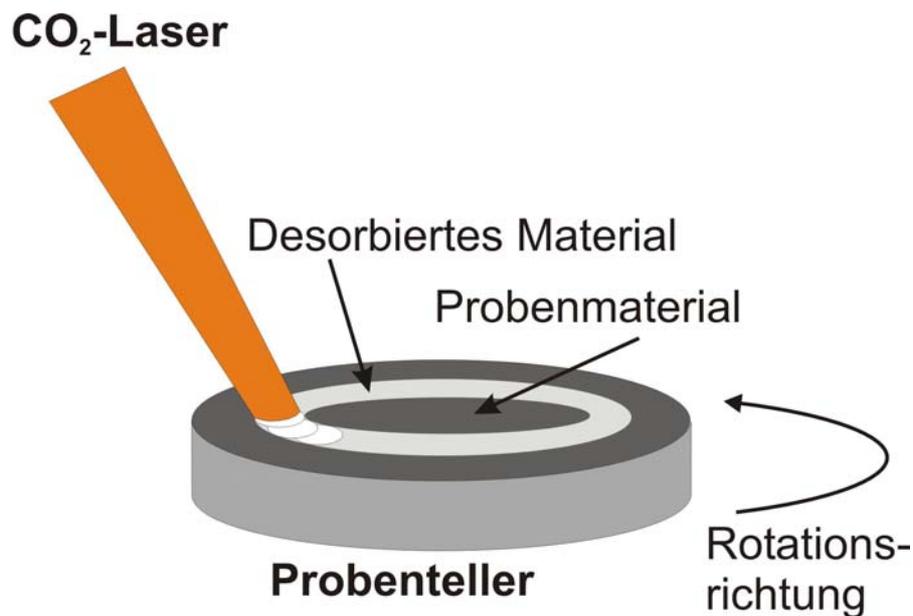


Abb. 2.11 Prinzip der kontinuierlichen Laserdesorption. Der Probenteller wird langsam gedreht, so dass für jeden Laserschuss frisches Material im Desorptionsfokus ist. Eine Messung ist nach einer vollständigen Umdrehung des Probentellers beendet.

2.7.1. Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (REMPI)

Bei REMPI werden die zu analysierenden Moleküle durch Absorption mehrerer Lichtquanten ionisiert [30, 47-50]. Hierbei ist die Energie des einzelnen Photons kleiner als das Ionisierungspotential (IP) des Moleküls. Für eine Ionisation muss das Molekül daher mehr als ein Photon absorbieren. Ist die Photonenenergie in Resonanz mit einem angeregten Molekül- oder Atomzustand, so spricht man von resonanzverstärkter Mehrphotonenionisation (REMPI), anderenfalls handelt es sich um nicht resonante Mehrphotonenionisation (MPI), die jedoch sehr viel höhere Energiedichten benötigt als REMPI. Weiterhin können Mehrphotonenionisationsprozesse nach der Anzahl der beteiligten Photonen in Zwei-, Drei- oder Mehrphotonenionisation, sowie nach der Anzahl der beteiligten Laserwellenlängen in Ein-, Zwei-, Dreifarben-Mehrphotonenionisation unterschieden werden.

Für die Anwendungen der REMPI-Technik für die analytische Massenspektrometrie werden überwiegend resonanzverstärkte Zweiphotonenionisationsprozesse eingesetzt. Da durch die Resonanzverstärkung mit relativ geringen Laserenergien gearbeitet werden kann, handelt es sich bei REMPI um eine fragmentfreie und daher weiche Ionisationsmethode. In der Ionenquelle des Massenspektrometers werden die zu analysierenden Moleküle mit

intensiven Laserlicht-Pulsen (typischer Wert: 10^6 W/cm^2 bei 10 ns Pulsdauer) bestrahlt. Eine effiziente und weiche Ionisation kann dann erfolgen, wenn die Laserwellenlänge in Resonanz mit der Anregungsenergie eines UV-spektroskopischen Übergangs des Zielmoleküls ist. Diese Resonanzverstärkung erhöht die Ionisationseffizienz um viele Größenordnungen und ist der Grund für die hohe optische Selektivität des Verfahrens. Zusätzlich muss die Summe der Energien zweier Photonen größer als das Ionisationspotential sein, damit eine Ionisation energetische möglich ist. Ebenso muss die Lebensdauer des angeregten Zustandes groß genug sein (typischerweise länger als 100 ps).

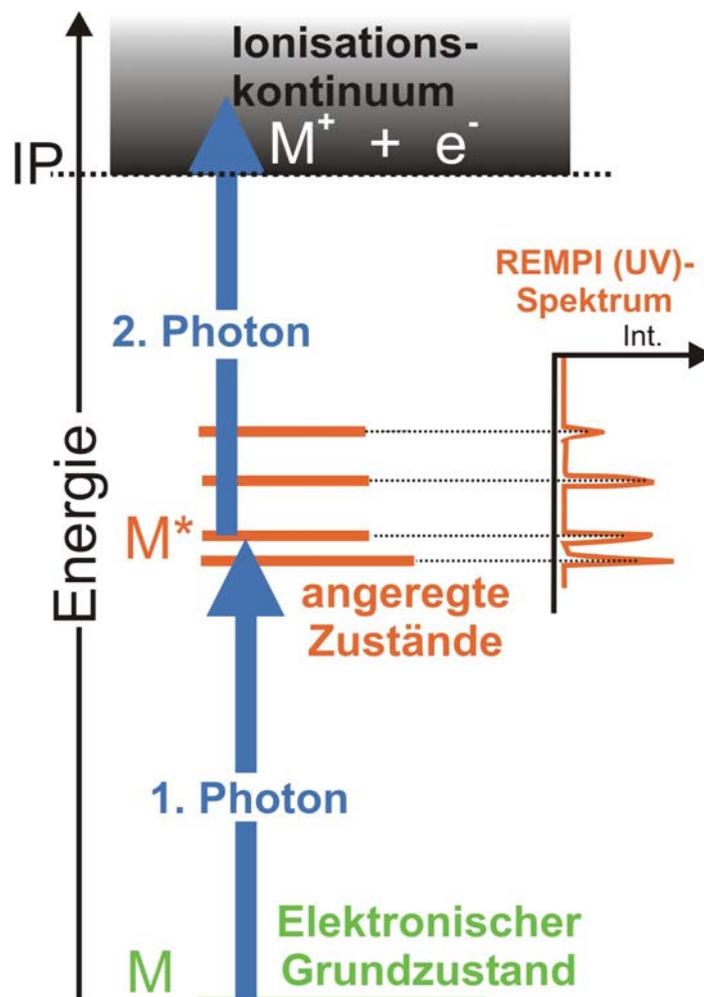


Abb. 2.12 Termschema für den REMPI-Prozess. Wenn ein Molekül über einen passenden angeregten Zustand verfügt, der eine genügend lange Lebensdauer verfügt, kann ein zweites Photon das Molekül aus diesem Zustand heraus ionisieren.

Das prinzipielle Termschema eines 1+1-REMPI-Prozesses ist zur besseren Veranschaulichung in Abbildung 2.12 dargestellt. Da Ionisationspotentiale und UV-Übergänge für verschiedene Moleküle unterschiedlich sind, können bei einer spezifischen Laserwellenlänge jeweils nur einige bestimmte Verbindungen ionisiert werden. Diese wellenlängenabhängige Selektivität ermöglicht den Nachweis von gesuchten Spurenverbindungen aus sehr komplex zusammengesetzten Proben. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Wellenlänge von 266 nm werden vor allem PAKs sehr selektiv ionisiert und können damit in komplexen Matrices nachgewiesen werden.

2.7.2. Einphotonenionisation (VUV-SPI)

Bei SPI werden die Moleküle durch Absorption von nur einem VUV-Photon, ionisiert [51, 52]. Bedingung für eine erfolgreiche Ionisation ist, dass das IP des Moleküls unterhalb der Photonenenergie liegt.

Typischerweise werden in der analytischen Massenspektrometrie VUV-Photonen mit einer Wellenlänge von 118 nm für den SPI-Prozess verwendet. Diese werden durch Frequenzverdreifung der dritten harmonischen Frequenz eines Nd:YAG Lasers (355nm) in einer Xenon Edelgaszelle durch einen nichtlinearen optischen Prozess erzeugt [53-55]. Der Verdreifungsprozess ist vergleichsweise ineffizient, da aber im Vergleich zu REMPI der Absorptionswirkungsquerschnitt für ein VUV-Photon sehr viel größer ist als derjenige für zwei UV-Photonen (REMPI), reicht eine relativ geringe Anzahl an VUV-Photonen, um ein nachweisbares Ionensignal zu erzeugen. Für die analytische Massenspektrometrie zur Untersuchung komplexer Proben bietet sich die VUV-Einphotonenionisation an, da hierdurch sowohl aliphatische wie auch aromatische Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden können. Im Gegensatz zu REMPI ist daher die Analytik auch von nichtaromatischen organischen Verbindungen möglich [56-58].

Die Selektivität der Einphotonenionisation ist naturgegeben geringer als bei REMPI. Nur Moleküle mit einem IP unterhalb der Photonenenergie können ionisiert werden. Die verwendete 118 nm Strahlung besitzt eine Energie von 10.49 eV, daher können die meisten Hintergrundgase, wie Stickstoff (IP = 15.58 eV), Sauerstoff (IP = 12.06 eV), Kohlendioxid (IP = 13.77 eV), und Wasserdampf (IP = 12.62 eV) nicht ionisiert werden. Die meisten organischen Moleküle haben jedoch ein deutlich kleineres IP als 10.49 eV und lassen sich somit bis in den unteren ppb-Bereich nachweisen. Da die Photonenenergie im Bereich der Molekül-IPs liegt, ist SPI mit laserinduziertem VUV-Licht ebenso wie REMPI eine sehr weiche Ionisationsmethode, die nur wenig zusätzliche Energie auf das gebildete Ion überträgt und somit zu geringer Fragmentierung führt. Das prinzipielle Termschema eines SPI-Prozesses ist zur besseren Veranschaulichung in Abbildung 2.13 dargestellt.

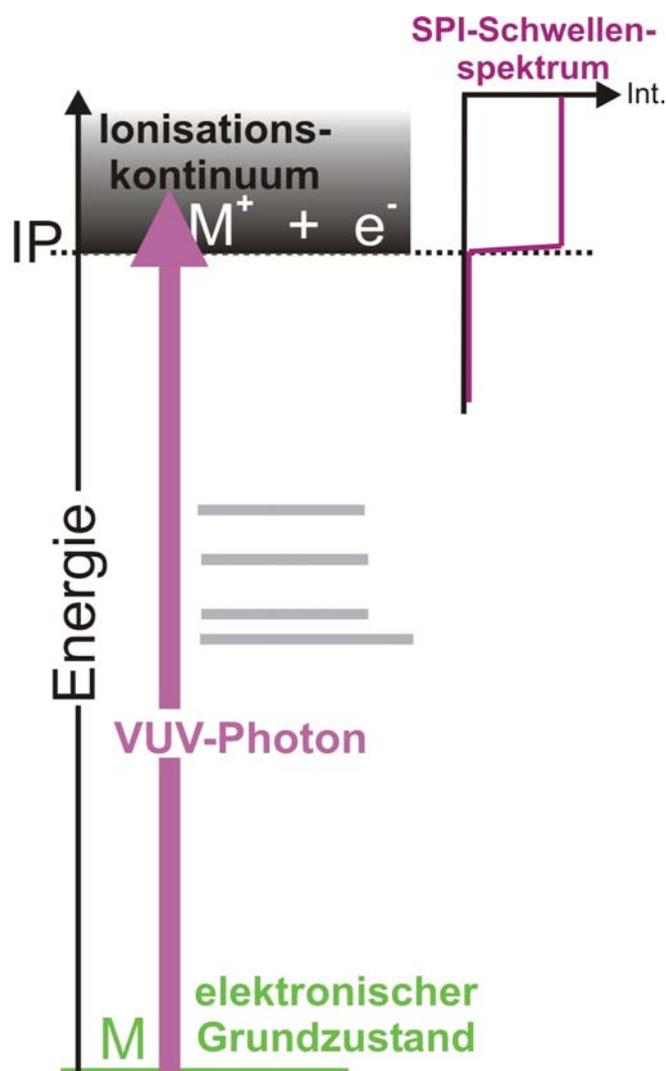


Abb. 2.13 Termschema für den SPI-Prozess. Nur wenn das Photon eine Energie größer als das Ionisationspotential des Moleküls besitzt, kann eine Ionisation stattfinden.

2.8. On-line Partikelprobenahme

Ein entscheidender Punkt für die Messung von Aerosolen aus Verbrennungsabgasen ist die Partikelprobenahme. Gewährleistet werden muss hierbei die Entnahme eines repräsentativen Teilstromes aus dem Gesamtabgasstrom. Dies beinhaltet sowohl die gleiche Größenverteilung im Proben- und Hauptstrom als auch die gleiche Konzentration der zu

analysierenden Partikel bzw. eine bekannte Verdünnung der Probe. Probleme bereiten hierbei zum einen mögliche Partikelverluste durch Trägheitseffekte beim Eintritt in die Sonde, zum anderen Verluste durch Diffusionsabscheidung und elektrostatische Effekte in der Probenahme selbst. Abbildung 2.14 zeigt schematisch mögliche Fehlerquellen für die ermittelte Größenverteilung in unterschiedlichen Partikelgrößenbereichen.

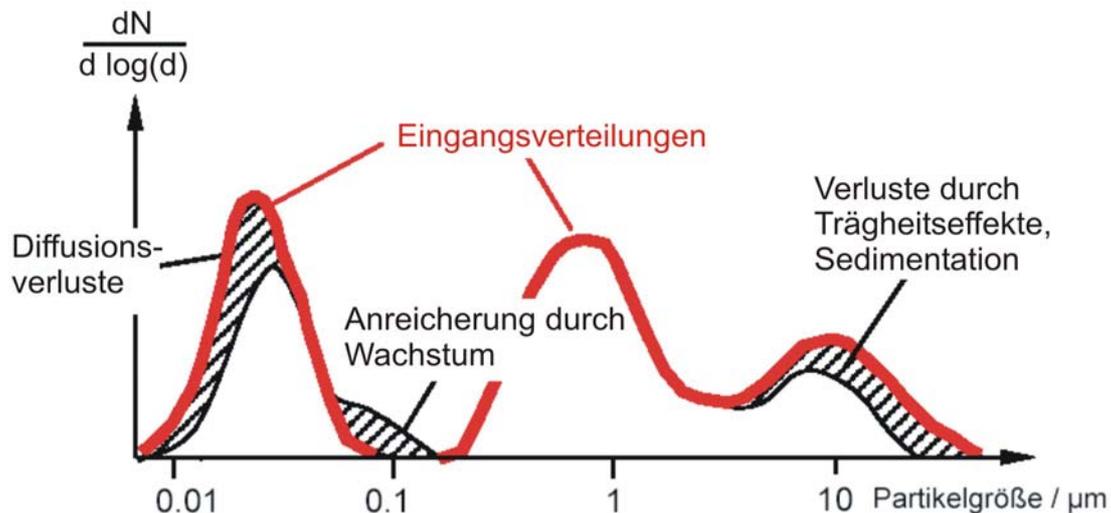


Abb. 2.14 Fehlerquellen bei der Partikelprobenahme. Große Partikel sowie ultrafeine Partikel werden durch Sedimentation und Diffusionsverluste oft unterschätzt. Im Bereich um 100 nm kann eine Anreicherung der Partikel durch Kondensationsprozesse stattfinden.

Um eine von der Partikelgröße unabhängige, repräsentative Probenahme sicherzustellen, ist es notwendig, den Teilstrom isokinetisch, also mit gleicher Geschwindigkeit wie der Hauptstrom, zu entnehmen. Abbildung 2.15 zeigt den Verlauf der Stromlinien in der Nähe einer dünnwandigen Absaugsonde. Im isokinetischen Fall ($w=v$) werden alle Partikel, die im Bereich des Öffnungsquerschnitts anströmen abgesaugt. Wird mit einer zu geringen Geschwindigkeit v abgesaugt (unterisokinetische Probenahme) entsteht an der Probenahmespitze ein Überdruck, der träge Partikel am Eintritt in die Sonde hindert. Die Stromlinien dieser Partikel werden durch die Geschwindigkeitsunterschiede in Sonde (v) und Abgaskanal (w) von der Probenahmespitze weggebogen, die Partikel gelangen nicht in die Probenahme und ihre Anzahl wird im Messergebnis unterschätzt. Der umgekehrte Fall tritt bei zu starker Absaugung auf (überisokinetische Probenahme). Hier entsteht im Bereich der Probenahmespitze ein Unterdruck, der träge Partikel in die Sonde hineinzwingt. Die Stromlinien werden zur Sondenspitze hin gebogen, die Anzahl dieser Partikel wird somit im Messergebnis überschätzt.

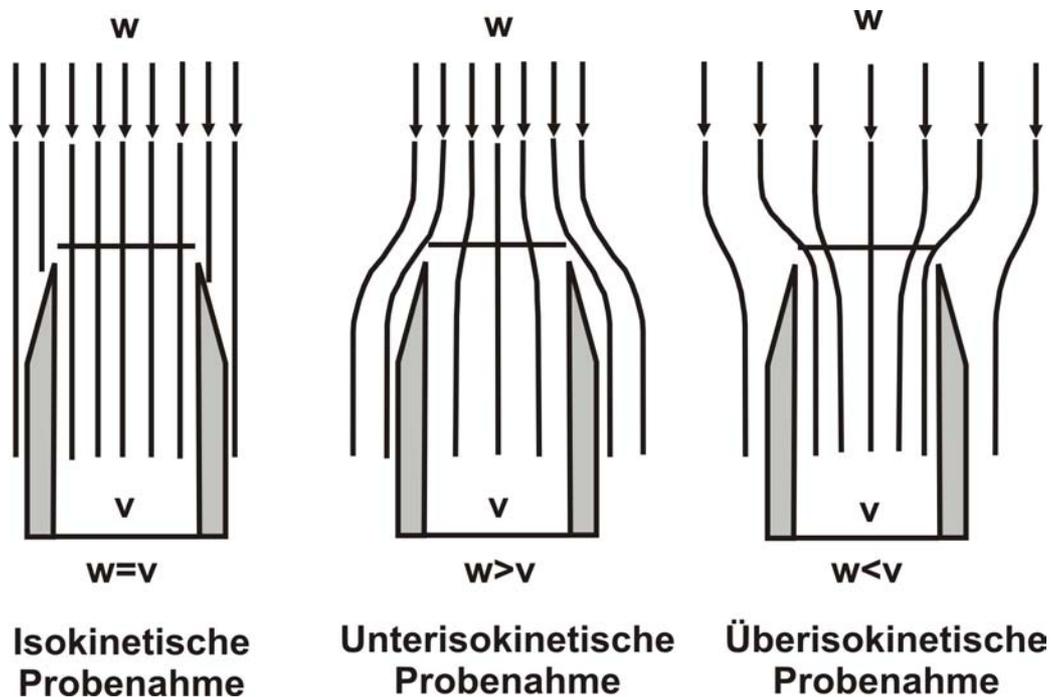


Abb. 2.15 Stromlinieverhältnisse bei unterschiedlichen Absauggeschwindigkeiten bei der on-line Partikelprobenahme. Details s. Text.

Der Fehler, der bei unterisokinetischer Entnahme entsteht, ist um ein Vielfaches größer als im umgekehrten Fall [15]. Da eine exakte Isokinetik aufgrund von Strömungsschwankungen an realen Anlagen kaum durchzuführen ist, ist es meist günstig leicht überisokinetisch abzusaugen, da der Fehler hierbei relativ gering ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Fehler ab einem Verhältnis $v/w = 1.5$ konstant bleibt [15].

Insbesondere für Anwendungen im Hochtemperaturbereich sind zusätzlich einige weitere Punkte zu beachten. So ist bekannt, dass Partikelwachstum bei der Abkühlung des Aerosols durch Kondensation gasförmiger Komponenten auf vorhandene Partikelkerne stattfinden kann. Dieser Effekt, den man sich beispielsweise beim CPC (vgl. Kap. 2.2.2) zu Nutze macht, ist bei der Hochtemperaturprobenahme ein ernstes Problem. Eine Verminderung der Kondensationseffekte kann aber durch eine schnelle Verdünnung des Aerosolstroms bewerkstelligt werden. Ebenso kann bei der Abkühlung eine Partikelneubildung durch Nukleation stattfinden, was wieder insbesondere im Hochtemperaturbereich Probleme bereitet, da bei der unvermeidlichen Abkühlung des Probenahmestromes der Taupunkt einiger Verbindungen unterschritten wird, die im realen Probegas bei entsprechend hoher

Temperatur gasförmig vorliegen. Diese Nukleation führt zur vermehrten Bildung ultrafeiner Partikel in der Probenahme.

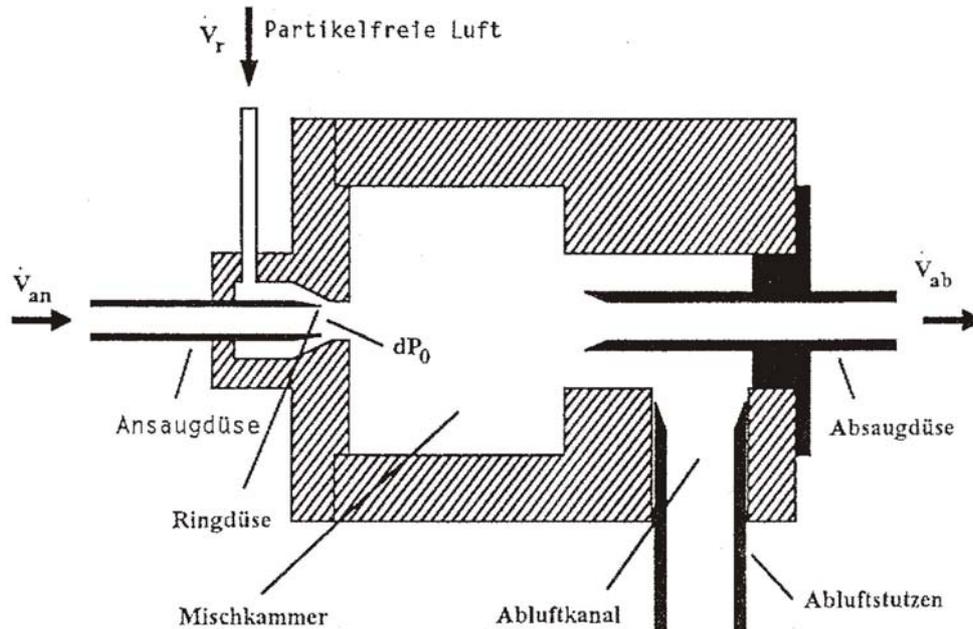


Abb. 2.16 Schematische Darstellung des Ejektorverdünners. Durch den entstehenden Unterdruck an der Ringdüse wird das zu verdünnende Aerosol in die Mischkammer gesaugt. Hier kommt es zur Durchmischung des Aerosol- und Reinluftstromes was zu einer Verdünnung des Aerosols führt.

Das in dieser Arbeit verwendete Verdünnungssystem ist so konzipiert, dass die Konzentration des Aerosols herabgesetzt wird, ohne die Partikelgrößenverteilung zu beeinflussen. Dies wird dadurch erreicht, dass eine definierte Menge partikelfreier Luft mit einer definierten Menge Aerosol homogen durchmischt wird. Aerosol- und Reinluftmenge stehen dabei in einem vorgegebenen festen Verhältnis. In Abbildung 2.16 ist schematisch eine solche Verdünnereinheit gezeigt. Partikelfreie Luft mit einem bestimmten Volumenstrom V_R umströmt durch einen Ringspalt die Ansaugdüse (Ejektorverdünner). Durch den dabei entstehenden Unterdruck wird das zu verdünnende Aerosol mit einem Volumenstrom V_{an} angesaugt und in der Mischkammer homogen mit der Reinluft durchmischt. Durch Erhöhung des Reinluftstromes vergrößert sich in gleichem Maße die Strömungsgeschwindigkeit im Ringspalt. Dadurch wächst nach Bernoulli

$$dP = \frac{1}{2} \rho v^2 \quad (2.8)$$

(wobei dP den Druckabfall an der Düse (hier den Unterdruck), ρ die Gasdichte und v die Gasgeschwindigkeit durch die Düse beschreibt), der Unterdruck an der Düse und damit der Volumenstrom V_{an} . Da beide Volumenströme über den Unterdruck gekoppelt sind und in gleicher Weise von diesem abhängen, bleibt ihr Verhältnis konstant. Mit einer solchen Verdünnungseinheit wird ein Verdünnungsfaktor von 1:10 erreicht. Durch Hintereinanderschalten mehrerer Verdünnungssysteme können ohne Probleme Verdünnungen bis zu 1:10000 erreicht werden.

Für die in dieser Arbeit diskutierten Messungen an Verbrennungsprozessen wurde eine spezielle isokinetische Probenahme verwendet, die schematisch in Abbildung 2.17 gezeigt ist.

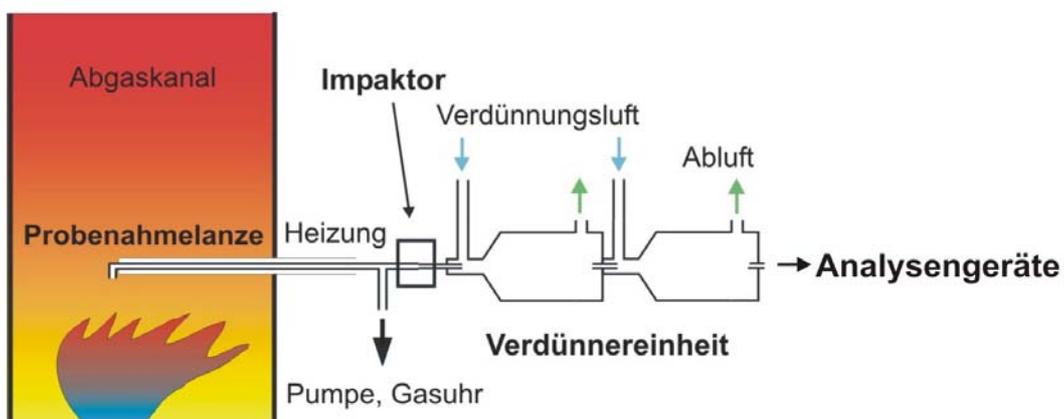


Abb. 2.17 Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Partikelprobenahme. Das Aerosol wird isokinetisch aus dem Abgasstrom abgesaugt, wobei die Gasgeschwindigkeit in der Absaugdüse durch die Pumpleistung eingestellt wird. Das Aerosol wird dann (nach einem Impaktor zur Abscheidung von Grobpartikeln) schnell mit partikelfreier Luft verdünnt und den Analysengeräten zugeführt. Durch Hintereinanderschalten mehrerer Verdünnersysteme sind so sehr hohe Verdünnungsverhältnisse möglich.

Die Zuleitungen bestehen sämtlich aus Quarzglas um eine möglichst wenig reaktive Oberfläche zu gewährleisten. Die Probenahmelanze ist in Gegenrichtung zum Abgasstrom gebogen, wobei der Düsendurchmesser je nach Abgasgeschwindigkeit variiert. Typische Abgasgeschwindigkeiten schwanken an großtechnischen Anlagen zwischen 6 m/s und 20 m/s. Die Probe wird mit einer Pumpe (4,5 m³/h) abgesaugt, wobei die Saugleistung und damit die Strömungsgeschwindigkeit in der Probenahme über ein Falschlufventil eingeregelt werden kann. Ein kleiner Teil wird in einer Verzweigung durch ein enges Glasröhrchen

wiederum isokinetisch abgetrennt und durch einen Impaktor oder einen Zyklon geleitet, in dem große Partikel abgeschieden werden. Das Aerosol wird dann mit partikelfreier Luft verdünnt (Verdünner VKL 10-E SN, Palas GmbH, Karlsruhe, Deutschland). Bis zur einschließlich ersten Verdünnungsstufe ist die Probenahme komplett auf ca. 200 - 250°C geheizt um Kondensationseffekte zu vermeiden.

Der so verdünnte Aerosolstrom wird dann aufgeteilt und den jeweiligen Messsystemen zugeführt.

In Kapitel 4 findet sich eine weitergehende Diskussion der Probenahme und auftretender Probleme im Hochtemperaturbereich sowie ein Ausblick auf mögliche neue Entwicklungen zur Vermeidung der angesprochenen Probleme.

3. On-line Analytik der Gasphase in der Brennkammer und der resultierenden Partikelemissionen in einem kleinen Versuchsreaktor

3.1. Einleitung

Die Untersuchung von Verbrennungsprozessen ist eine zentrale Fragestellung in der analytischen Chemie und Umweltanalytik, da die Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen die größte Quelle anthropogener Luftverschmutzung darstellt. Die Emissionen aus Verbrennungsprozessen bestehen aus Gasphasenspezies wie auch partikulären Bestandteilen (Aerosole). Für eine umfassende Beschreibung von Verbrennungsprozessen ist es somit unabdingbar sowohl Gas- als auch Partikelphase in Betracht zu ziehen.

Wie in Kapitel 1 kurz dargestellt, werden Untersuchungen zur Aerosolemission von Verbrennungsprozessen durch epidemiologische und toxikologische Untersuchungen motiviert [8, 10, 13, 59-64]. In besonderem Interesse stehen dabei Verbrennungsprozesse, da industrielle Verbrennungsanlagen und Verkehrsemissionen die Hauptquellen des anthropogenen Anteils der atmosphärischen Partikelfracht darstellen [65-67]. Im Zusammenhang mit der Analytik solcher Partikelemissionen sind sowohl physikalische (Anzahlkonzentrationen und Partikelgrößenverteilungen) als auch chemische Charakterisierung für ein tieferes Verständnis der Bildungsmechanismen wie auch der möglichen Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit notwendig. So werden Rußpartikel aus Verbrennungsprozessen als inhalierbare Träger hochkarzinogener Verbindungen wie polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) diskutiert [68, 69]. Für die Entwicklung prozessintegrierter Maßnahmen zur Verminderung von Aerosolemissionen ist die Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Partikeleigenschaften und Betriebsbedingungen von Verbrennungsanlagen (wie Luftzufuhr und Brennstoffmenge) eine notwendige Voraussetzung.

Generell gibt es zwei Hauptquellen für Partikelemissionen aus Verbrennungsprozessen: Partikel können erstens aus anorganischem Material im Brennstoff gebildet werden sowie zweitens aus unvollständig verbranntem Material des organischen Anteils des Brennstoffes [70, 71]. Im ersteren Fall enthalten die Partikel hauptsächlich anorganische Salze (eine Mischung aus Alkaliverbindungen, Sulfaten, Nitraten und Silikaten), in letzterem bestehen die Partikel hauptsächlich aus Ruß und unverbranntem organischem Material. Diese beiden Partikeltypen können entweder als komplexe interne oder externe Mischung vorliegen. Die Emission von Partikeln ist dabei eng mit den Verbrennungsbedingungen gekoppelt. Dies gilt

in besonderem Maße für Aerosolpartikel der zweiten Art, von denen vermutet wird, dass sie einen erheblichen Einfluss auf die Gesundheit aufweisen [72].

In zahlreichen Studien wurden die Auswirkungen von Prozesssteuerungsmaßnahmen auf die Aerosolemissionen von Verbrennungsprozessen untersucht. Speziell im Falle der Holzverbrennung wurde hier sehr viel Arbeit geleistet, da Biomasse als CO₂-neutraler Brennstoff von großem Interesse als Energielieferant ist. Partikel aus Biomasseverbrennung sind hauptsächlich im Submikrometerbereich zu finden [73]. In großen Biomasseverbrennungsanlagen beispielsweise wurden typische Größenverteilungen der Partikel mit Maxima im Bereich von 150 – 300 nm und Anzahlkonzentrationen von 1.0×10^7 – 2.0×10^7 cm⁻³ gefunden [74]. Andere Studien zeigen ähnliche Ergebnisse mit Maxima der Größenverteilung im Bereich von 100 nm, wobei bei geringerer Sauerstoffzufuhr und damit unvollständigerer Verbrennung eine Verschiebung zu größeren Partikeln festgestellt werden kann [75-77]. Allgemein können große Verbrennungsanlagen unter stabileren und damit weniger instationären Verbrennungsbedingungen betrieben werden. Da hier Luft- und Brennstoffvolumina größer sind, werden die Einflüsse lokaler Fluktuationen im Verbrennungsprozess ausgeglichen. Aus diesem Grund weisen Partikel, die aus großen Verbrennungsanlagen stammen nur eine relative geringe organische Fraktion auf [74, 78-80]. Emittierte Partikel im Submikronbereich bestehen hauptsächlich aus Kaliumchlorid und Kaliumsulfat, wohingegen grobe Partikel (mit Durchmesser über 1 µm) andere Spezies wie Kalzium, Magnesium, Silizium oder Aluminium aufweisen. Diese chemische Zusammensetzung zeigt, dass solche Partikel aus den Ascherückständen des Brennstoffes stammen [71, 78, 79, 81, 82]. In kleinen schubweise betriebenen Verbrennungsöfen zeigt die Partikelanzahlkonzentration dagegen größere Variationen (zwischen 10^7 und 10^{10} cm⁻³) [83-85]. Hierbei beeinflusst die überschüssige Luftmenge die Anzahlkonzentration. So kann beobachtet werden, dass in automatischen und dauerhaft betriebenen Holzhackschnitzelanlagen die Anzahlkonzentration abnimmt, wenn die Sauerstoffkonzentration im Abgaskanal verringert wird [83, 84]. Zusätzlich ändert sich die Anzahlkonzentration der emittierten Partikel im Verlauf der verschiedenen Verbrennungsphasen. So weist beispielsweise die Größenverteilung während der Anfangsphase ein Maximum bei ca. 200 nm auf, während der Verbrennung bei 150 nm und während des Ausbrandes bei ca. 50 nm [85, 86]. Wie bei der Biomasseverbrennung in großen Anlagen sind die Partikel größtenteils anorganischer Natur und bestehen hauptsächlich aus Kaliumsalzen (Chloride, Sulfate). Der Anteil organischen Kohlenstoffs kann in den emittierten Partikeln unter Bedingungen der vollständigen Verbrennung bei gerade 1-10% liegen [87].

Für ein Verständnis der Bildungsmechanismen ist die Untersuchung der direkten Auswirkung von Prozessparametern auf die Emission von Partikeln notwendig. Lillieblad und Mitarbeiter untersuchten den Einfluss einiger Prozessparameter auf die Emission von Partikeln (unter 1 μm) und Gasphasenspezies (z.B. PAKs) bei der Biomasseverbrennung [76]. Hierbei ergab sich eine Abhängigkeit der Anzahlkonzentration von der Brennstoffmenge. Erhöhte Partikelkonzentrationen konnten bei höherer Brennstoffmenge beobachtet werden. Kalium und Schwefel dominieren für alle Befüllungen die chemische Zusammensetzung der Submikronpartikel; diese beiden Elemente machen 69 - 87 % der gesamten analysierten Masse aus. Die Konzentration von elementarem Kohlenstoff war bei niedriger Brennstoffmenge geringer im Vergleich zu einem mittleren Befüllungsgrad, was in Übereinstimmung mit einer Zunahme der CO-Konzentration und Gesamtmenge an Kohlenwasserstoffen bei niedriger Befüllung steht und auf Prozesse unvollständiger Verbrennung hinweist.

Die Konzentration kohlenstoffhaltiger Partikel kann durch Prozessmaßnahmen beeinflusst werden [88]. So tritt beispielsweise bei Zusatzfeuerungen mit Ölbrennern ein ausgeprägtes Maximum in der Partikelgrößenverteilung bei ca. 30 nm auf. Solche neu gebildeten Partikel stammen größtenteils aus unverbranntem Kohlenstoff (Ruß) [89, 90].

Eine Korrelation von Verbrennungsbedingungen mit der Emission von Gasphasenspezies und Partikeln erfordert on-line Techniken für eine zeitaufgelöste Analytik der Gas- und Partikelphase. Laserbasierte massenspektrometrische Methoden sind für die on-line Analytik der Gasphasenkomponenten (v.a. PAKs) in Verbrennungsabgasen sehr gut geeignet [30, 56, 91-99]. Zusätzlich kann der photoelektrische Aerosolsensor (PAS) für die on-line Analytik von partikelgebundenen PAKs als Summenwert genutzt werden, was Auskunft über die chemische Zusammensetzung der Partikel gibt [26, 85, 100-102].

3.2. Methodisches

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Verbrennungsversuche im Rohgas an einem Chargenrostofen durchgeführt. Die Gasphase wurde mit lasermassenspektrometrischen Methoden (single photon ionization time-of-flight mass spectrometry – SPI-TOFMS) analysiert, die Partikelemissionen wurden hinsichtlich ihrer Größenverteilung und chemischen Zusammensetzung (zugänglich als Summensignal der PAKs mit dem PAS) untersucht.

Die Verbrennungsexperimente wurden in einem kleinen Versuchsreaktor durchgeführt, der eine thermische Kapazität von 50 – 150 kW besitzt (Abb. 3.1). Die Verbrennungsversuche wurden mit Holzhackschnitzeln durchgeführt sowie einer Mischung aus Holz und BRAM

(Brennstoff aus Müll). BRAM ist ein Modellbrennstoff, der aus Hausmüll hergestellt wird. Dieser wird getrocknet und anschließend in kleine Pellets gepresst.

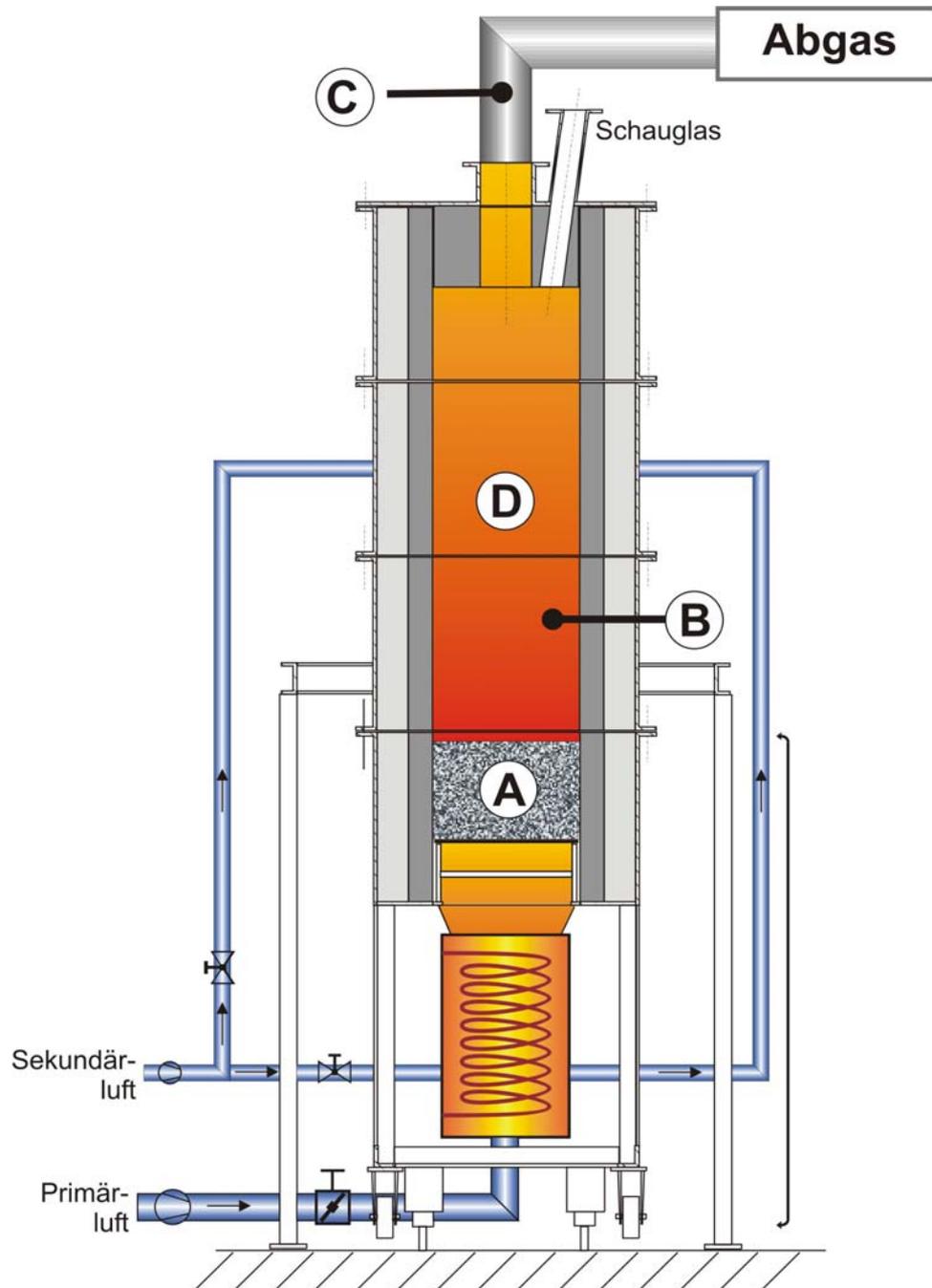


Abb. 3.1 Schematische Darstellung des Versuchsreaktors mit **A** Brennbett, **B** Messpunkt für VUV-SPI-TOFMS, **C** Messpunkt für Partikelanalytik und **D** Brennkammer. In blau dargestellt sind die Zuleitungen für Primärluft (unterhalb Brennbett) und Sekundärluft (obere Hälfte der Brennkammer).

Der Vorteil eines solchen kleinen Versuchsreaktors ist, dass Luftzufuhr und Brennstoffmenge sehr einfach geändert werden können. Daher lassen sich verschiedene Betriebsbedingungen wie auch Prozesse mit gestörten Verbrennungsbedingungen simulieren und untersuchen. Die Innenwände des Reaktors, die mit Schamottsteinen ausgekleidet sind werden mit einem Methanbrenner auf etwa 1000°C vorgeheizt. Nachfolgend wird der Brenner entfernt und der verschiebbare Rost mit dem Brennstoff unter der Brennkammer montiert. Der Brennstoff wird durch die Wärmestrahlung getrocknet und aufgeheizt und beginnt kurz danach zu brennen.

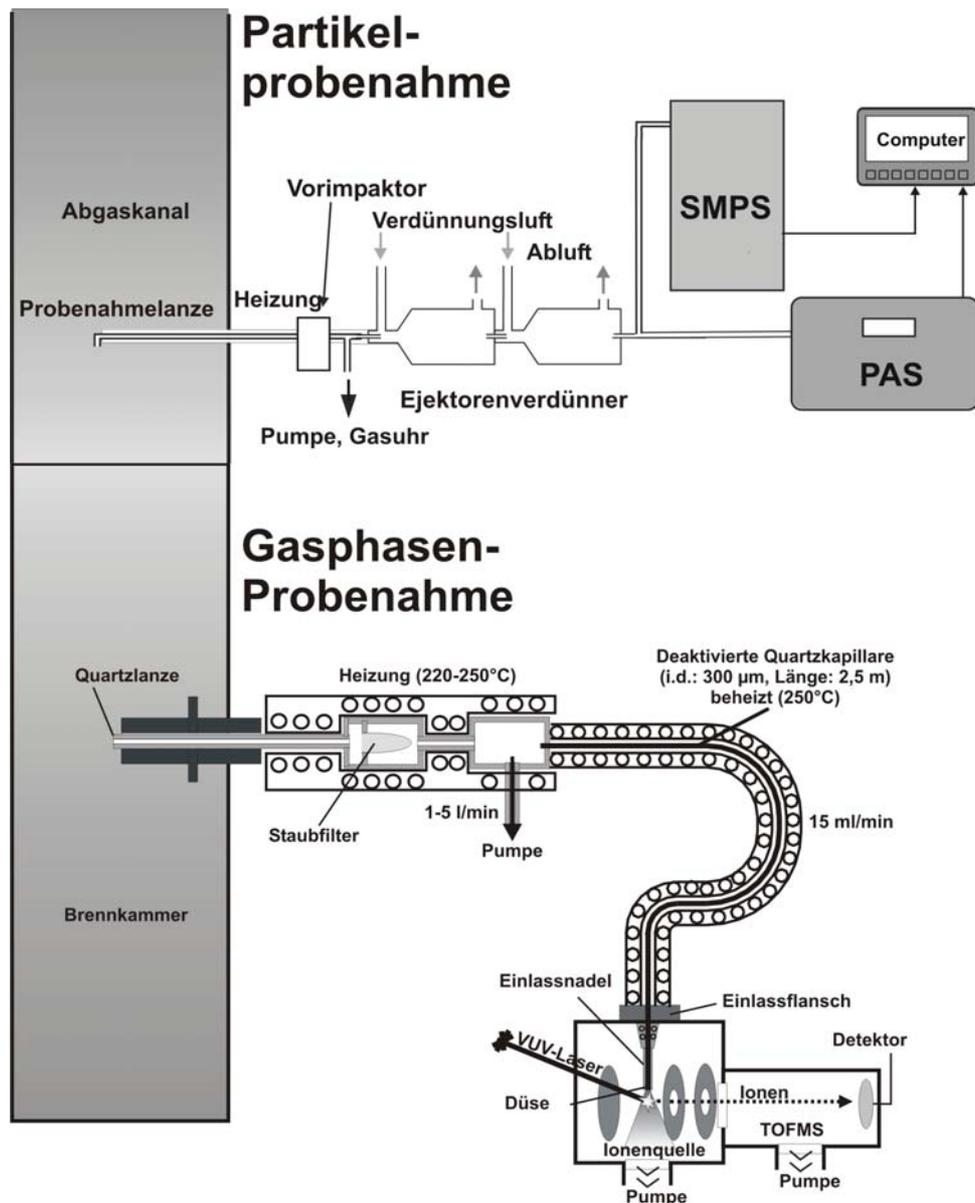


Abb. 3.2 Schematische Darstellung der Probenahmesysteme für Gasphasen- und Partikelmessungen. Details s. Text.

Die Primärluftzufuhr ist unter dem Rost angeordnet, wobei die Luft durch das Brennbett hindurch geblasen wird. Zusätzlich wird Sekundärluft in die Brennkammer eingeblasen; die Düsen sind in der Wand etwa 1 Meter oberhalb des Brennbettes angebracht.

Verbrennungsexperimente in solchen Kleinanlagen können das zeitliche Verhalten des Brennstoffes in bestimmten Rostzonen in industriellen Anlagen simulieren. In diesen bewegt sich das Brennmaterial kontinuierlich über den Rost und brennt dabei langsam aus. Dieses zeitliche Verhalten kann mit einem kompletten Verbrennungszyklus im Versuchsofen dargestellt werden.

Die im Folgenden dargestellten Messungen wurden gestartet, wenn der Brennstoff unter der Brennkammer angebracht worden war und erst beendet, wenn durch ein Schauglas am oberen Ende des Brennraumes kein Schmelbrand mehr sichtbar war.

Die Messstelle für die SPI-TOFMS Messungen befand sich unterhalb der Düsen für die Sekundärluftzufuhr, ca. 30 cm oberhalb der Flammzone und damit in der primären Verbrennungszone. Abbildung 3.2 zeigt eine schematische Darstellung der gesamten Probenahme. Ein Quarzglasrohr (Innendurchmesser 5 mm) in einem Stahlrohr wurde in die Brennkammer eingebracht und ein Probenahmefluss von 5 l/min kontinuierlich aus der Brennkammer entnommen. Das Gas wurde durch einen Quarzfaserfilter geleitet um Staubpartikel abzuscheiden. Hinter dem Filter wurde durch eine Quarzkapillare ein kleiner Teil (ca. 15 ml/min) aus dem Probenahmestrom abgezweigt und in das Massenspektrometer geleitet. Die gesamte Probenahme war auf 250°C geheizt um Kondensation von teerigen Verbindungen und damit eine Verstopfung der Kapillare zu verhindern. Eine detaillierte Beschreibung des Probenahmesystems findet man in der Literatur [30, 56, 58].

Das Probengas wurde anschließend mit VUV-SPI-TOFMS analysiert. Die hier durchgeführten Experimente wurden mit einem mobilen TOFMS durchgeführt, das detailliert in der Literatur beschrieben ist [56]. Um eine effizientere Ionisation zu ermöglichen, wurde jedoch in diesen Versuchen ein Laser in das System integriert, der 355 nm Strahlung mit einer Pulsenergie von 20 mJ zur Verfügung stellte (Surelite II, Continuum, Santa Clara, CA, USA). Mit diesem veränderten Setup konnten Nachweisgrenzen von 85 ppbv für Benzol, 120 ppbv für Toluol und 134 ppbv für Xylol bestimmt werden (S/N = 2, nach [92]). Vollständige Massenspektren wurden mit einer Frequenz von 2 Hz aufgenommen (interne Mittelung über 5 Spektren).

Die Partikelmessungen wurden am Ende der Brennkammer am Beginn des Abgaskanals bei einer Temperatur von ca. 250°C durchgeführt. Die Messungen wurden mit der in Kapitel 2.7 beschriebenen Probenahme durchgeführt. Die Partikelgrößenverteilung wurde mit einem SMPS bestimmt; Hinweise auf die chemische Natur der Partikel konnten mit einem PAS

erhalten werden. Der SMPS wurde in einem Größenbereich von 28 – 430 nm betrieben, 30 Sekunden wurden für das Hochfahren der Spannung benötigt, die retrace-time wurde auf 10 Sekunden eingestellt. Diese Einstellungen wurden gewählt um eine möglichst hohe Zeitauflösung zu erreichen, so dass die Partikelmessungen mit den Gasphasenmessungen korreliert werden konnten. Da die ultrafeinen Partikel von besonderem Interesse waren, konnte auf die Analytik von Partikeln mit Durchmessern größer als 500 nm verzichtet werden, die bei diesen Einstellungen mit dem SMPS nicht für eine Größenbestimmung zugänglich sind.

3.3. Ergebnisse und Diskussion

3.3.1. Holzverbrennung

Erste Untersuchungen wurden mit Holz als Brennstoff unter stabilen Verbrennungsbedingungen durchgeführt. Abbildung 3.3a zeigt ein typisches Summenspektrum aufgenommen mit VUV-SPI-TOFMS. Aromatische Verbindungen wie Benzol (78 m/z), Naphthalin (128 m/z) und Phenanthren (178 m/z) sind deutlich zu erkennen. In Tabelle 3.1 ist eine Zuordnung der detektierten Massenpeaks gegeben.

Die VUV-SPI Technik erlaubt die simultane on-line Bestimmung mehrerer Zielkomponenten mit sehr hoher Zeitauflösung. Die Signalintensität ist dabei direkt mit der Konzentration der Verbindung im Probegas korreliert. Daher ist der zeitliche Verlauf der Signalintensität ein direktes Maß für zeitabhängige Konzentrationsänderungen von verschiedenen Verbindungen [30, 103, 104]. Profile verschiedener Verbindungen können direkt miteinander verglichen werden. Da die Ionisationseffizienz aufgrund substanzspezifischer Wirkungsquerschnitte eine vorherige Kalibrierung benötigt [105] sind jedoch keine direkten Aussagen über absolute Konzentrationen möglich. Abbildung 3.4a zeigt Zeit-Intensitäts-Profile von Benzol und Phenanthren als beispielhaften aromatischen Verbindungen, die in der Gasphase nachweisbar sind und bei einer typischen Holzverbrennung mit VUV-SPI detektiert wurden.

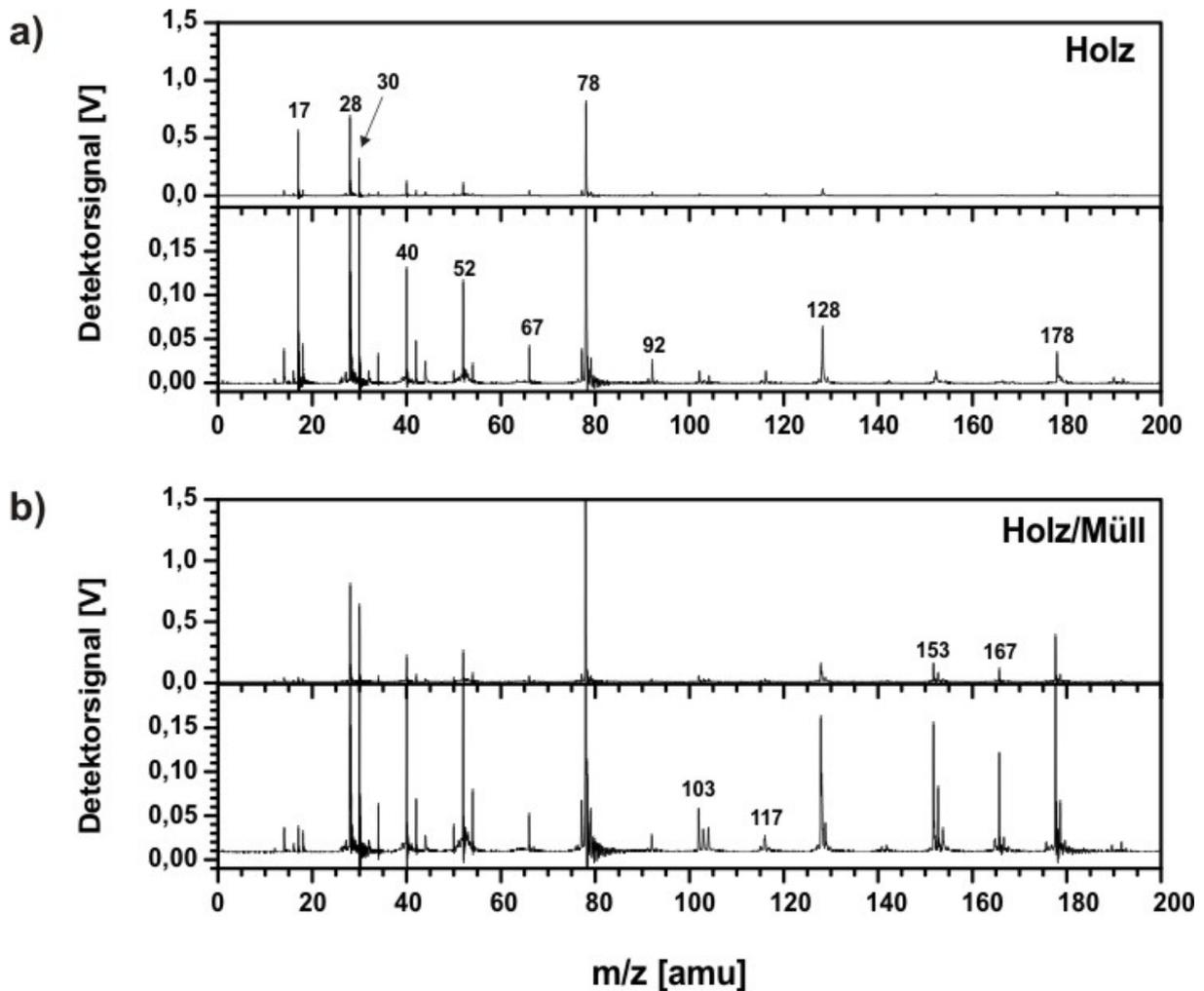


Abb. 3.3 VUV-SPI-TOFMS Spektren aufgenommen während der Verbrennung von Holz und Holz mit Müllbeimischung. Deutlich zu erkennen sind die zusätzlichen Verbindungen im Spektrum aufgenommen während der Müllverbrennung. Peakzuordnung s. Tab. 3.1.

Allgemein kann der Vorgang der Holzverbrennung wie folgt charakterisiert werden [106, 107]: Wenn Holz erhitzt wird, beginnen die Bestandteile zu hydrolysieren, oxidieren, dehydrieren und pyrolysieren (Trocknung/Ausgasen). Mit weiter steigender Temperatur werden brennbare flüchtige Verbindungen und unter beginnender Verkokung teerige Substanzen und reaktiver Pyrolysekoks gebildet. Wenn die Entzündungstemperatur der flüchtigen und teerigen Verbindungen erreicht wird, setzen exotherme oxidative Verbrennungsreaktionen ein (flammende Verbrennung). Während dieser Flammphase wird weiterhin Koks gebildet bis der Gehalt an brennbaren flüchtigen Verbindungen im Verbrennungsgas unter den Wert abfällt, der für die Aufrechterhaltung der flammenden Verbrennung benötigt wird. Zu diesem Zeitpunkt beginnt die Phase des Koksabbrandes oder

m/z [amu]	Summenformel	Verbindung
17	NH ₃	Ammoniak
28	C ₂ H ₄	Ethen
30	NO	Stickstoffoxid (NO)
40	C ₃ H ₄	Propin
52	C ₄ H ₄	Vinylacetylen
67	C ₄ H ₅ N	Pyrrol
78	C ₆ H ₆	Benzol
92	C ₆ H ₅ CH ₃	Toluol
103	C ₆ H ₅ CN	Benzonitril
117	C ₈ H ₇ N	Indol
128	C ₁₀ H ₈	Naphthalin
153	C ₁₀ H ₇ CN	Cyanonaphthalin
167	C ₁₂ H ₉ N	Carbazol
178	C ₁₄ H ₁₀	Phenanthren

Tab. 3.1:

Peakzuordnung für die VUV-SPI Massenspektren, aufgenommen während Verbrennungsexperimenten mit Holz und Müll als Brennstoff.

der schwelenden Verbrennung, die am besten als Festphasenverbrennung des verbleibenden Kokes beschrieben werden kann [108]. Diese verschiedenen Verbrennungsphasen sind in Abbildung 3.4a gekennzeichnet. Während der Trocknung und Ausgasung kann kein relevantes SPI-TOFMS Signal detektiert werden. Die flammende Verbrennung setzt bei $t = 600$ s ein. Während dieser Phase weist Benzol konstant eine hohe Signalintensität auf. Im Gegensatz zu Benzol, das in relativ hohen Konzentrationen freigesetzt wird, zeigen PAKs (hier beispielhaft das Phenanthren) nur recht schwache Signale. Dieser recht konstante hohe Signalwert für Benzol (und Naphthalin – hier nicht gezeigt) bei gleichzeitig niedrigeren Werten für PAKs mit höheren molekularen Massen ist typisch für Holzverbrennungsexperimente mit stabilen Verbrennungsbedingungen. Da der Probenahmepunkt für die Gasphasenmessungen unterhalb der Sekundärluftdüsen lag, beschreiben diese Ergebnisse die Bedingungen in der primären Verbrennungszone. Der Übergang zur schwelenden Verbrennung findet bei $t = 1050$ s statt, wie auch durch das

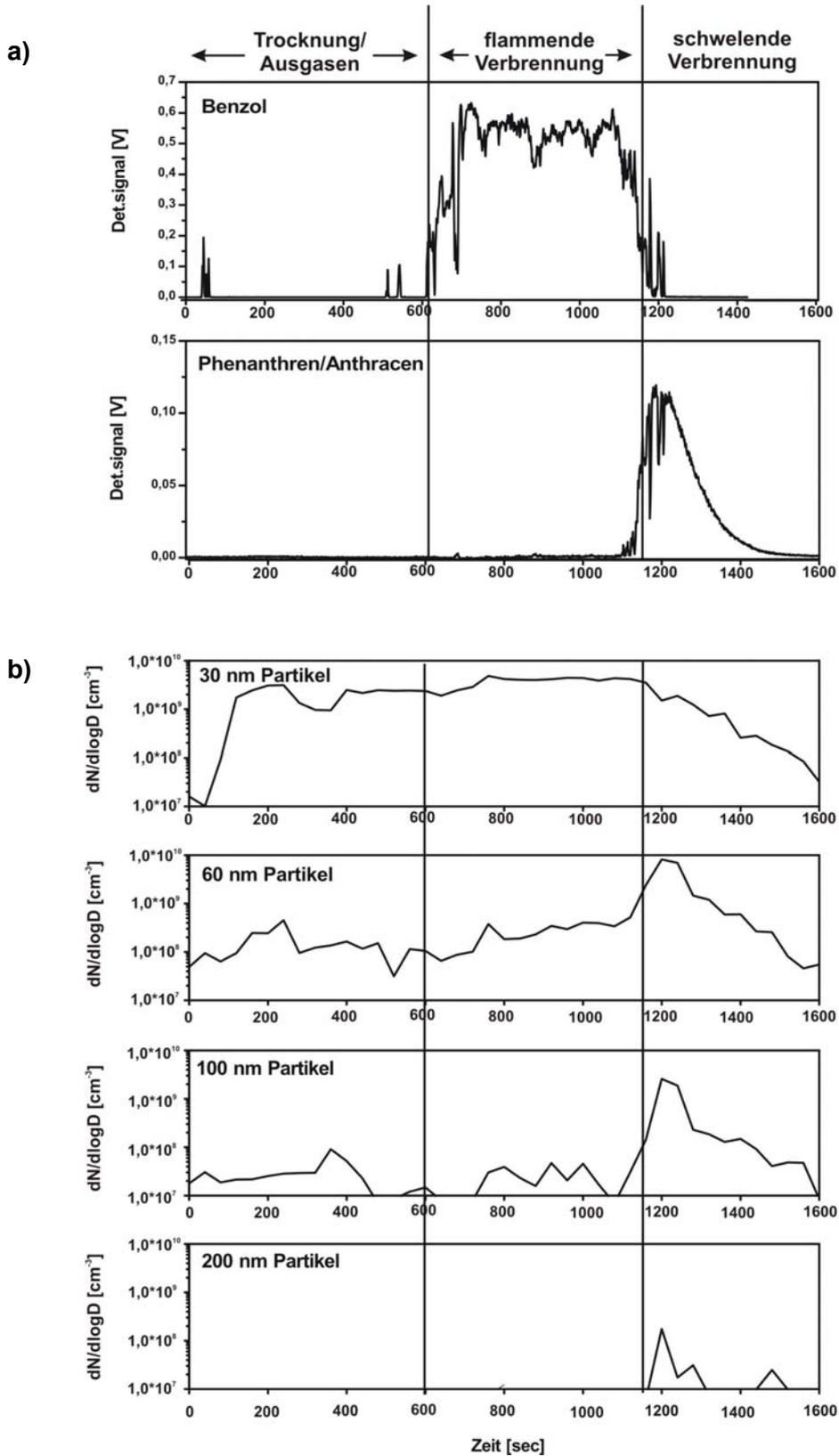


Abb. 3.4 a) Zeitprofile von Benzol und Phenanthren aufgenommen mit VUV-SPI-TOFMS
 b) Zeitprofile der Anzahlkonzentrationen mit Partikeln mit Durchmesser $d_m = 30, 60, 100$ und 200 nm.

Schauglas zu beobachten war. Bei diesem Übergang verändern sich fast schlagartig die Signale der detektierten Gasphasenspezies. Während die Profile der niedermolekularen Verbindungen abnehmen steigen diejenigen der höhermolekularen stark an. Das Emissionsprofil in der Gasphase wird während des Schwelens von den größeren Aromaten dominiert. Die vorherrschende Reaktion bei schwelender Verbrennung ist der Feststoffabbrand von verbleibendem Brennmaterial. Dabei werden die Primärprodukte der Pyrolyse aufgespalten. Unter den immer noch herrschenden hohen Temperaturen werden aus niedermolekularen Kohlenwasserstoffen (KW) mehrkernige Aromaten gebildet, wobei die niedermolekularen KWs direkt aus der Gasphasenspaltung der primären Pyrolyseprodukte entstehen [109]. Diese Verschiebung von niedermolekularen zu höhermolekularen Verbindungen, die den Übergang von flammender zu schwelender Verbrennung anzeigt wurde übereinstimmend bei allen durchgeführten Versuchen gefunden.

Abbildung 3.4b zeigt die korrespondierenden Zeitprofile der Anzahlkonzentrationen einiger Partikelgrößenklassen (30, 60, 100 und 200 nm). Beim Übergang von Trocknung zu flammender Verbrennung kann keine signifikante Änderung festgestellt werden. Ultrafeine Partikel mit einem Durchmesser von 30 nm weisen sehr hohe Anzahlkonzentrationen von $2.0 - 5.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ auf. Beim Übergang zur schwelenden Verbrennung zeigen jedoch Partikel mit größeren Durchmessern einen Anstieg in der Anzahlkonzentration, wohingegen die Konzentration der ultrafeinen Partikel abnimmt. Die Partikel mit Durchmessern von 60 nm und 100 nm zeigen zu Beginn der schwelenden Verbrennung ein Maximum in der Anzahlkonzentration woraufhin sie wie die Partikel mit 30 nm Durchmesser wieder abfallen.

Abbildung 3.5 zeigt einen Überblick über die gemessenen Partikelgrößenverteilungen. Im Konturplot und der dreidimensionalen Darstellung sind die Phasengrenzen der einzelnen Verbrennungsabschnitte als weiße Linien gekennzeichnet (ermittelt u.a. durch visuelle Inspektion des Feuerraumes). Während des Ausgasens liegt das Maximum der Partikelgrößenverteilung bei 30 nm. Mit Einsetzen der flammenden Verbrennung bleibt dieses Maximum erhalten, jedoch erhöht sich die Anzahlkonzentration auf $dN/d\log D = 4.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Dies entspricht den Anzahlkonzentrationen bei der Holzverbrennung, die übereinstimmend in der Literatur gefunden werden [71]. Im Gegensatz zur Literatur kann jedoch hier beim Übergang von flammender zu schwelender Verbrennung eine Verschiebung des Maximums zu größeren Partikeln hin beobachtet werden. Ebenso erhöht sich die Anzahlkonzentration der emittierten Partikel. Während der schwelenden Verbrennung liegt das Maximum der Partikelgrößenverteilung bei 60 nm mit einer

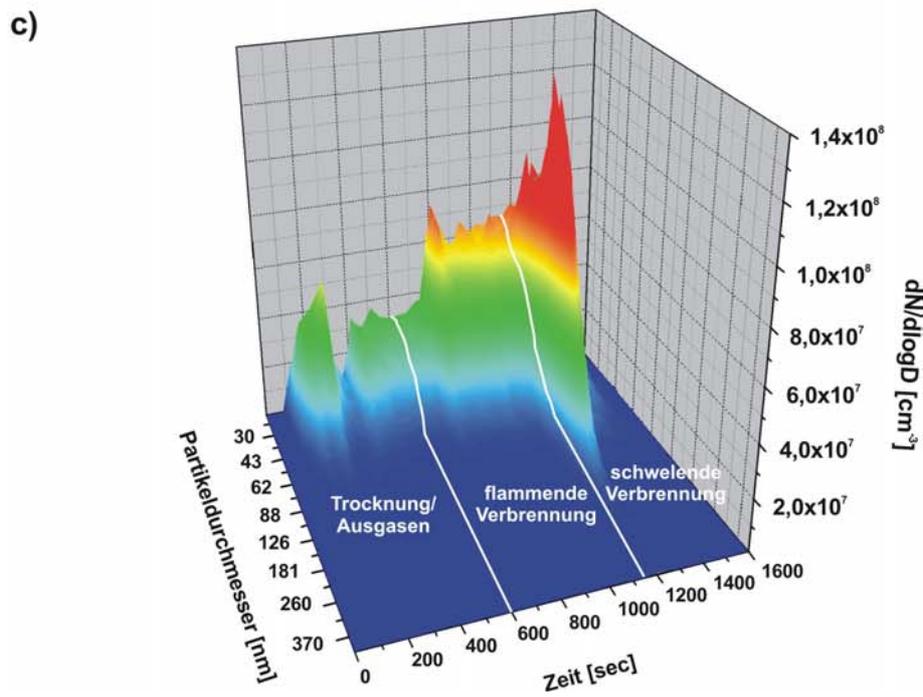
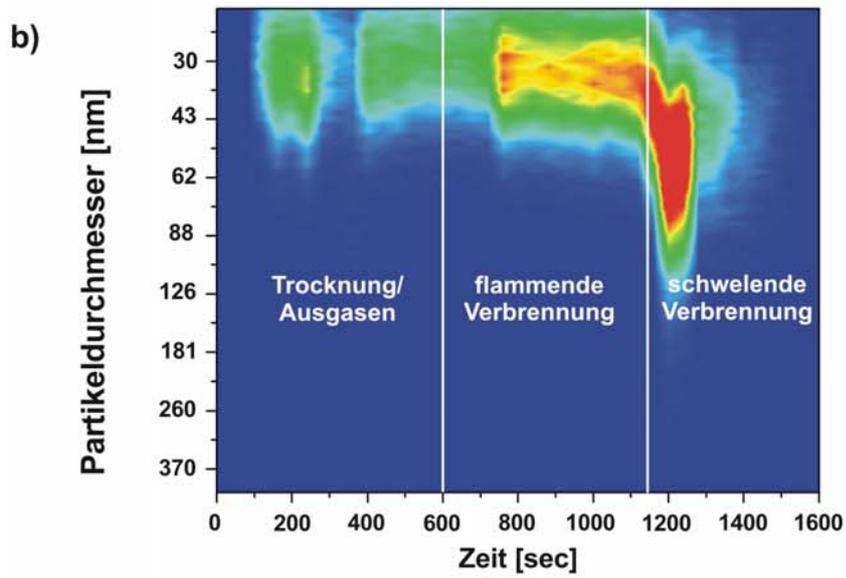
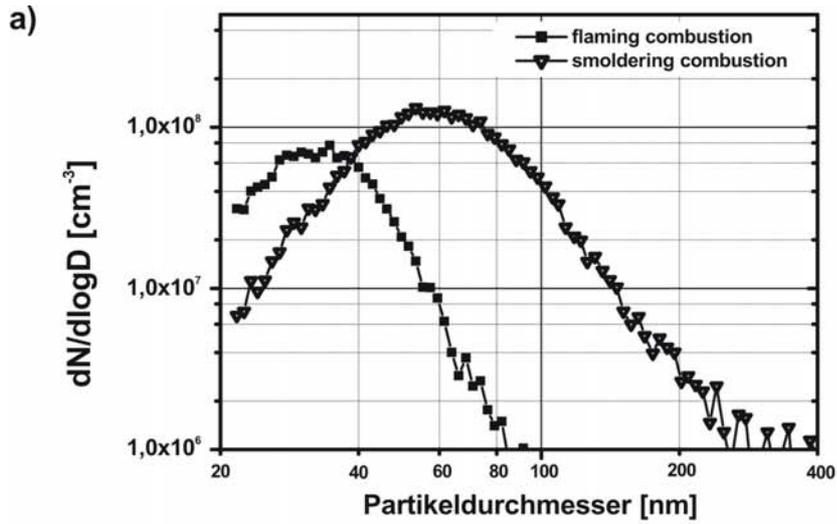


Abb. 3.5 (vorige Seite)

- a) Partikelgrößenverteilungen während flammender und schwelender Verbrennung bei der Holzverbrennung mit stabilen Verbrennungsbedingungen.
- b) Contourplot der zeitlichen Veränderung der Größenverteilung während des Experiments.
- c) Dreidimensionale Darstellung der Größenverteilung während des Experiments. Die Übergänge zwischen den Verbrennungsphasen sind gekennzeichnet.

Anzahlkonzentration von $8.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Dieser Effekt (ansteigende Partikelgröße beim Übergang zum Schwelbrand) wurde bei allen Messungen gefunden.

Hinweise auf die chemische Zusammensetzung der Partikel konnten mit dem PAS erhalten werden. Das PAS-Signal ist mit dem Vorhandensein partikelgebundener PAKs korreliert. Quereinflüsse von Metalloxiden und Rußpartikeln lassen zwar keinen eindeutigen Schluss auf die chemische Zusammensetzung zu, innerhalb dieser Grenzen dient das PAS aber relativ gut als Indikator für eine grobe Beschreibung der Partikelzusammensetzung. Partikelgebundene PAKs können als Indikator für unvollständige Verbrennung dienen. Bei den Messungen während Holzverbrennung mit stabilen Verbrennungsbedingungen konnte jedoch kein relevantes Photoemissionssignal (PE-Signal) detektiert werden. Dies deutet darauf hin, dass die Partikel, die aus der Brennkammer emittiert werden hauptsächlich anorganischer Natur sind (größtenteils Kaliumsalze), wie es typischerweise bei der Holzverbrennung beobachtet wird [71, 80, 83, 84]. Das im Brennstoff vorhandene anorganische Material wird zum Teil gasförmig in die Gasphase emittiert und nukleiert bei den niedrigeren Temperaturen im oberen Bereich der Brennkammer, wobei Partikel im ultrafeinen Bereich gebildet werden. Während der schwelenden Verbrennung sinkt die Temperatur im oberen Bereich der Brennkammer weiter ab, wodurch mittelflüchtige Verbindungen auf den durch Nukleation gebildeten Partikeln kondensieren können und damit deren Größe ansteigt. Ebenso wird die Bildungsrate von PAKs in der Gasphase der primären Verbrennungszone erhöht, was wiederum in Übereinstimmung mit Untersuchungen zur Pyrolyse von Holz und der Bildung von PAKs steht [109].

3.3.2. Einfluss der Verbrennungsbedingungen: Kurzzeitige Störungen

Ein zentraler Punkt bei der Analytik von Partikelemissionen aus Verbrennungsprozessen ist die Korrelation der Partikelbildung mit Betriebsbedingungen. Gerade aufgrund der steigenden Wichtigkeit der Biomasseverbrennung ist die Untersuchung der Auswirkungen

von Betriebseinflüssen auf die Partikelentstehung von großem Interesse. Ebenso können Verbrennungsprozesse in kleinen Versuchsreaktoren als Modellexperimente für großtechnische Anlagen dienen. Bedingungen der unvollständigen Verbrennung konnten an dem verwendeten Ofen einfach durch Reduktion des Sekundärluftstromes eingestellt werden. Hiermit wurde durch ungenügende Sauerstoffzufuhr die Verbrennung in der

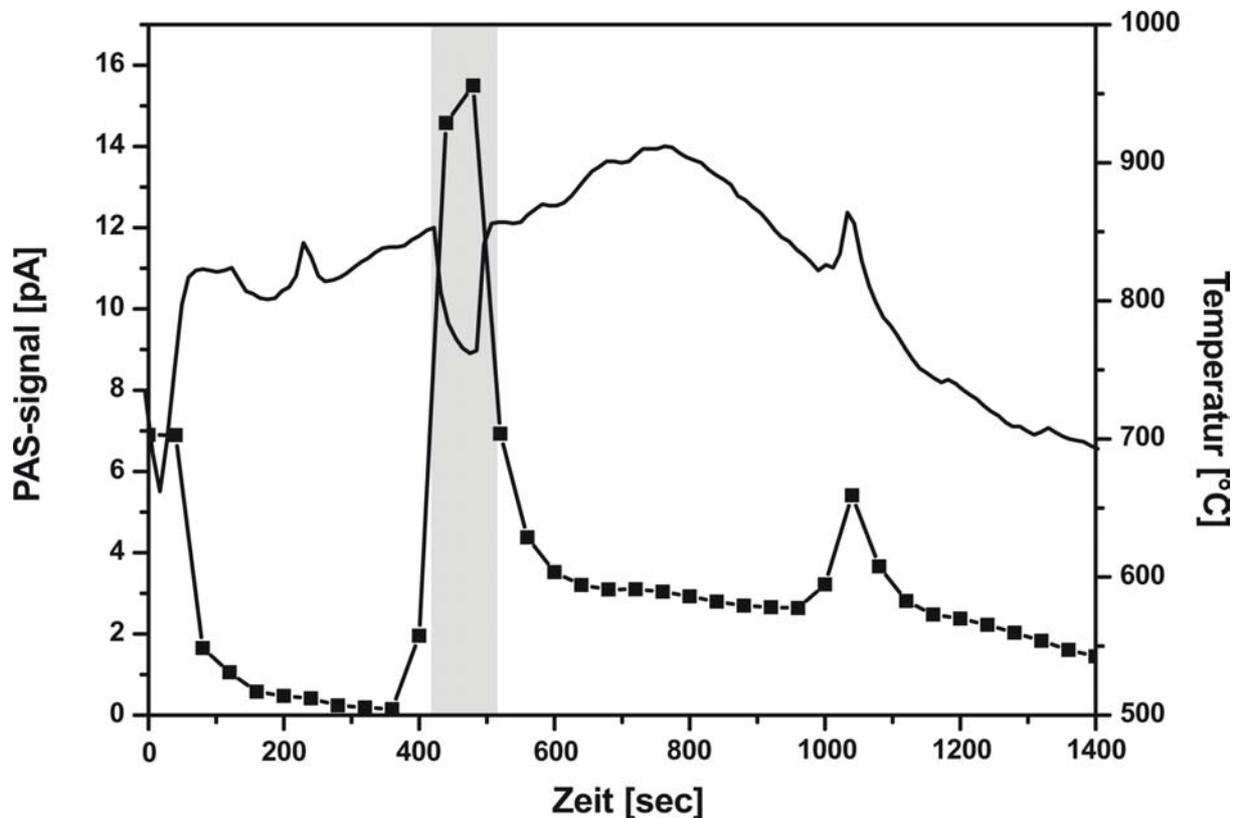


Abb. 3.6 Temperaturverlauf in der Brennkammer und PE-Signal bei der Holzverbrennung mit kurzzeitiger Periode unvollständiger Verbrennung (grau unterlegt). Die Verschlechterung der Brennbedingungen wurde durch kurzzeitige Reduktion der Sekundärluft erreicht (heißer CO-Peak).

sekundären Verbrennungszone beeinträchtigt. Solche Störungen gehen mit einer CO-Emissionsspitze einher und werden gemeinhin als „heißer CO-Peak“ bezeichnet, da die Brennraumtemperatur (in der primären Verbrennungszone) nicht abfällt.

Während eines Holzverbrennungsexperiments wurde ein solcher „heißer CO-Peak“ induziert. Das resultierende Temperaturprofile in der sekundären Verbrennungszone ist zusammen mit dem aufgezeichneten PE-Signal in Abbildung 3.6 dargestellt, wobei der Zeitabschnitt des CO-Peaks grau unterlegt ist. In dieser Phase der unvollständigen Verbrennung fällt die Temperatur am oberen Ende der Brennkammer von 850°C auf 750°C ab. In derselben Zeit

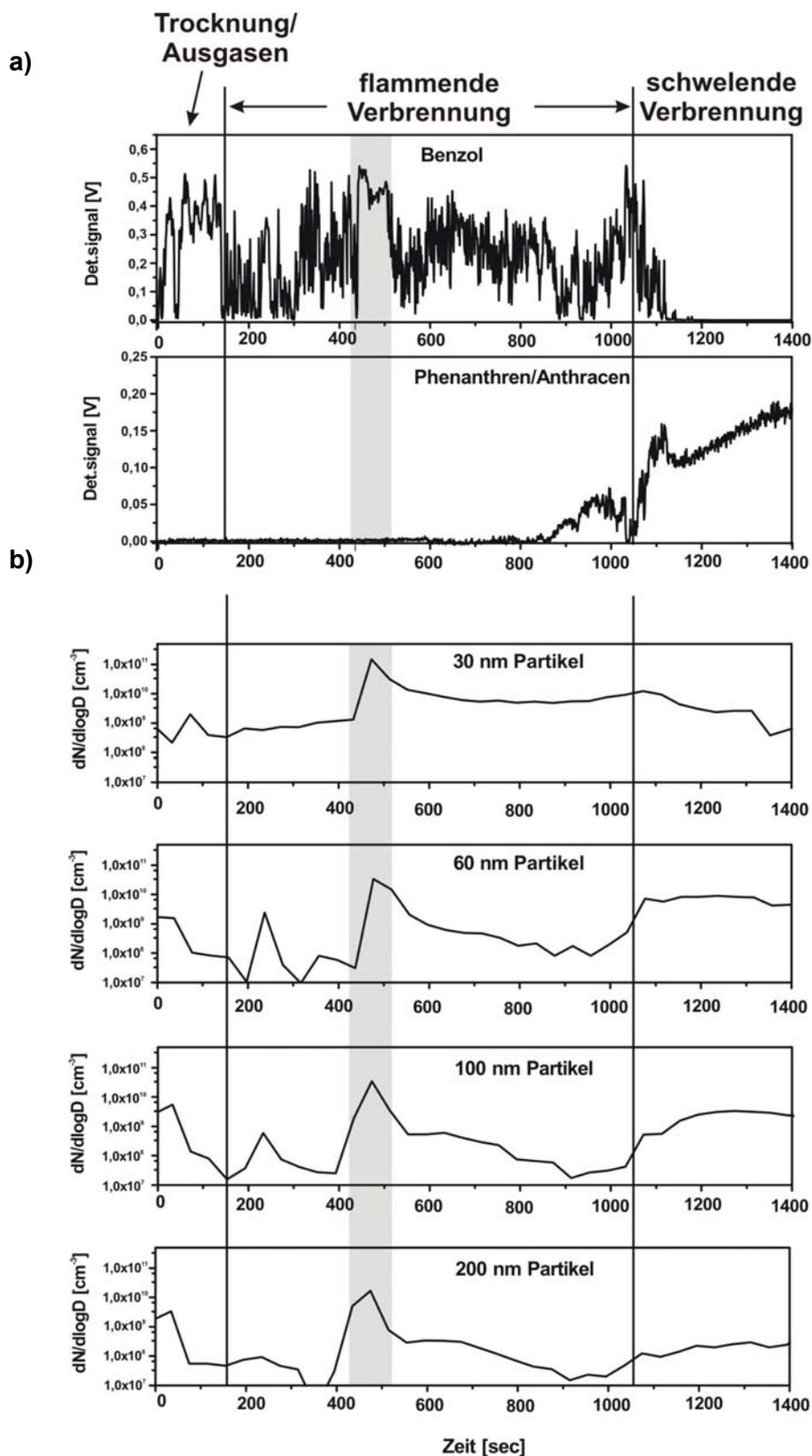


Abb. 3.7 a) Zeitprofile von Benzol und Phenanthren aufgenommen mit VUV-SPI-TOFMS bei Holzverbrennung mit Periode unvollständiger Verbrennung.
b) Zeitprofile der Anzahlkonzentrationen mit Partikeln mit Durchmesser $d_m = 30, 60, 100$ und 200 nm.

steigt das PE-Signal sehr stark auf Werte von 16 pA, was auf eine große Menge PAK-haltiger Partikel und/oder Rußpartikel schließen lässt. In Abbildung 3.7a sind die Zeitprofile der Benzol- und Phenanthrensignale dargestellt, Abbildung 3.7b zeigt die Zeitverläufe der Anzahlkonzentrationen ausgewählter Partikelgrößenklassen. Auch hier ist der Zeitabschnitt des CO-Peaks grau unterlegt. Wie schon bei den Versuchen mit stabilen Brennbedingungen beobachtet werden konnte, zeigen die Gasphasenprofile einen Wechsel in der jeweiligen Signalintensität beim Übergang von flammender zu schwelender Verbrennung. Ebenso verhalten sich die Partikelanzahlkonzentrationen ähnlich. Weisen die Partikel mit Durchmessern von 30 nm während der flammenden Verbrennung eine gleich bleibende Konzentration von $3.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ aufweisen, fällt ihre Konzentration beim Übergang zur schwelenden Verbrennung jedoch ab. Im Gegensatz zeigen die größeren Partikel zu dieser Zeit einen Anstieg in ihrer Anzahlkonzentration. Zu bemerken ist, dass die angegebene Anzahlkonzentration für die Phase der flammenden Verbrennung sich auf die Periode stabiler Verbrennung vor dem CO-Peak bezieht, da die Partikelemissionen nachhaltig durch diesen beeinflusst werden (s. unten).

Die charakteristischen Größenverteilungen sowie deren zeitlicher Verlauf sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Zum Zeitpunkt des CO-Peaks weisen die Partikelgrößenverteilungen sowohl einen massiven Anstieg der Anzahlkonzentration auf, wie auch das Auftreten eines zweiten Maximums. Während der stabilen Verbrennung liegt das Maximum der unimodalen Größenverteilung bei 30 nm mit einer Anzahlkonzentration von $3.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Zur Zeit des CO-Peaks ist das Maximum der ultrafeinen Partikel leicht verschoben (35 nm) und die Anzahlkonzentration erhöht sich auf $1.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Aufgrund der niedrigeren Temperatur in der sekundären Brennzone finden hier verstärkt Nukleations- und Kondensationsreaktionen statt, die zu höheren Partikelkonzentrationen führen. Zusätzlich führt diese sehr hohe Partikelkonzentration zur Koagulation vorhandener, primär gebildeter Partikel, was sich in dem zweiten Maximum der Größenverteilung bei 130 nm ($dN/d\log D = 4.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) niederschlägt. Zusätzlich zu diesen Änderungen in den physikalischen Eigenschaften des emittierten Partikelensembles wird die Chemie (und damit einhergehend ihre photoelektrische Aktivität) nachhaltig beeinflusst (Abb. 3.6). Offenbar erhöht die verminderte Nachverbrennung von flüchtigen Verbindungen und Partikeln drastisch die Anzahl photoelektrisch aktiver Aerosolteilchen. Diese Partikel, die während unvollständiger Verbrennung gebildet werden sind höchstwahrscheinlich Rußpartikel, die relativ große Mengen PAKs tragen.

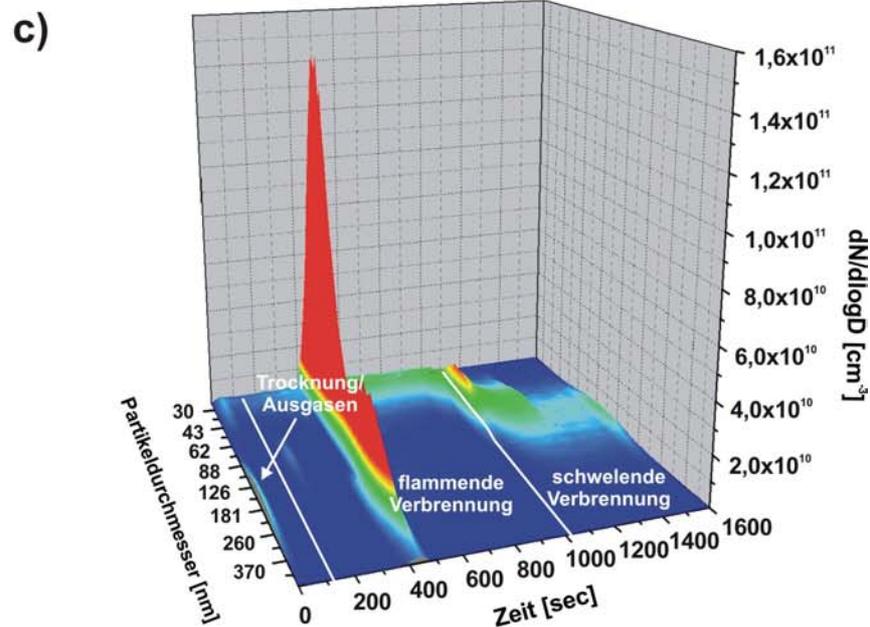
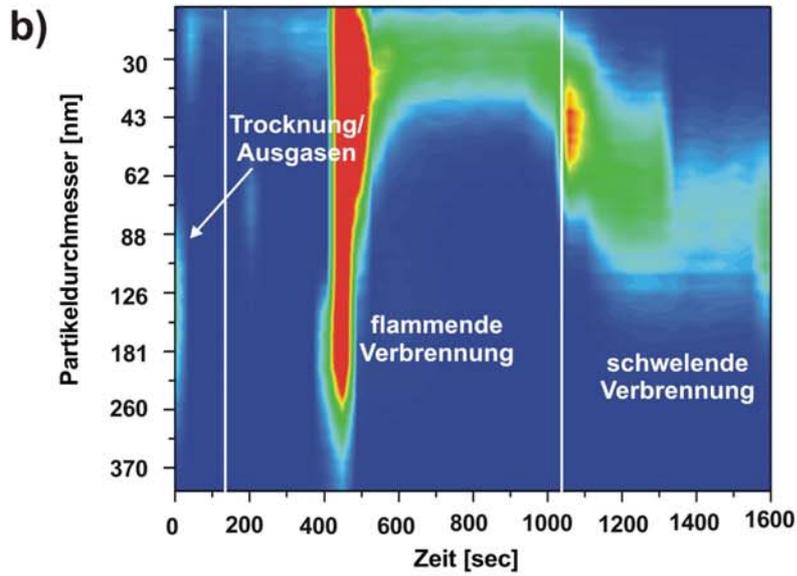
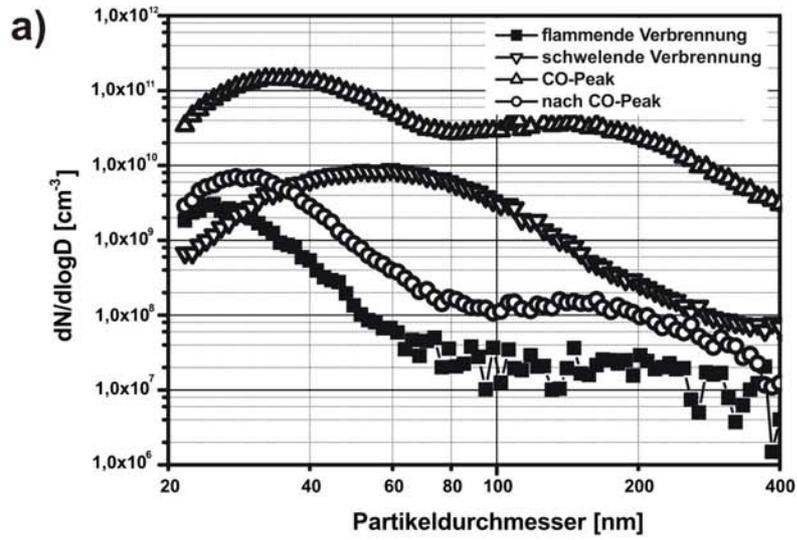


Abb. 3.8 (vorige Seite)

- a) Partikelgrößenverteilungen während flammender und schwelender Verbrennung bei der Holzverbrennung mit Periode unvollständiger Verbrennung.
- b) Contourplot der zeitlichen Veränderung der Größenverteilung während des Experiments.
- c) Dreidimensionale Darstellung der Größenverteilung während des Experiments. Die Übergänge zwischen den Verbrennungsphasen sind gekennzeichnet.

Die Zeitprofile der Gasphasenspezies werden während des CO-Peaks ebenso beeinflusst (z.B. Benzol, s. Abb. 3.7a), obwohl die Probenahmestelle unterhalb der Sekundärluftdüsen in der primären Verbrennungszone lag. Dieser Effekt kann durch die verringerte Wärmestrahlung aus der sekundären Brennzone erklärt werden. Die Änderungen der chemischen Reaktionen in der Sekundärzone beeinflussen somit die chemischen Reaktionen in der primären Brennzone (thermische Kopplung von primärer und sekundärer Verbrennung).

Nach Rückkehr zu normalen Betriebsbedingungen zeigt das PE-Signal einen rapiden Abfall in der Signalintensität, bleibt jedoch im weiteren Verlauf bei erhöhten Werten von 3-4 pA. Ebenso weist die Partikelgrößenverteilung in der frühen Phase nach Ende der Störung noch eine (wenn auch weniger ausgeprägte) bimodale Form auf. Es werden also im Vergleich zur stabilen Verbrennung auch nach Ende der Störung größere Mengen photoelektrischer Partikel emittiert. Aus diesem Grund muss angenommen werden, dass Partikelemissionen nicht nur von den aktuellen Brennbedingungen abhängen sondern auch durch die Vorgeschichte des Prozesses beeinflusst werden (memory effect) [110].

3.3.3. Müllverbrennung

Im Gegensatz zur Holzverbrennung stellt die Müllverbrennung ein weit komplexeres Reaktionsschema dar. Da in Müll sehr viel mehr verschiedene Elemente enthalten sind, handelt es sich bei der Müllverbrennung um einen stark unterschiedlichen Prozess, der weitaus schwieriger zu beschreiben ist. Untersuchungen zur Emissionscharakteristik bei der Müllverbrennung sind daher wichtig für ein besseres Verständnis der Prozesse, die zur Emission von Schadstoffen führen und damit zur Entwicklung von prozessintegrierten Maßnahmen zur Emissionsminderung. Durch Mischung von Holzhackschnitzeln mit BRAM (s. oben) wurde im Rahmen dieser Arbeit der Vorgang der Müllverbrennung simuliert. Abbildung 3.3b zeigt ein typisches Massenspektrum eines Versuchs mit Müll als

Brennmaterial. Neben den reinen Kohlenwasserstoffen können hier auch stickstoffhaltige Verbindungen mit VUV-SPI nachgewiesen werden. Wichtige Verbindungen hier sind Benzonitril (103 m/z), Indol (117 m/z), Cyanonaphthalin (153 m/z) und Carbazol (167 m/z). Das Vorkommen dieser Verbindungen im Rohgas der Verbrennung kommt durch den weit höheren Stickstoffgehalt in Müll im Vergleich zu Holz zustande. In Tabelle 3.1 sind die Massenzuordnungen angegeben. Stickstoffhaltige Verbindungen spielen eine Rolle bei der Bildung von Stickoxiden und sind ein nützlicher Indikator für die Flammenchemie. Eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse zu stickstoffhaltigen Verbindungen in Verbrennungsprozessen findet man in [105].

Bei Verbrennungsprozessen können auch Störungen der Brennbedingungen durch Änderungen der Bedingungen in der primären Brennzone auftreten. Solche so genannten kalten CO-Peaks werden oftmals durch Inhomogenitäten im Brennstoff (z.B. Klumpenbildung durch Feuchte) hervorgerufen. Solche Inhomogenitäten können zu lokalem Sauerstoffmangel im Brennbett führen und damit zu absinkender Feuerraumtemperatur und damit einhergehend zu unvollständiger Verbrennung in der primären Verbrennungszone. Bei einem Experiment zur Müllverbrennung konnte ein solcher kalter CO-Peak beobachtet werden.

Abbildung 3.9 zeigt das Temperaturprofil und das erhaltene PE-Signal während der Messung mit kaltem CO-Peak. Der Zeitabschnitt des CO-Peaks ist wieder grau unterlegt. Während des CO-Peaks fällt die Temperatur im oberen Bereich der Brennkammer von 890°C auf 790°C, was dem Temperaturverlauf während des heißen CO-Peaks entspricht. Man beachte jedoch, dass die Bezeichnung des CO-Peaks von der Temperatur in der primären Brennzone abgeleitet ist. Im hier diskutierten Fall sank die Temperatur in der primären Brennzone ab, was die Temperatur in der sekundären Zone ebenso beeinflusst. Daher sind die hier gezeigten Temperaturverläufe für beide Arten von CO-Peaks ähnlich, obwohl sich die CO-Peaks unterscheiden. Das PE-Signal zeigt auch hier einen starken Anstieg auf Werte um 17 pA. Abbildung 3.10a zeigt die Zeitprofile der Gasphasenkomponenten Benzol und Phenanthren in der primären Verbrennungszone, Abbildung 3.10b stellt die Zeitverläufe der Partikelkonzentrationen ausgewählter Partikelgrößenklassen dar. Übereinstimmend mit den anderen Messungen kann eine charakteristische Änderung der Emissionsprofile der Gasphasenspezies beim Übergang von flammender zu schwelender Verbrennung beobachtet werden. Im Vergleich zur Holzverbrennung finden sich jedoch einige deutliche Unterschiede. Der Zeitverlauf der Anzahlkonzentration von Partikeln mit einem Durchmesser von 30 nm zeigt eine stetige Abnahme über die gesamte Dauer des Experiments. Der Anstieg der Anzahlkonzentrationen während der schwelenden Verbrennung ist am stärksten

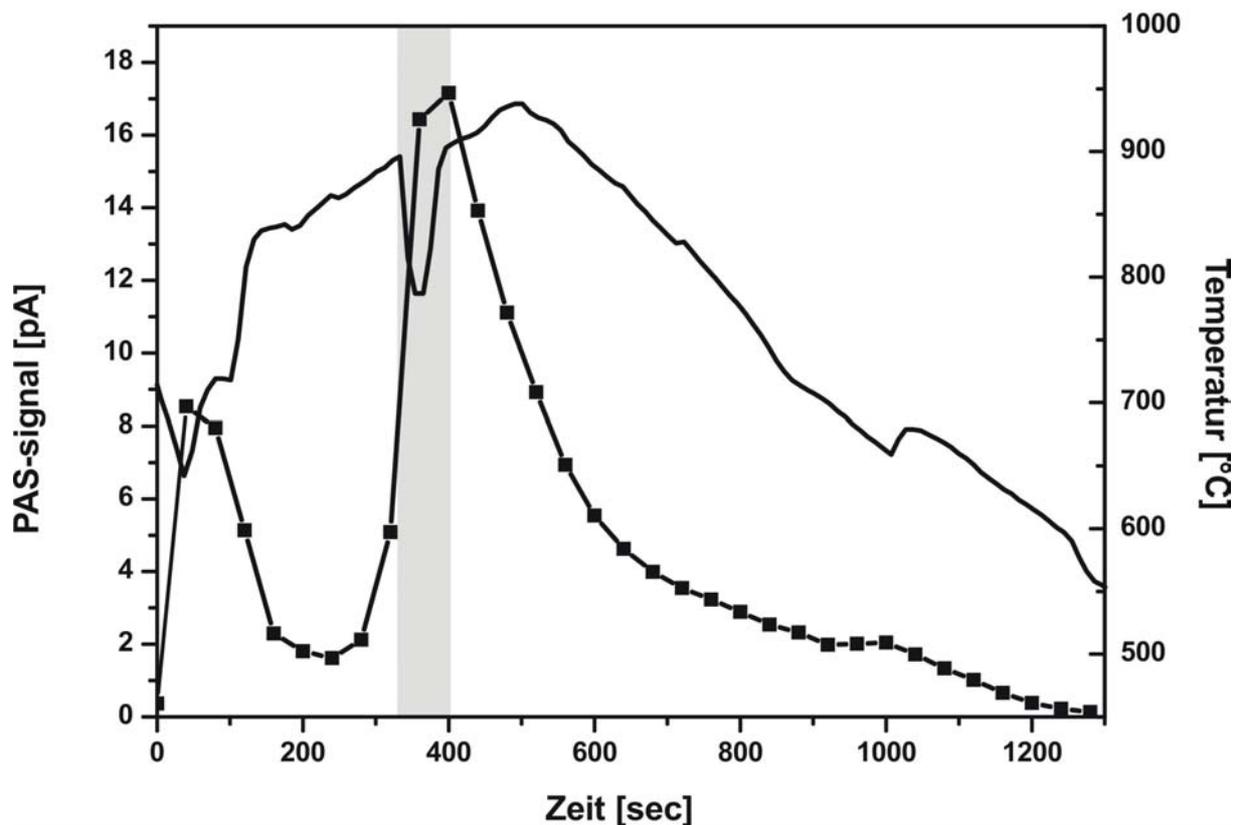


Abb. 3.9 Temperaturverlauf in der Brennkammer und PE-Signal bei der Verbrennung von Holz mit Müllbeimischung mit kurzzeitiger Periode unvollständiger Verbrennung (grau unterlegt). Die Verschlechterung der Brennbedingungen wurde hier durch Inhomogenitäten im Brennstoff hervorgerufen.

ausgeprägt für Partikel mit Durchmessern um 200 nm, wohingegen die Anzahlkonzentration der Partikel mit Durchmessern von 60 und 100 nm, die einen ausgeprägten Anstieg im Falle der Holzverbrennung zeigen, ein kurzes Absinken zeigen, um im weiteren Verlauf wieder erneut anzusteigen. Ebenso ist die Verschiebung des Maximums beim Übergang zum Schwelbrand nicht so stark ausgeprägt wie bei der Verbrennung von reinem Holz.

Während der Phase der gestörten Verbrennung wird ein wesentlicher Unterschied zwischen dem heißen und kalten CO-Peaks offensichtlich: Während das Benzol-Signal stark vermindert ist, stellt Phenanthren eine vorherrschende Komponente im Brennraum dar. Damit gleicht der kalte CO-Peak hinsichtlich der vorherrschenden Gasphasenspezies in der Brennzone der schwelenden Verbrennung. Dies erscheint wegen des zugrunde liegenden Mechanismus, der für das Auftreten eines kalten CO-Peaks verantwortlich ist plausibel. Bei einem kalten CO-Peak herrscht transient ein lokales Sauerstoffdefizit im primären Verbrennungsraum. Dies führt zu unvollständiger Verbrennung unter eher pyrolytischen Bedingungen. Ähnliche Prozesse wie bei der schwelenden Verbrennung sind somit Charakteristisch für den kalten CO-Peak.

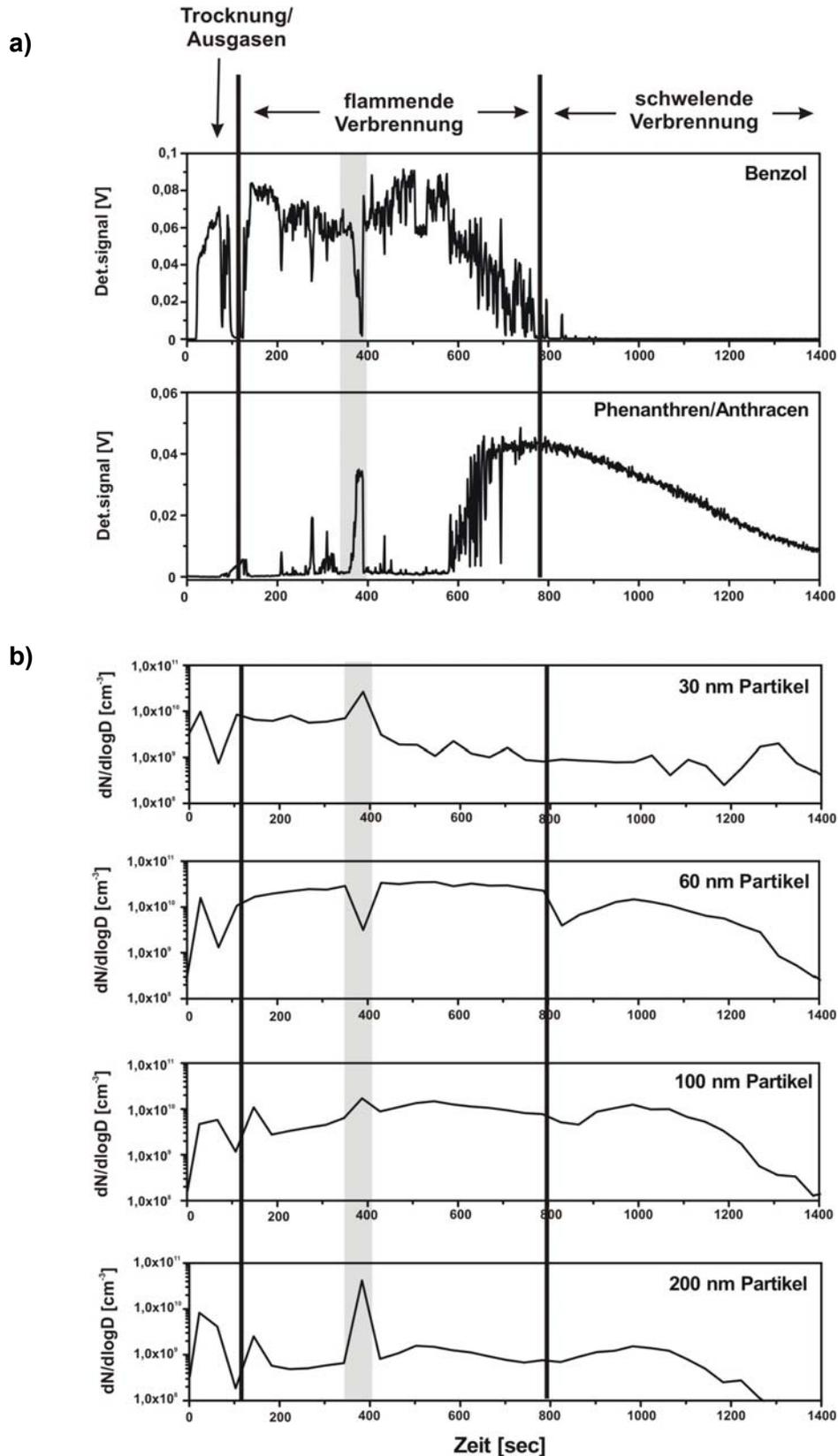


Abb. 3.10 a) Zeitprofile von Benzol und Phenanthren aufgenommen mit VUV-SPI-TOFMS bei Holzverbrennung mit Müllbeimischung mit Periode unvollständiger Verbrennung.
b) Zeitprofile der Anzahlkonzentrationen mit Partikeln mit Durchmesser $d_m = 30, 60, 100$ und 200 nm.

Abbildung 3.11 zeigt die charakteristischen Größenverteilungen und deren zeitlichen Verlauf. Vor dem CO-Peak (während stabiler flammender Verbrennung) weist die Partikelgrößenverteilung ein Maximum bei 50 nm mit einer Anzahlkonzentration von $2.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ auf. Diese im Vergleich zur Holzverbrennung (30 nm) größeren Partikel sind auf die Beimischung von Müll zurückzuführen, dessen Verbrennung generell zur Bildung größerer Partikel führt. Ebenso wie bei der Holzverbrennung kann wieder eine leichte Verschiebung in der Partikelgrößenverteilung beim Übergang von flammender zu schwelender Verbrennung beobachtet werden. Das Maximum der Größenverteilung während des Schwelbrandes liegt bei 80 nm, hierbei ist jedoch die Anzahlkonzentration verringert auf $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ (im Gegensatz zu den Experimenten mit Holz als Brennstoff). Holz enthält größere Mengen an Alkaliverbindungen, die während des Schwelens bei den herrschenden hohen Temperaturen aus der Asche freigesetzt werden. Diese kondensieren und nukleieren, wodurch die beobachteten hohen Partikelanzahlen erklärt werden können. In Müll ist der Gehalt an solchen flüchtigen Alkaliverbindungen sehr viel geringer, so dass in den Experimenten mit einer Mischung aus Holz und Müll als Brennstoff die Anzahl solcher anorganischer Partikel vermindert ist.

Während des kalten CO-Peaks bildet sich wie beim heißen CO-Peak eine bimodale Größenverteilung aus. Hier ist das Maximum im ultrafeinen Bereich von 50 nm leicht zu kleineren Größen verschoben (30 nm). Das zweite Maximum erscheint bei 160 nm. Auch hier führt die niedrigere Temperatur über Kondensation und Nukleation zur Neubildung von Partikeln und über Koagulationseffekte zur Ausbildung eines zweiten Maximums. Gemeinsam ist auch hier das Auftreten eines hohen PE-Signals (Abb. 3.9).

In der Phase nach Rückkehr zu normalen Betriebsbedingungen nimmt die Größenverteilung sofort wieder eine unimodale Form an. Das Maximum liegt jedoch mit 64 nm bei etwas größeren Partikeldurchmessern als vor der Phase unvollständiger Verbrennung. Abgesehen von dieser kleinen Verschiebung des Maximums sind jedoch keine wesentlichen Unterschiede bezüglich der physikalischen Charakteristika der Partikelemissionen nach dem CO-Peak zu beobachten. Das nur langsam abfallende PE-Signal zeigt aber weiterhin eine verstärkte Emission von photoelektrisch aktiven Partikeln an.

Für beide CO-Peak Typen konnte somit eine im Vergleich zum normalen Betrieb veränderte Emission von Partikeln nach Abklingen der Störung beobachtet werden. Wie oben erwähnt, muss man annehmen, dass die Emissionscharakteristik eines Verbrennungsprozesses nicht nur vom aktuellen Status der Verbrennung abhängt, sondern auch von der „Vorgeschichte“. Die Beobachtung der veränderten Partikelemissionsprofile nach CO-Peaks ähnelt in gewisser Weise den Emissionsmemoryeffekten, die an großtechnischen

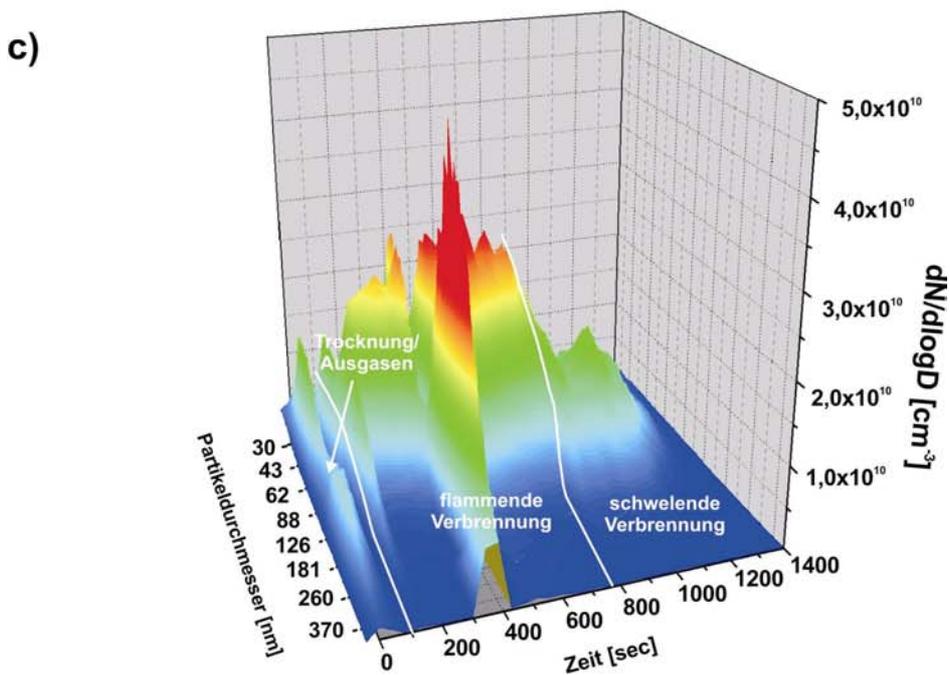
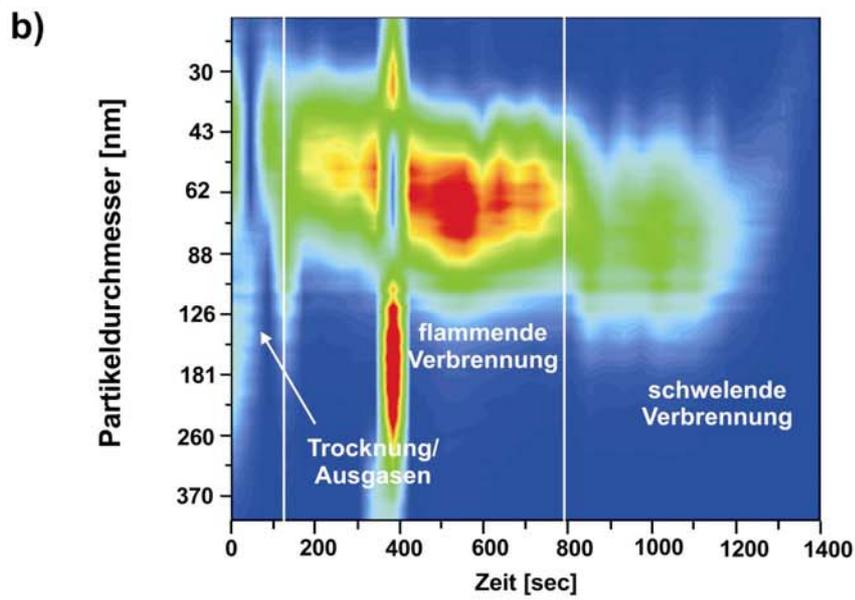
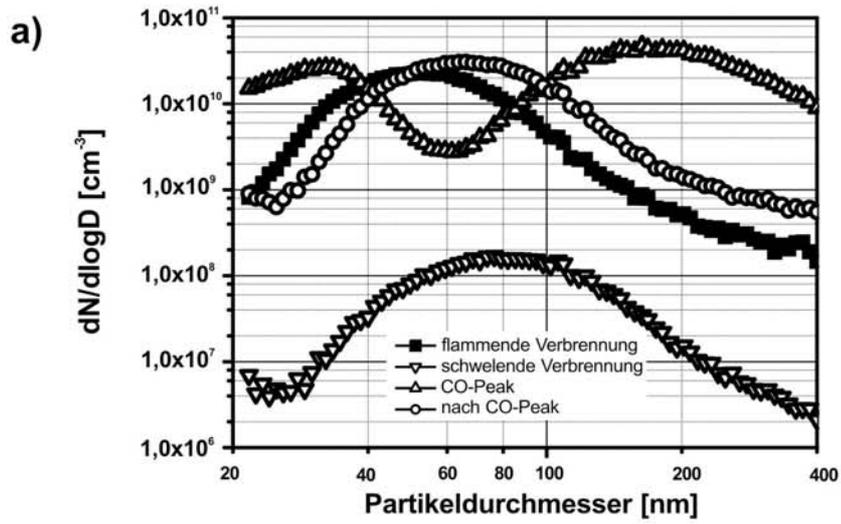


Abb. 3.11 (vorige Seite)

- a) Partikelgrößenverteilungen während flammender und schwelender Verbrennung bei der Holzverbrennung mit Müllbeimischung mit Periode unvollständiger Verbrennung.
- b) Contourplot der zeitlichen Veränderung der Größenverteilung während des Experiments.
- c) Dreidimensionale Darstellung der Größenverteilung während des Experiments. Die Übergänge zwischen den Verbrennungsphasen sind gekennzeichnet.

Verbrennungsanlagen nach Perioden gestörter Verbrennung beobachtet werden konnten. Nach instabilen Verbrennungsbedingungen konnten dabei hohe Emissionswerte für PAKs und polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) beobachtet werden [110, 111]. Eine mögliche Erklärung für solche Memoryeffekte ist die Bildung von Oberflächenablagerungen auf den Wänden der Brennkammer. Nach Rückkehr zu normalen Verbrennungsbedingungen, d.h. hohen Temperaturen in der sekundären Verbrennungszone, beginnen diese Ablagerungen zu pyrolysieren und abzukochen, wodurch es zu einer anhaltenden Bildung und Freisetzung von PAKs und Rußpartikeln kommt. In der frühen Phase nach einem CO-Peak (im Falle des oben diskutierten heißen CO-Peaks) zeigt die Größenverteilung eine bimodale Form. Etwa 300 Sekunden nach Ende des CO-Peaks ist das zweite Maximum bei 130 nm verschwunden und die Größenverteilung ähnelt wieder der unimodalen Verteilung vor dem CO-Peak. Die Anzahlkonzentration ist jedoch immer noch erhöht ($8.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ gegenüber $3.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, $t = 800 \text{ s}$, Abb. 3.8). Zusätzlich weist das PE-Signal höhere Werte als vor der Störung auf (Abb. 3.6). Im Falle des kalten CO-Peaks kehrt die Größenverteilung unmittelbar nach Ende der gestörten Verbrennung zur unimodalen Form zurück (Abb. 3.11). Ebenso zeigt das PE-Signal ein langsames Abklingen nach der Rückkehr zu normalen Betriebsbedingungen. Vergleicht man dies mit Störungen in großtechnischen Müllverbrennungsanlagen [110], scheinen diese Ergebnisse auf ähnliche Prozesse, die zu Memoryemissionen führen, hinzudeuten. Für eine abschließende Klärung dieser Effekte, insbesondere der Unterschiede im Abklingen der PE-Signale sind jedoch in zukünftigen Arbeiten weitere Untersuchungen notwendig.

3.4. Zusammenfassung

Die Untersuchungen an dem Versuchsreaktor haben gezeigt, dass je nach Brennstoff unterschiedliche charakteristische Partikelemissionen beobachtet werden können. Generell weisen die Emissionen bei der Müllverbrennung höhere Anzahlkonzentrationen auf und die

Maxima der Größenverteilung sind zu größeren Durchmessern hin verschoben. Dies ist aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung des Brennstoffes auf die zugrundeliegenden Bildungsmechanismen der Partikel zurückzuführen. Reine Biomasseverbrennung ist von Alkaliverbindungen, die bei den hohen Temperaturen gasförmig freigesetzt werden und im weiteren Verlauf ultrafeine Partikel durch Nukleation bilden dominiert. Müll als Brennstoff enthält eine Vielzahl auch organischer Verbindungen (Kunststoffe etc.), die zu einer verstärkten Bildung von Rußpartikeln führen.

Die Analytik der Gas- und Partikelphase ermöglicht auch die Unterscheidung verschiedener Phasen der Verbrennung, insbesondere die flammende Verbrennung bei noch ausreichend vorhandenem Brennstoff und die schwelende Verbrennung als Nachglühen des Restmaterials. Beim Übergang zur schwelenden Verbrennung kommt es zu charakteristischen Verschiebungen im Emissionsverhalten sowohl in der Partikelphase wie auch in der Gasphase. Da die hier diskutierten Experimente als Modell für das thermische Verhalten des Brennstoffes in großtechnischen Anlagen im Verlauf der Rostbewegung angesehen werden können, wird deutlich, dass die Verbrennungsbedingungen in industriellen Anlagen über die genaue Kenntnis dieser Effekte angepasst werden können, um eine möglichst vollständige Verbrennung in allen Rostzonen zu ermöglichen und Schwelbrand und unerwünschte Primäremissionen zu vermindern.

Insbesondere die Emissionen während Perioden unvollständiger Verbrennung konnten hier charakterisiert werden. So zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen heißen und kalten CO-Spitzen, die aufgrund unterschiedlicher Verminderung der Luftzufuhr (Sekundär- und Primärluft) entstehen. Beide Prozesse führen zu anhaltenden Emissionen von Schadstoffen, die auch nach Rückkehr zu normalen Verbrennungsbedingungen anhalten können. Eine Aufklärung solcher Mechanismen ist Grundvoraussetzung für die Entwicklung geeigneter Steuerungsmaßnahmen.

Nachdem in diesem Kapitel Verbrennungsaerosole an einem kleinen Versuchsreaktor untersucht wurden, widmet sich Kapitel 4 der Übertragung solcher Ergebnisse auf reale großindustrielle Anlagen am Beispiel der Müllverbrennung.

4. Partikelbildung in der Brennkammer einer Hausmüllverbrennungsanlage

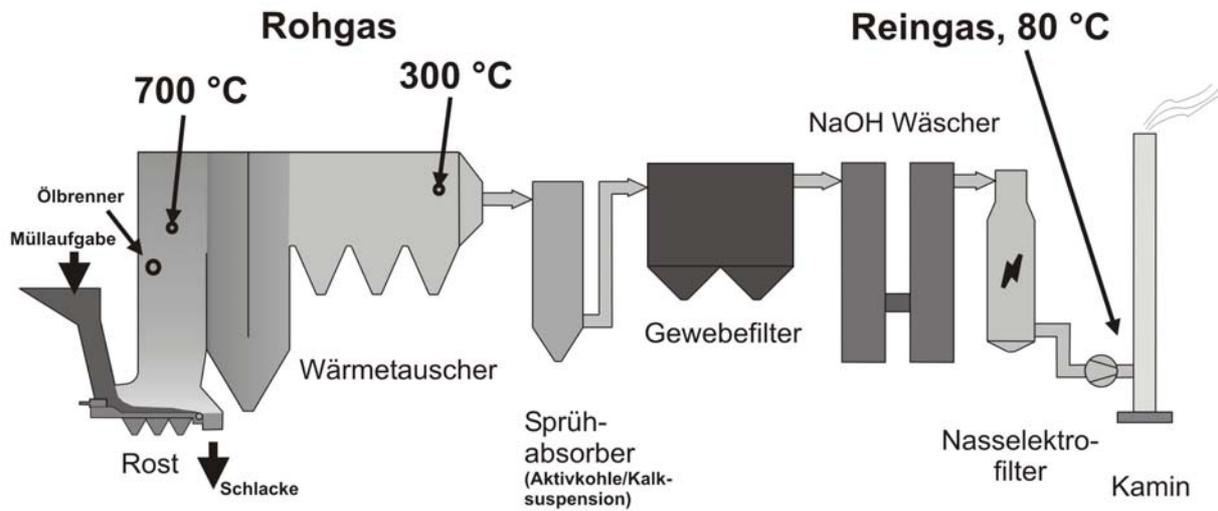
4.1. Einleitung

In zahlreichen Studien wurde die Bildung von Verbrennungsaerosolen in Modellsystem wie Laborbrennern untersucht [112-114]. Weiterhin können Experimente an Versuchsreaktoren wertvolle Einblicke in Partikelbildungsprozesse liefern (vgl. Kap. 3). Es liegen jedoch nur wenige detaillierte Daten über die Eigenschaften von Verbrennungsaerosolen in großindustriellen Verbrennungsanlagen vor. Im Gegensatz zu Modelluntersuchungen weisen Partikel, die im Abgas einer industriellen Verbrennungsanlage gebildet werden Aufenthaltszeiten im Minutenbereich bei erhöhter Temperatur auf bevor sie emittiert werden. Dies ermöglicht starke Wechselwirkungen zwischen Partikel und Gasphase, wodurch man ein verändertes Verhalten zu Labormessungen erwarten kann.

Industrielle Verbrennungsprozesse (wie beispielsweise die Müllverbrennung) sind in den letzten Jahren besonders in das Blickfeld von Politik und Gesellschaft gerückt. Speziell die Müllverbrennung hat in dieser Hinsicht aufgrund der Emissionen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und -furanen, PCDD/F und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) wie auch Schwermetallen und Quecksilber besondere Aufmerksamkeit erhalten. In den letzten 10 Jahren wurden daher von verschiedenen europäischen Ländern zahlreiche Anstrengungen unternommen toxische Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen zu reduzieren, um die sehr niedrigen Emissionsgrenzwerte, die von den nationalen Umweltschutzbehörden aufgestellt wurden, zu erfüllen. Zum Beispiel ist in Deutschland der Grenzwert für die Emission von PCDD/F (gemessen als internationales Toxizitätsäquivalent – *international toxicity equivalent* – I-TEQ) auf 0.1 ng/m^3 festgelegt [115]. Aufgrund dieser Anstrengungen stellt die Müllverbrennung heutzutage einen relativ sauberen Prozess dar, der mit den jüngsten Technologien zur Abgasreinigung ausgestattet ist (Wäscher, Gewebefilter, Elektrofilter).

Gerade hinsichtlich der feinen und ultrafeinen Partikel sind solche Abgasreinigungstechnologien jedoch noch nicht ausreichend charakterisiert. Zusätzlich sind die Bildungsprozesse der Partikel in Verbrennungsanlagen noch nicht untersucht. Obwohl Müllverbrennungsanlagen per se nur zu einem geringen Teil zur gesamten Partikelfracht anthropogener Aerosole in der Atmosphäre beitragen, sind sie trotzdem ein interessantes Studienobjekt. Die ablaufenden Prozesse, die zur Bildung und Emission von Partikeln führen, können auf andere Anlagenarten übertragen werden und so zu einer weiteren Verminderung der Emissionsbelastung beitragen.

Anlage 1: 23 MW Hausmüllverbrennungsanlage



Anlage 2: 10 MW Hausmüllverbrennungsanlage

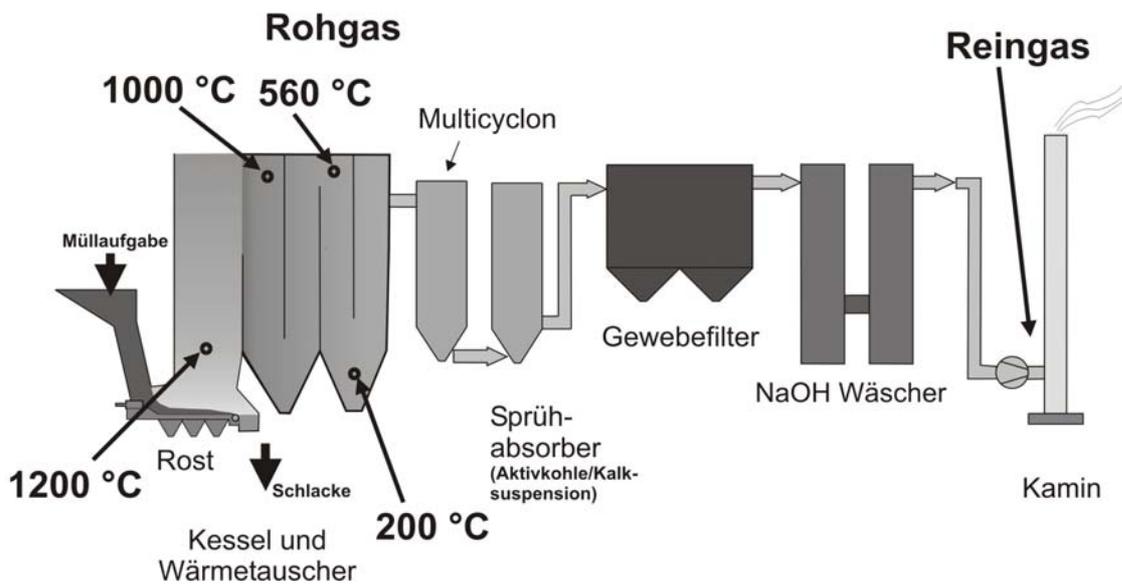


Abb. 4.1 Schematische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Hausmüllverbrennungsanlagen nach [88].

4.2. Ergebnisse und Diskussion

In ersten Untersuchungen zur Partikelbildung an einer 23 MW Müllverbrennungsanlage (Anlage 1, Abb. 4.1) konnte ähnlich zu Modelluntersuchungen [114, 116] ein Anwachsen der Partikel mit abnehmender Temperatur im Abgasstrom gefunden werden [88].

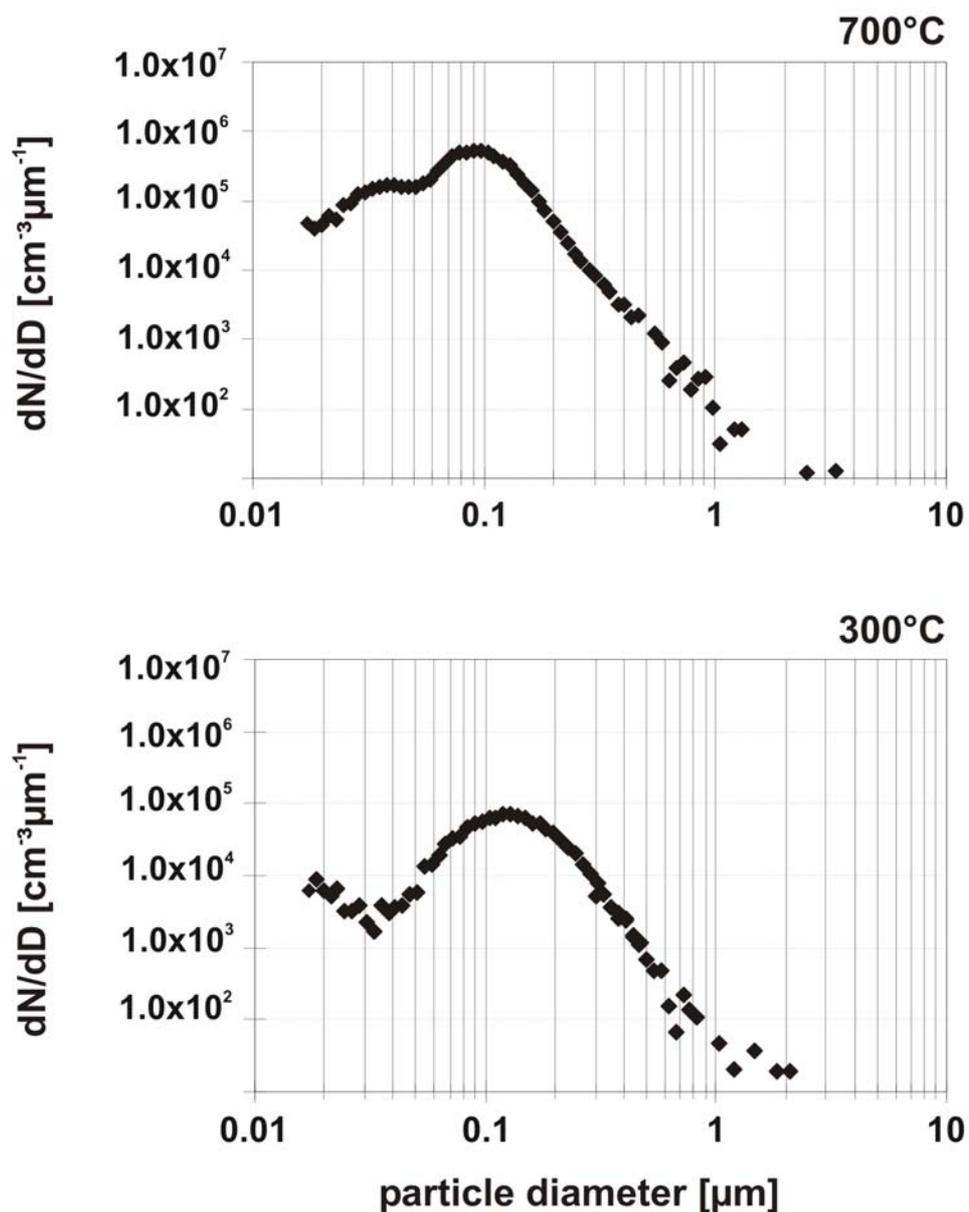


Abb. 4.2 Partikelgrößenverteilungen im Abgaskanal einer Müllverbrennungsanlage. Mit sinkender Temperatur nimmt die Partikelgröße zu und die Anzahlkonzentration ab. Dies zeigt das Partikelwachstum durch Kondensations- und Koagulationseffekte an (aus [88]).

Bei 700°C liegt das Maximum der Partikelgrößenverteilung bei 80 nm. Bei 300°C ist das Maximum der Partikelgrößenverteilung zu Partikeln mit größeren Durchmessern verschoben und liegt bei 140 nm (Abb. 4.2). Dieses Aufwachsen der Partikel bei Durchströmen des Kesselbereichs weist auf verschiedene Prozesse hin, die zum Wachstum der Partikel beitragen. Hierzu zählen Kondensation von Gasphasenverbindungen wie auch Koagulation von vorhandenen Partikeln. Diese Prozesse konnten auch in Laboruntersuchungen beobachtet werden [114, 117]. Im Falle von Laborflammen ist allerdings der Abkühlungsprozess, der zur Kondensation und Koagulation führt, sehr viel schneller (Subsekundenbereich). Im Gegensatz dazu sind die Verweilzeiten und damit verbunden auch die Abkühlung der Partikel in Verbrennungsanlagen sehr viel länger (bis in den Minutenbereich). Untersuchungen zur Gasphasenzusammensetzung unterstützen die oben gemachten Annahmen der Kondensation von Gasphasenspezies auf Partikel und damit verbundenes Partikelwachstum [96, 118, 119]. Die Konzentration von chemischen Verbindungen in der Gasphase nimmt im Verlauf der Durchströmung der Brennkammer und des Abgaskanals ab. Abbildung 4.3 zeigt Konzentrationen verschiedener aromatischer Verbindungen bei den unterschiedlichen Temperaturen, die den Gang durch die Brennkammer und den Abgaskanal repräsentieren. Am ersten Messpunkt bei 1100°C sind die Konzentrationen organischer Gasphasenverbindungen relativ gering. Bei diesen hohen Temperaturen ist zwar die Bildung aromatischer Komponenten schon ausgeprägt [120], allerdings halten sich hier die Bildungsreaktionen mit Zersetzungsprozessen (thermische Zersetzung und Oxidationsprozesse) die Waage. Bei niedrigeren Temperaturen jedoch steigt die Konzentration der Verbindungen an und erreicht ein Maximum bei 800 und 600°C. Mit weiter abnehmender Temperatur fällt die Konzentration wieder ab, was mit den oben gemachten Annahmen zum Partikelwachstum durch Kondensation korreliert. Eine erhöhte Transferrate von gasförmigen Verbindungen auf die Partikelphase ist in diesem Temperaturbereich zu erwarten, wobei PAKs und anorganische Bestandteile auf Partikel kondensieren und somit zum Partikelwachstum beitragen.

Ein tieferes Verständnis dieser chemischen Vorgänge erfordert eine chemische Charakterisierung der Partikel. Kapitel 7 beschäftigt sich mit Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung von Aerosolpartikeln aus der Brennkammer einer Verbrennungsanlage und deren charakteristischen Unterscheidung aufgrund unterschiedlicher chemischer Signaturen.

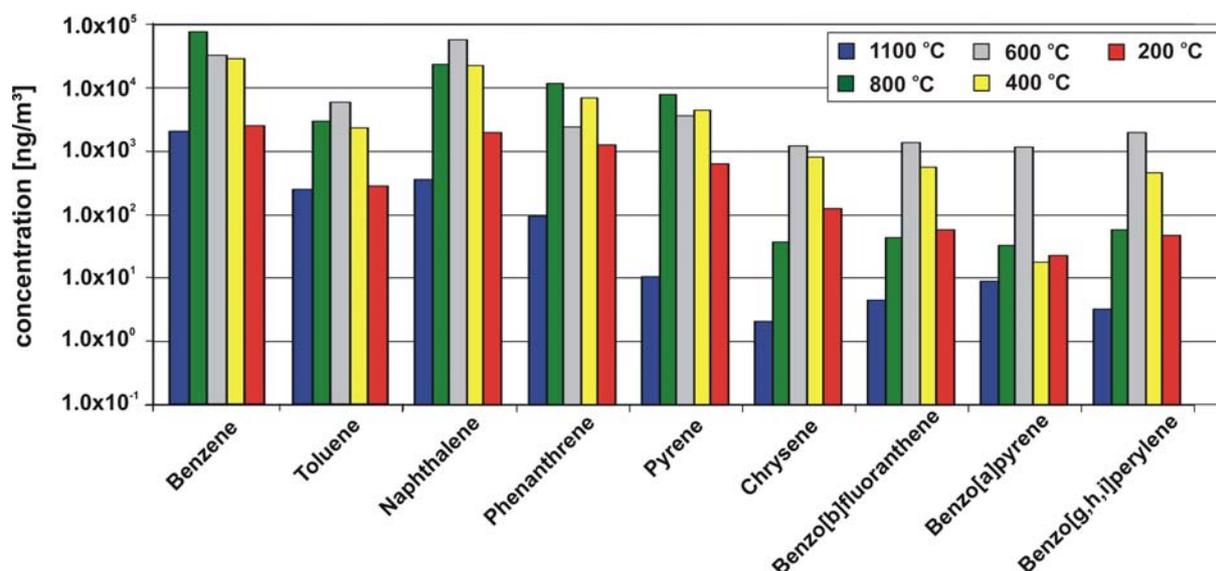


Abb. 4.3 Konzentrationen verschiedener Gasphasenspezies im Abgaskanal in Abhängigkeit von der Temperatur nach [88]. Details s. Text.

Die erwähnten Kondensationsprozesse im Temperaturbereich von 1000°C bis 200°C stellen zusätzlich ein erhebliches Problem für die Analytik der Partikel- und Gasphase dar. Kondensation von Verbindungen tritt für verschiedene Verbindungen unterhalb einer kritischen Temperatur auf (Taupunkt). So ist bekannt, dass Alkalisalze wie KCl und KSO₄ bei den hohen Temperaturen im Brennkessel gasförmig vorliegen und bei Abkühlung des Gases auf unter etwa 600°C kondensieren, wobei es entweder zur Neubildung von ultrafeinen Partikeln durch Nukleation kommt oder schon vorhandene Partikel (Rußkerne) als Kondensationskeime dienen (vgl. Kap. 3). Diese Effekte müssen bei der Hochtemperaturprobenahme in Betracht gezogen werden. Abbildung 4.4 zeigt Partikelgrößenverteilungen, die im Kessel einer 14 MW Müllverbrennungsanlage (Anlage 2 – Abb. 4.1) aufgenommen wurden. Die Maxima bei 200°C (Kesselende) und 560°C liegen bei Partikeldurchmessern von ca. 200 nm und 150 nm. In Übereinstimmung mit den oben diskutierten Ergebnissen nimmt die Anzahlkonzentration von $4.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ auf $2.12 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ ab. Das Partikelmaximum liegt hier allerdings bei leicht höheren Werten (150 nm bei 560°C an Anlage 2 im Vergleich zu 140 nm bei 300°C an Anlage 1).

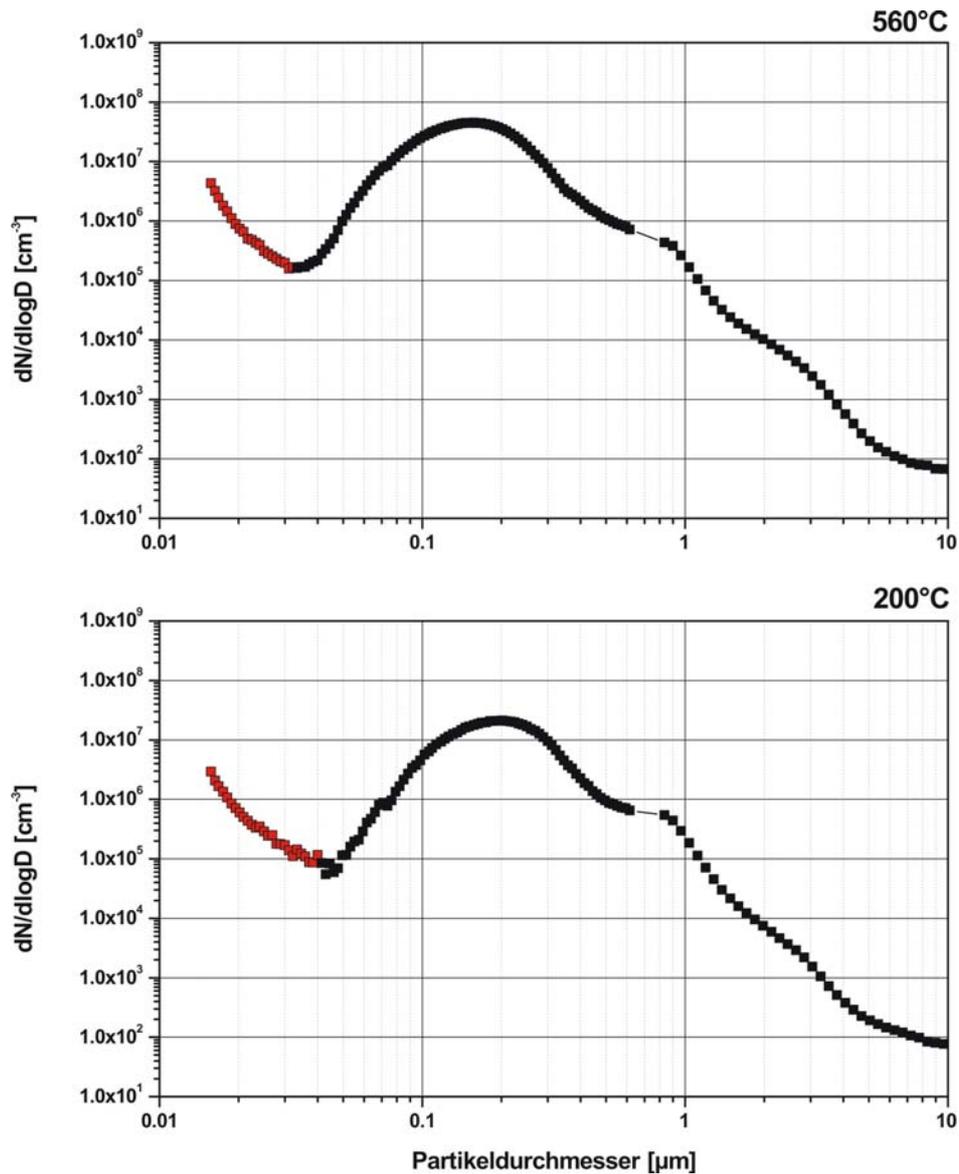


Abb. 4.4 Partikelgrößenverteilungen im Abgaskanal einer 10 MW Hausmüllverbrennungsanlage im Abgaskanal bei verschiedenen Temperaturen. Details s. Text)

Die ansteigenden Partikelkonzentrationen am unteren Ende der Verteilungen sind Artefakte aufgrund der in Kapitel 2.2 angesprochenen geringen retrace-time, in der die Spannung des DMA auf 0 V zurückgefahren wird. Wie oben angedeutet können bei sehr kurzen Rückstellzeiten Partikel, die bei höherer Spannung den DMA verlassen haben in den CPC gelangen und dort fälschlicherweise als kleine Partikel registriert werden. Da zusätzlich die Effizienz des CPC in die gemessenen Werte eingerechnet wird, können schon geringe Anzahlen an falsch registrierten Partikeln die Größenverteilung stark beeinflussen. Dies führt dann häufig zu einem scheinbaren Anstieg der Partikelkonzentration am unteren Rand der

Größenverteilung. Dieser Effekt kann jedoch durch eine längere Rückstellzeit vermieden werden. Dies bedeutet jedoch eine geringere mögliche Zeitauflösung für SMPS-Messungen.

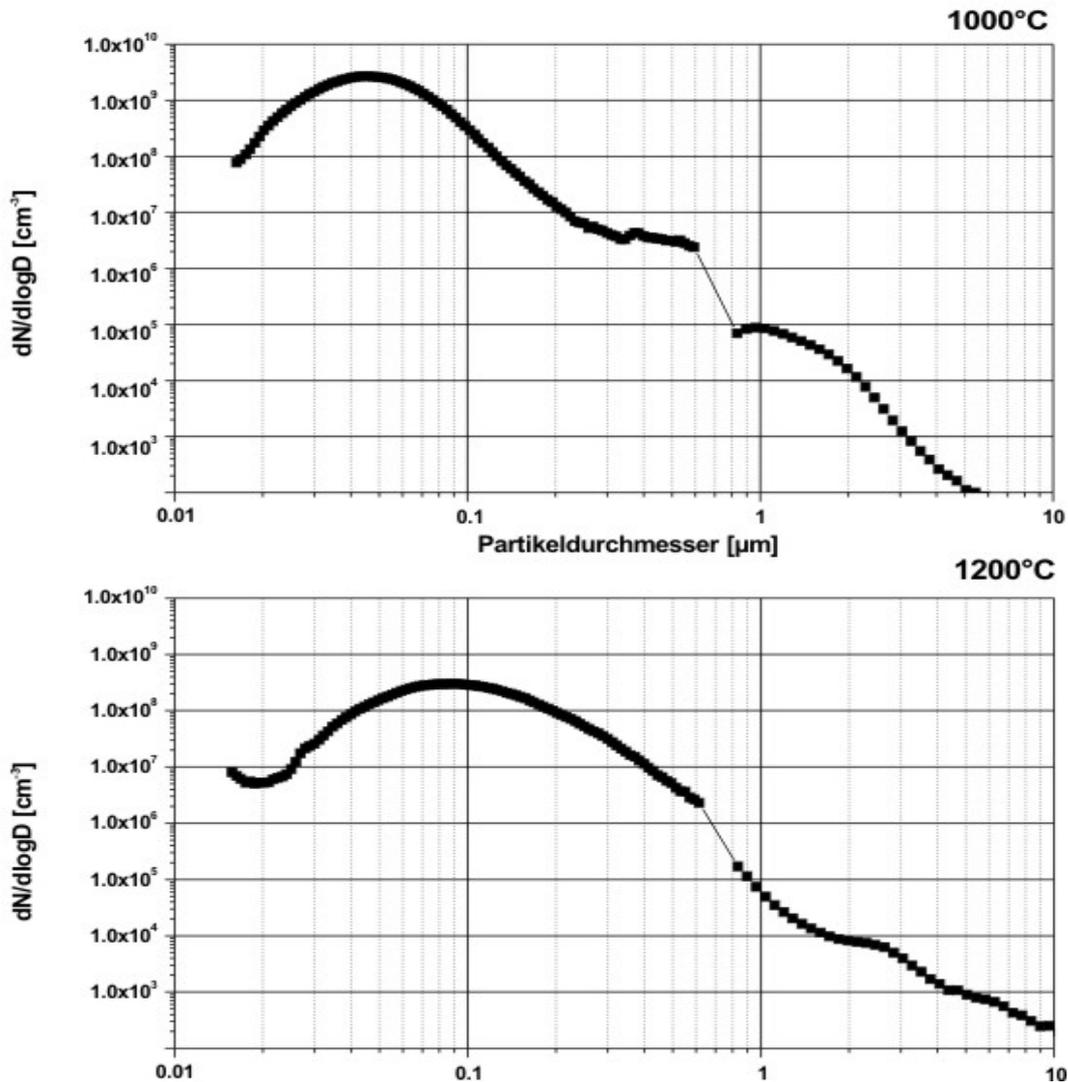


Abb. 4.5 Partikelgrößenverteilungen in der Brennkammer einer 10 MW Hausmüllverbrennungsanlage. Details s. Text.

Die Größenverteilungen bei noch höheren Temperaturen sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Der Messpunkt bei 1000° befand sich ca. 7 m oberhalb des Brennbettes, der Messpunkt bei 1200°C ist direkt oberhalb der Flammzone gelegen. Bei den Messungen im Bereich von 200° bis 1000°C wurde die herkömmliche - in Kapitel 2.7 beschriebene - Probenahme verwendet. Die Größenverteilungen bei 560° und 200° sollten aufgrund des relativ niedrigen Temperaturbereiches keine signifikanten Änderungen zur realen Verteilung im Kessel aufweisen. Die Verteilung bei 1000°C ist jedoch nur noch mit gewissen Einschränkungen zu betrachten. Abbildung 4.6 zeigt eine Extrapolation der Größenverteilung ausgehend von den

bei niedrigeren Temperaturen bestimmten Verteilungen. Hierbei wurden allerdings einige stark vereinfachende Annahmen gemacht. Partikelwachstum durch Kondensation wurde im Temperaturbereich von 560° - 1000°C vernachlässigt, da in diesem Bereich der größte Teil der gasförmigen Substanzen noch nicht kondensiert (vgl. Abb. 4.3). Da ein gewisser Anteil der anorganischen Salze in diesem Temperaturbereich kondensiert, ist diese Annahme jedoch fehlerbehaftet. Koagulation und Nukleation von Partikeln werden hierbei als alleinige Mechanismen für das Wachstum betrachtet. Sieht man die Koagulation als einfaches Zusammenhaften von Partikeln an, so kann man von einem konstanten Partikelvolumen während des Wachstums der einzelnen Partikel ausgehen. Das SMPS misst die Mobilität von geladenen Partikeln (vgl. Kap. 2.2) in einem elektrischen Feld. Die Mobilität ist invers proportional zum Volumen-Äquivalenzdurchmesser der Partikel [121-123]. Berücksichtigt man nur die SMPS Daten für diese Betrachtung und vernachlässigt Partikel im Bereich oberhalb 600 nm, die an der Gesamtanzahl an Partikeln nur einen recht geringen Teil ausmachen, kann man aus den Partikeldurchmessern und den Partikelanzahlen das Gesamtvolumen der Partikel abschätzen. In Tabelle 4.1 sind die so ermittelten Werte angegeben. Für Partikel bei 200° und 560° stimmen die ermittelten Volumina relativ gut überein. Der Wert für 1000°C liegt im Gegensatz um einen Faktor 2 höher. Unter der weiteren (sicherlich nicht korrekten) Annahme, dass die Form der Größenverteilung durch Probenahmeeffekte nicht beeinflusst wird, kann man diesen Faktor in die Größenverteilung einrechnen und erhält die extrapolierte Verteilung in Abbildung 4.6.

Temp. [°C]	200	560	1000
V_{ges} [m ³]	2.94×10^{-11}	3.73×10^{-11}	8.17×10^{-11}

Tab. 4.1:

Abgeschätzte Partikelvolumina für Partikelgrößenverteilungen bei verschiedenen Temperaturen.

Die rechnerisch ermittelte Anzahlkonzentration liegt dabei um einen Faktor 2 unter der durch Messung bestimmten. Durch Probenahmeeffekte wird also die tatsächliche Partikelanzahl überschätzt.

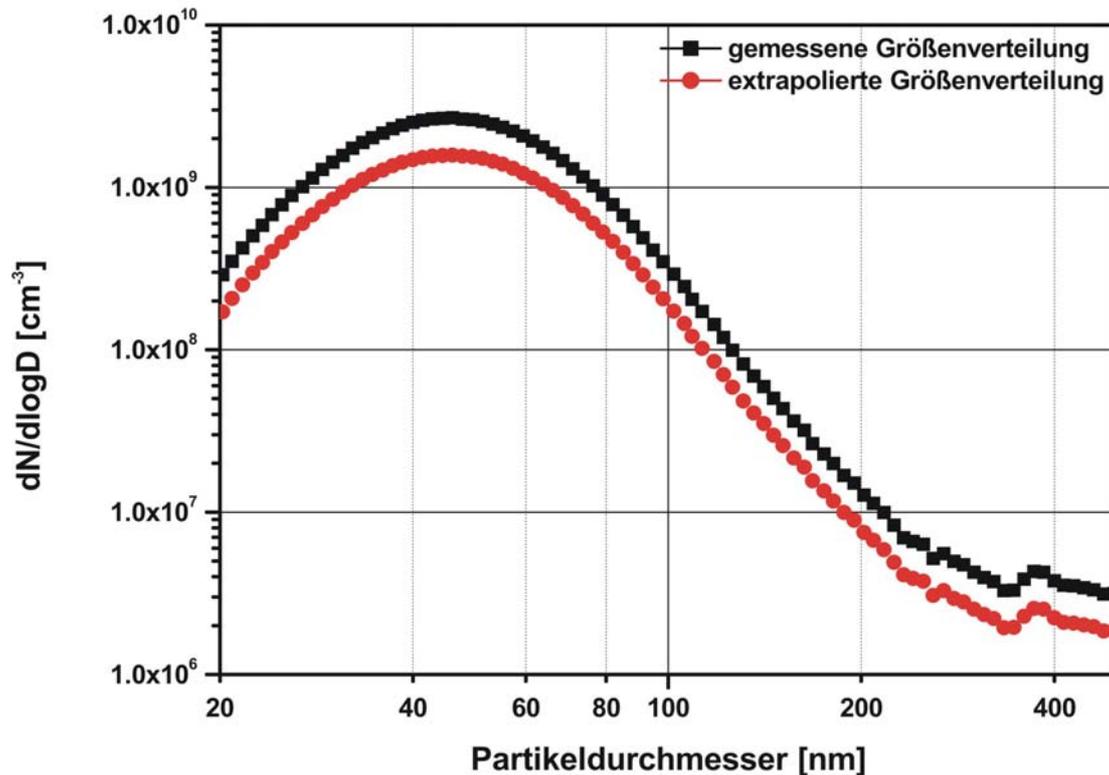


Abb. 4.6 Extrapolierte und gemessene Partikelgrößenverteilung für die Messstelle bei 1000°C . Trotz der sehr vereinfachenden Annahmen zeigt die Extrapolation eine Überschätzung der gemessenen Partikelanzahlkonzentrationen an.

Auch wenn die hier gemachten Annahmen sehr vereinfachend sind und somit sicherlich recht große Fehler beinhalten, wird dennoch deutlich, dass Effekte in der Probenahme wie Kondensation und Nukleation die ermittelte Partikelgrößenverteilung stark beeinflussen. Besonders deutlich wird dies an der Größenverteilung, die am Messpunkt bei 1200°C gemessen wurde. Aus technischen Gründen wurden die Messungen hier mit einer luftgekühlten Lanze durchgeführt. Hier ist das Partikelmaximum im Vergleich zu 1000°C zu größeren Durchmessern hin verschoben und die Gesamtanzahlkonzentration liegt im Vergleich ebenfalls niedriger. Dies deutet auf erhebliche Kondensations- und Koagulationseffekte in der Probenahme hin. Diese Effekte, die schon bei 1000°C mit der herkömmlichen, durch Wärmestrahlung aus der Brennkammer auf hohen Temperaturen gehaltenen Lanze, zu beobachten sind und zu einer Überschätzung der Partikelanzahl führen, sind hier somit noch stärker ausgeprägt und resultieren in der gezeigten Größenverteilung. Durch die zusätzliche Kühlung, die schon in der Lanze vor der ersten Verdünnung stattfindet, werden Kondensation und Nukleation wesentlich verstärkt und führen zur Verschiebung der Größenverteilung hin zu größeren Partikeln.

Eine Vermeidung solcher Effekte ist nur durch eine sehr schnelle und effiziente Verdünnung des heißen Abgasstromes zu bewerkstelligen. Hierdurch werden die Partikel so weit voneinander getrennt, dass Koagulation unwahrscheinlich wird. Ebenso ist die Kondensation von flüchtigem Material auf Partikel durch die starke Verdünnung und damit einhergehender Verringerung der Partialdrücke der Komponenten, verringert. Anorganische Alkaliverbindungen wie KCl beispielsweise kondensieren normalerweise schon bei 600°C [124]. Dies ist jedoch zusätzlich abhängig von der Konzentration, die durch eine starke Verdünnung herabgesetzt wird. Somit kann eine Neubildung von Partikeln durch Nukleation verringert werden kann. Nukleation findet jedoch trotz der heißen Verdünnung in gewissem Maße weiterhin statt. Diese neu gebildeten Partikel befinden sich dann jedoch einheitlich in einem einzigen Größenbereich (nucleation mode), der dann der ursprünglichen Gasphase zugeordnet werden kann.

Eine Möglichkeit zur Verwirklichung einer solchen Probenahme ist die Verwendung eines so genannten porous-tube diluters als erste Stufe der Verdünnung [78, 125, 126]. Hierbei wird das Verdünnungsgas durch ein poröses Rohr seitlich in den entnommenen Teilstrom zugeführt. Bei entsprechend eingestellten Fluss- und Druckverhältnissen entsteht dabei eine turbulente Strömung im Rohr, die eine gute Durchmischung gewährleistet. Da die Verdünnungsluft durch die Wände des Probenahmerohrs geleitet wird, können Verluste durch thermophoretische Deposition, Diffusion und Kondensation auf den Innenwänden vermieden werden. Ein Verdünnungsfaktor von 1:20 ist mit solchen Systemen ohne Probleme durchzuführen. Wird direkt im Anschluss ein Ejektorverdünner angeschlossen (oder auch eine Verdünnerkaskade) kann sehr schnell eine Abkühlung (bis zu 10^5 K/s [126]) und Verdünnung bewerkstelligt werden. Kondensationseffekte können somit weitgehend verringert werden. Nukleation von Partikeln aus Gasphasenbestandteilen findet bei der Abkühlung jedoch immer noch statt. Diese neu gebildeten Partikel befinden sich dann aber – wie oben erwähnt - im ultrafeinen Bereich, der dann gesondert betrachtet werden muss.

4.3. Zusammenfassung

Grundlegende Ergebnisse zum Partikelwachstum bei Verbrennungsprozessen, wie Partikelwachstumsprozesse die aus Flammenexperimenten gewonnen wurden, können auf die Verhältnisse an industriellen Großanlagen im Prinzip übertragen werden. Ein großes Problem stellt jedoch bei den an industriellen Anlagen herrschenden Bedingungen die Verwirklichung einer möglichst artefaktminimierten Probenahme dar. Durch die Abkühlung in der Probenahme kommt es zu Kondensation und Koagulation der vorhandenen Partikel. Ebenso spielt die Nukleation der bei hohen Temperaturen gasförmig vorliegenden Spezies (anorganische Salze, organische Verbindungen) eine große Rolle. Diese Effekte

beeinflussen die gemessene Partikelgrößenverteilung und müssen bei der Auswertung der erhaltenen Ergebnisse kritisch betrachtet werden. Eine Probenahme, die solche Effekte vermindert, muss den Aerosolstrom noch im heißen Zustand verdünnen, um solche Prozesse weitgehend zu unterdrücken. Einen vielversprechenden Ansatz stellt hierbei die Technik des „porous-tube-diluters“ dar. Hierbei wird das Rauchgas schon am Probenahmekopf mit vorgeheizter partikelfreier Luft verdünnt, wodurch die Reaktionspartner für Nukleation, Kondensation und Koagulation sehr schnell verdünnt und damit räumlich voneinander getrennt werden. Dadurch wird die Bedeutung dieser Prozesse herabgesetzt. Weitergehende Untersuchungen mit dieser Technik sind somit ein wichtiges Thema für weiterführende Arbeiten auf dem Gebiet der Analytik von Verbrennungsaerosolen aus industriellen Großanlagen.

5. Untersuchung der Partikelabscheideeffizienz und des Partikeleintrages eines Trocken-Elektrofilters an einer Klärschlammverbrennungsanlage

5.1. Einleitung

In Kapitel 3 und 4 wurden die Prozesse, die zur Bildung von Partikeln führen exemplarisch dargestellt. Bei stabilen Prozessen kann man primärseitig durch geeignete Wahl der Prozessparameter die Partikelemissionen auf einem relativ niedrigen Niveau halten. Aufgrund der relativ langen Verweilzeiten bei hohen Temperaturen ist jedoch durch eine primärseitige Steuerung der Verbrennung eine Vermeidung von Partikelemissionen nicht vollständig möglich. Zusätzlich kann es durch kurzzeitige Perioden unvollständiger Verbrennung zu stark erhöhten Emissionen von Luftschadstoffen kommen. Daher ist die Kontrolle der Partikelemissionen ein wichtiger Aspekt im Rahmen des Betriebes von großtechnischen Verbrennungsanlagen. Der normalerweise hierbei in Betracht gezogene Parameter ist die in den verwendeten Filteranlagen abgeschiedene Partikelmasse. Wie schon in Kapitel 1, diskutiert, weisen neuere epidemiologische Untersuchungen darauf hin, dass diese Betrachtungsweise allein jedoch unzureichend ist [8, 10], wenn das Gefährdungspotential von emittierten Partikeln auf die menschliche Gesundheit abgeschätzt bzw. vermindert werden soll. So zeigen Studien, dass gerade Partikel mit Durchmessern kleiner als $2.5\mu\text{m}$ statistisch signifikant mit Gesundheitseffekten korreliert sind [13, 59, 60]. Obwohl noch nicht geklärt ist, ob die Partikelmasse, die Partikelanzahl oder die Partikeloberfläche den wichtigsten (oder einzigen) Wirkparameter darstellt, sind nach diesen Untersuchungen gerade die feinen und ultrafeinen Partikel von besonderer Bedeutung. Dies bedeutet, dass die Partikelanzahl, die ein sinnvolles Maß für die Beschreibung ultrafeiner Partikel darstellt, eine mögliche Bestimmgröße für negative Effekte auf Umwelt und Gesundheit darstellen kann. In besonderem Maße tragen Autoverkehr, Verbrennungsanlagen und Industriefeuerungen zur atmosphärischen Fracht von feinen und ultrafeinen Partikeln bei. Anthropogene Verbrennungsprozesse führen zur Bildung von Partikeln im Größenbereich unterhalb von $2,5\mu\text{m}$ [117, 127], die als Träger toxischer Spurenstoffe bekannt sind [68]. Aus diesem Grund ist die Untersuchung von Technologien zur Kontrolle und Reduktion von partikulären Luftschadstoffen bezüglich der Emissionscharakteristik von feinen und ultrafeinen Partikeln wichtig, um weitere mögliche Verbesserungen solcher Luftreinhaltungsmaßnahmen aufzuzeigen.

Grundprinzip jeder Entstaubung ist es, die Teilchen durch geeignete Kräfte, wie z.B. Fliehkräfte oder elektrische Kräfte, in Bereiche zu transportieren, in denen die

dispergierenden Kräfte (Strömungskräfte, die dem natürlichen Absetzungsvorgang entgegenwirken) nicht mehr bestimmend sind. In diesem Bereich erfolgt die endgültige Abtrennung. In der Technik gibt es mehrere Verfahren um eine Entstaubung zu bewerkstelligen.

Massenkraftentstauber. Hier erfolgt der Transport der Teilchen durch Schwerkraft in einen Strömungstotraum. Hierfür wird der staubbeladene Gasstrom in geeigneter Weise umgelenkt. Die Teilchen, die aufgrund ihrer Trägheit dieser Richtungsänderung nicht folgen können, fliegen zur Begrenzungswand der Gasströmung im Abscheider. Dort werden sie angereichert und sinken unter Einfluss der Schwerkraft in den Staubbunker. Beispiele für diese Technik sind Zyklone, in denen der Gasstrom auf eine Kreisbahn gelenkt wird und die Staubpartikel einer Zentrifugalbeschleunigung unterworfen werden. In solchen Zyklonen werden typischerweise Teilchen bis zu einer Größe von 12 µm abgeschieden.

Nassentstauber. Die beim Umströmen der Flüssigkeit auftretenden Trägheitskräfte führen zum Anlagern der Staubteilchen an die Flüssigkeitsoberfläche, z. B. die Oberfläche von im Gas dispergierten Tropfen; diese werden anschließend durch Schwer- und Fliehkräfte abgeschieden. Beispiele sind Wirbelwäscher, Rotationswäscher und Venturi-Wäscher.

Filternde Entstauber. Neben der Gitterwirkung eines porösen Systems (z. B. Gewebe) sind hauptsächlich Trägheits- und Diffusionskräfte für den Transport der Teilchen bestimmend. Durch Haftkräfte werden die Teilchen an der Oberfläche des porösen Systems festgehalten. Der poröse Stoff wird anschließend ausgetauscht oder durch Rütteln oder Spülen mit Gas gereinigt. Schlauchfilter und Taschenfilter sind Beispiele aus der Technik für solche filternden Entstaubungssysteme. In ihnen werden Teilchen auch im Submikrometerbereich effektiv abgeschieden.

Elektroabscheider. Die Partikel werden elektrisch aufgeladen und durch ein elektrisches Feld zur Niederschlagselektrode transportiert. Mit dieser Technik können auch feine und ultrafeine Partikel effizient abgeschieden werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden exemplarisch zwei Typen von Elektroabscheidern untersucht. Ein Trocken-Elektrofilter (dieses Kapitel) und ein Nass-Elektrofilter (Kapitel 6).

Elektrofilter (electrostatic precipitators – ESPs) werden standardmäßig in industriellen Anlagen zur Partikelabscheidung unter Zuhilfenahme von elektrischen Feldern eingesetzt. Im Einzelnen erfolgt die elektrostatische Abscheidung in drei Schritten: (1) Aufladung der Partikel durch eine Hochspannungs-Coronaentladung, (2) Abscheidung der geladenen Partikel auf der Oberfläche einer entgegengesetzt geladenen Elektrode und (3) Abreinigung der Elektrodenoberfläche. Die Abscheideeffizienz eines Elektrofilters hängt damit hauptsächlich von der Aufladungsrate der Partikel ab. Die Aufladungsmechanismen,

Elektrofiltercharakteristik (wie z.B. Geometrie, angelegte Spannung) sowie die daraus resultierende Abscheideeffizienz sind intensiv untersucht worden (siehe hierzu beispielsweise [3, 128-133]). Im Wesentlichen gibt es zwei Aufladungsmechanismen: Diffusionsaufladung und Felddaufladung. Bei der Felddaufladung wird in der Umgebung einer Elektrode ein hohes elektrisches Feld aufgebaut, so dass es zu einer Corona-Entladung kommt. In der Corona werden Gasmoleküle ionisiert, d.h. in positive Molekülionen und Elektronen aufgespalten. Diese Ionen geben über Stoßprozesse ihre Ladung an Partikel ab, die damit als geladene Partikel in den Elektrofilter gelangen. Mit abnehmender Größe der Partikel sinkt die Wahrscheinlichkeit der Ladungsübertragung auf die Partikel; im Gegensatz dazu steigt die mechanische Mobilität mit abnehmender Größe an. Aufgrund dieser gegenläufigen Trends weisen Elektrofilter ein Minimum der Abscheideeffizienz im Größenbereich zwischen $0.1\ \mu\text{m}$ und $1\ \mu\text{m}$ auf. Diese U-förmige Effizienzkurve wurde in zahlreichen experimentellen Arbeiten [75, 130, 134, 135] sowie theoretischen Modellen [129] verifiziert. Zusätzlich hängt die Abscheideeffizienz eines Elektrofilters auch von der chemischen Zusammensetzung der Partikel ab [136, 137]. Obwohl die Abscheideeffizienz bezüglich der Partikelmasse über 99% betragen kann, kann die Penetration von Partikeln im Submikronbereich leicht mehrere 10 Prozent betragen, wenn die Anzahlkonzentration als Berechnungsgrundlage angesehen wird [131, 133]. Aus diesem Grunde werden intensive Anstrengungen unternommen, um die Abscheideeffizienz für kleine Partikel zu verbessern [138, 139].

Zusätzlich zu den Effekten der Partikelaufladung hängt die Abscheideeffizienz von Elektrofiltern auch von der gewählten Betriebsart ab. So nimmt die Abscheideeffizienz durch die Ablagerung von Partikeln auf den Elektrodenoberflächen mit der Zeit ab. Allgemein gilt als Richtwert, dass Elektrofilter am besten arbeiten, wenn die deponierten Partikelschichten auf den Elektrodenoberflächen einen Widerstand von $10^{10}\ \Omega/\text{cm}$ aufweisen [140]. Bei höheren Widerständen wird das elektrische Feld zwischen Elektrodenoberfläche und oberer Grenzfläche der deponierten Schicht stark vermindert, was zu einem Zusammenbrechen des elektrischen Feldes und Entladungseffekten führen kann und die Abscheideeffizienz stark vermindert. Um den so genannten Staubkuchen von den Elektroden zu entfernen und damit einen solchen Effizienzabfall zu vermeiden, werden die Elektroden in regelmäßigen Abständen mit einem mechanischen Hammersystem abgeklopft. Die abgelösten Partikel fallen in Auffangbehälter, die unterhalb der Elektroden angebracht sind. Eine gewisse Fraktion der abgeklopften Stäube bleibt allerdings im Luftstrom suspendiert und wird wieder in den Abgasstrom eingetragen (Partikelwiedereintrag) [140].

Die erwähnten Entladungseffekte vermindern somit die Leistung eines Elektrofilters. In Laboruntersuchungen wurde beispielsweise ein Abfall der Abscheideeffizienz von 95% auf

80% über einen Betriebszeitraum von 300 Minuten beobachtet [128]. In derselben Studie wurde auch der Einfluss von verschiedenen Klopfzyklen zur Abreinigung der Elektroden auf den Wiedereintrag von Partikeln untersucht. Hierbei zeigte sich dass eine Verlängerung der Intervalle zwischen einzelnen Klopfungen diesen Wiedereintrag vermindert, was auf eine Agglomeration der Partikel in den gebildeten Ablagerungsschichten schließen lässt. Wie erwähnt sinkt jedoch die Abscheideeffizienz mit zunehmender Zeit aufgrund der aufwachsenden Staubschichten. Somit muss ein optimales Zeitintervall existieren, welches einen Kompromiss zwischen diesen beiden gegenläufigen Effekten darstellt. Der zugrunde liegende Mechanismus (Deposition von Partikeln, Agglomeration der Partikel und schließlich Wiedereintrag als größere Agglomerate) ist ausführlich in der Literatur beschrieben [141]. Auch industriell eingesetzte Elektrofilter wurden schon bezüglich ihrer Abscheideeffizienzen [75] sowie der Einflüsse der Elektrodenabreinigung auf den Wiedereintrag von Partikeln [142] untersucht. In der letzteren Studie wurde wie im Falle der diskutierten Laboruntersuchungen ein Einfluss der Klopfintervalle auf den Wiedereintrag beobachtet. Diese bisherigen Arbeiten konzentrierten sich allerdings auf Partikelmasse als Maß für die Elektrofiltereffizienz [142] oder berücksichtigten nicht den Wiedereintrag von Partikeln in den Abgasstrom [75].

5.2. Methodisches

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Elektrofilter in einer Klärschlammverbrennungsanlage bezüglich des Einflusses verschiedener Klopfzyklen auf die Emissionscharakteristik untersucht. Hierbei wurde zum Einen die Abscheideeffizienz von Partikeln mit Durchmessern oberhalb $0,5 \mu\text{m}$ anhand von parallelen Messungen mit zwei APS-Systemen bestimmt, zum Anderen konnte der Wiedereintrag von feinen und ultrafeinen Partikeln nach dem Elektrofilter mit einem ELPI mit sehr hoher Zeitauflösung bestimmt werden. Ziel war die Untersuchung, ob Laborergebnisse wie oben beschrieben auf großindustrielle Anlagen übertragen werden können und welchen Einfluss Betriebsbedingungen wie Klopfzyklen auf die Leistung von Abgasreinigungsanlagen haben können.

Die betrachtete Klärschlammverbrennungsanlage hat eine Kapazität von 3 Tonnen Trockenmasse pro Stunde. Abbildung 5.1a zeigt eine Schemazeichnung der Anlage. Der untersuchte Elektrofilter (ETH-1x12-4.5-0.3, Rico/AEG, Tönisvorst, Deutschland) stellt den ersten Schritt der Abgasreinigungskette nach der Brennkammer dar und besteht aus einer Filterzone mit 12 Elektroden, die bei Spannungen zwischen 30 und 65 kV betrieben werden können. Die Freiräume zwischen den einzelnen Elektroden betragen 300 mm. Unter Vollast der Anlage werden die Elektroden typischerweise auf eine Spannung von 45 kV gesetzt, was einer Feldstärke von $1,5 \times 10^5 \text{ V/m}$ entspricht.

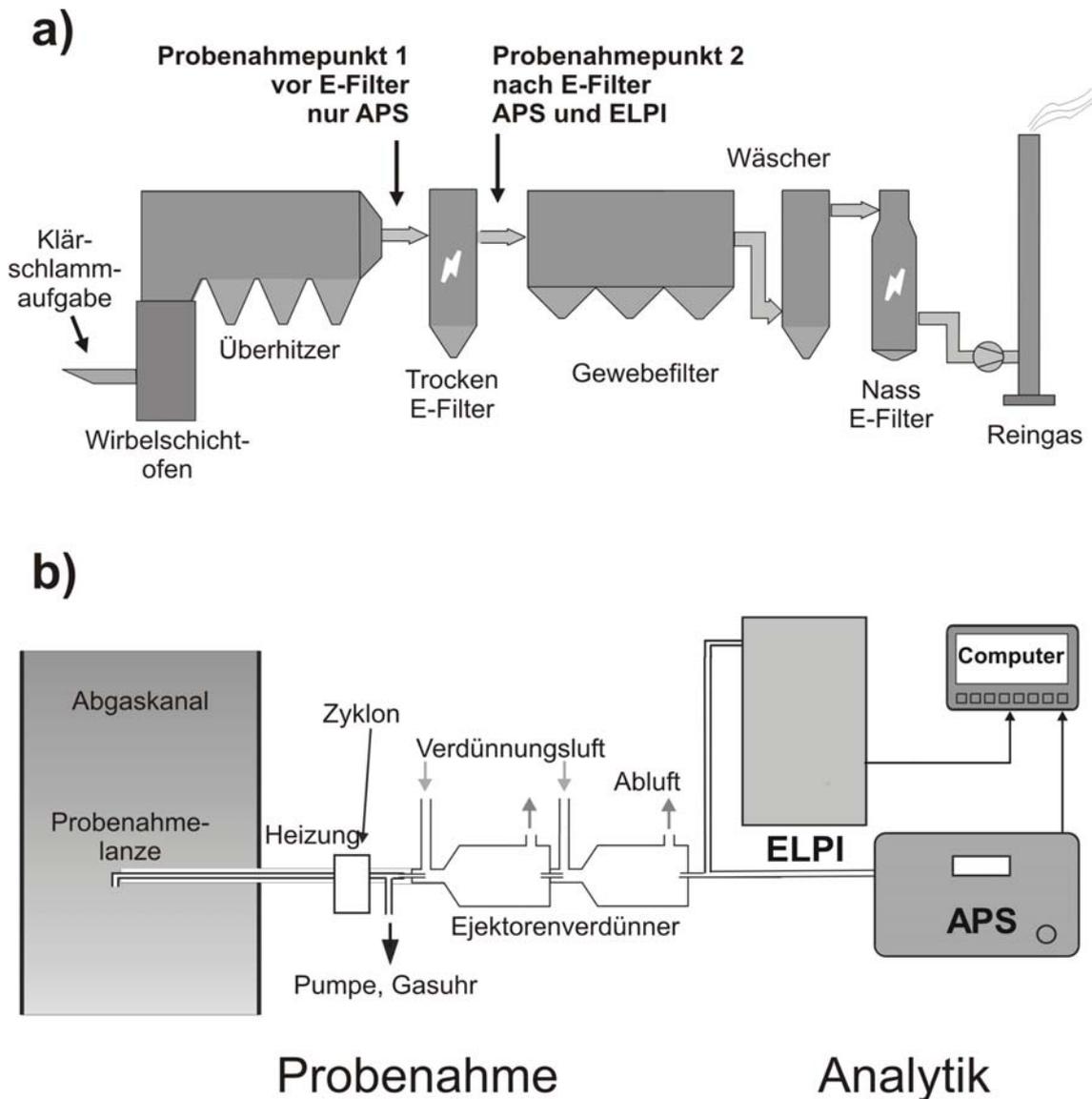


Abb. 5.1 a) Schematische Darstellung der Klärschlammverbrennungsanlage. Probenahmestellen vor und hinter E-Filter sind gekennzeichnet.

- b) Schematische Darstellung des verwendeten Probenahme- und Analysensystems. Die Probenahme wurde isokinetisch durchgeführt. Verdünnungen wurden vor E-Filter auf 1:10000 und nach E-Filter auf 1:100 eingestellt.

Die Elektroden sind parallel angeordnet und werden periodisch durch ein rotierendes Hammerwerk abgereinigt. Partikelmessungen wurden unter Vollast der Anlage bei zwei verschiedenen Klopfzyklen durchgeführt. Diese im Folgenden als kurzer und langer Klopfzyklus bezeichneten Betriebszustände sind wie folgt charakterisiert: der kurze Zyklus bestand aus einer 10 Sekunden dauernden Klopfung, gefolgt von einem Ruheintervall von 90 Sekunden. Beim langen Klopfzyklus wurden die Elektroden für 30 Sekunden abgeklopft,

die Pause zwischen den Klopfungen wurde auf 10 Minuten erhöht. Die Partikelgrößenverteilungen wurden ober- und unterhalb des Elektrofilters jeweils mit einem APS bestimmt. Unterhalb des Elektrofilters wurden zusätzlich feine und ultrafeine Partikel mit einem ELPI untersucht. Die Probenahme erfolgte isokinetisch. Vor Elektrofilter wurde das Aerosol 1:10000 und nach E-Filter 1:100 mit partikelfreier Luft verdünnt. Abbildung 5.1b zeigt schematisch die verwendete Messanordnung.

Die mit den APS gemessenen Größenverteilungen wurden über 90 Sekunden-Intervalle gemittelt. Zur Bestimmung der Abscheideeffizienz wurden die einzelnen Größenkanäle der APS-Systeme aufsummiert. Die so gewonnenen akkumulierten Partikelanzahlkonzentrationen geben die Gesamtkonzentration aller Partikel in den verwendeten Größenintervallen an. Aufgrund abnehmender Empfindlichkeit am unteren Rand des mit dem APS messbaren Größenbereiches wird die wirkliche Partikelanzahlkonzentration von Partikeln unterhalb 1.0 μm unterschätzt [15]. Aus diesem Grund und weil die Anzahlkonzentrationen von Partikeln oberhalb 10 μm zu vernachlässigen sind (Abb. 5.2) wurden nur die Partikel mit Durchmessern zwischen 1 und 10 μm für die Berechnung in Betracht gezogen. Die exakte Formel

$$\sum_{a-b} = \int_a^b \frac{dN}{dD} dD \quad (5.1)$$

mit a und b als unterem und oberem Limit des betrachteten Größenintervalls wurde angenähert durch

$$\sum_{1-10} = \sum_{ch8}^{ch42} \frac{\Delta N}{\Delta D} \Delta D \quad \text{und} \quad \sum_{1-2,5} = \sum_{ch8}^{ch23} \frac{\Delta N}{\Delta D} \Delta D \quad (5.2)$$

wobei \sum_{1-10} die akkumulierte Anzahlkonzentration von 1 bis 10 μm und $\sum_{1-2,5}$ die akkumulierte Anzahlkonzentration von 1 – 2,5 μm bedeutet. Die limitierenden Größenkanäle der APS-Daten wurden so gewählt, dass sie in die jeweiligen Größenbereiche zu liegen kamen (hier Kanal 8 als untere und Kanal 23 bzw. 42 als obere Grenze).

ELPI-Messungen zur Bestimmung der feinen und ultrafeinen Partikel konnten nur unterhalb des Elektrofilters durchgeführt werden, es stehen deswegen keine Daten zu Abscheideeffizienzen in diesem Größenbereich zur Verfügung. Dennoch ist über die ELPI-Daten die Untersuchung des Wiedereintrages der feinen und ultrafeinen Partikel möglich. Die Größenverteilungen konnten mit einer Zeitauflösung von einer Sekunde bestimmt werden, was detaillierte Informationen über den Wiedereintrag von Partikeln während der beiden Klopfzyklen ermöglicht. Zusätzlich konnten die Impaktorproben ausgewogen werden, um die Massenverteilung des Aerosols zu bestimmen.

Die Abscheideeffizienz wurde aus den APS-Daten zu

$$\eta_{ESP} = \left(1 - \frac{\sum_{1-10}^{us}}{\sum_{1-10}^{ds}}\right) \times 100 \quad (5.3)$$

bestimmt, wobei Σ^{us} die akkumulierte Anzahlkonzentration vor (us – upstream) und Σ^{ds} die akkumulierte Anzahlkonzentration nach (ds – downstream) Elektrofilter bedeuten. Die so bestimmten Abscheideeffizienzen berücksichtigen allerdings nicht den Einfluss des Wiedereintrages von feinen und ultrafeinen Partikeln und beruhen auf Anzahlkonzentrationen. Sie entsprechen daher nicht exakt den konventionell angegebenen Effizienzwerten, die massenbasiert sind.

5.3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 5.2. zeigt eine typische Größenverteilung der Aerosolpartikel im Abgasstrom unterhalb des Elektrofilters. Die mit dem APS und ELPI gemessenen Größenverteilungen stimmen sehr gut miteinander überein, wie in Abb. 5.2a zu erkennen ist. In Abbildung 5.2b ist zusätzlich noch die gravimetrisch bestimmte Massenverteilung der Größenverteilung gegenübergestellt. Hier sind klar die Unterschiede zwischen der Verteilung der Anzahlkonzentration und der Partikelmasse ersichtlich. Während der größte Teil der Partikel in Bezug auf die Anzahlkonzentration Durchmesser von unter 1 μm aufweist, liegt der bestimmende Teil der Massenverteilung im Bereich oberhalb 1 μm . Dieser Größenbereich ist sehr gut durch die APS-Messungen abgedeckt, so dass die hier mit Anzahlkonzentrationen berechneten Effizienzen mit den massenbasierten üblichen Effizienzwerten vergleichbar sind. Partikel unterhalb 1 μm , die nicht in der Effizienzberechnung berücksichtigt wurden, tragen nur zu einem geringen Teil zur Gesamtpartikelmasse bei; somit ist der zu erwartende Fehler relativ gering.

Typische Größenverteilungen des Aerosols vor und nach Elektrofilter sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Form der Größenverteilungen ist für beide Messpunkte ähnlich. Der Elektrofilter zeigt somit im Bereich oberhalb 1 μm eine konstante Abscheideeffizienz. Zusätzlich ist die Anzahlkonzentration für Partikel größer 10 μm relativ gering, der Hauptanteil an Partikeln im Abgasstrom befindet sich im Größenbereich unter 2,5 μm . Dies ist auch in Abbildung 5.4 detailliert dargestellt. Hier sind die akkumulierten Partikelanzahlkonzentrationen $\Sigma_{1-2,5}$ und Σ_{1-10} für zwei Messungen vor und nach Elektrofilter gegenübergestellt.

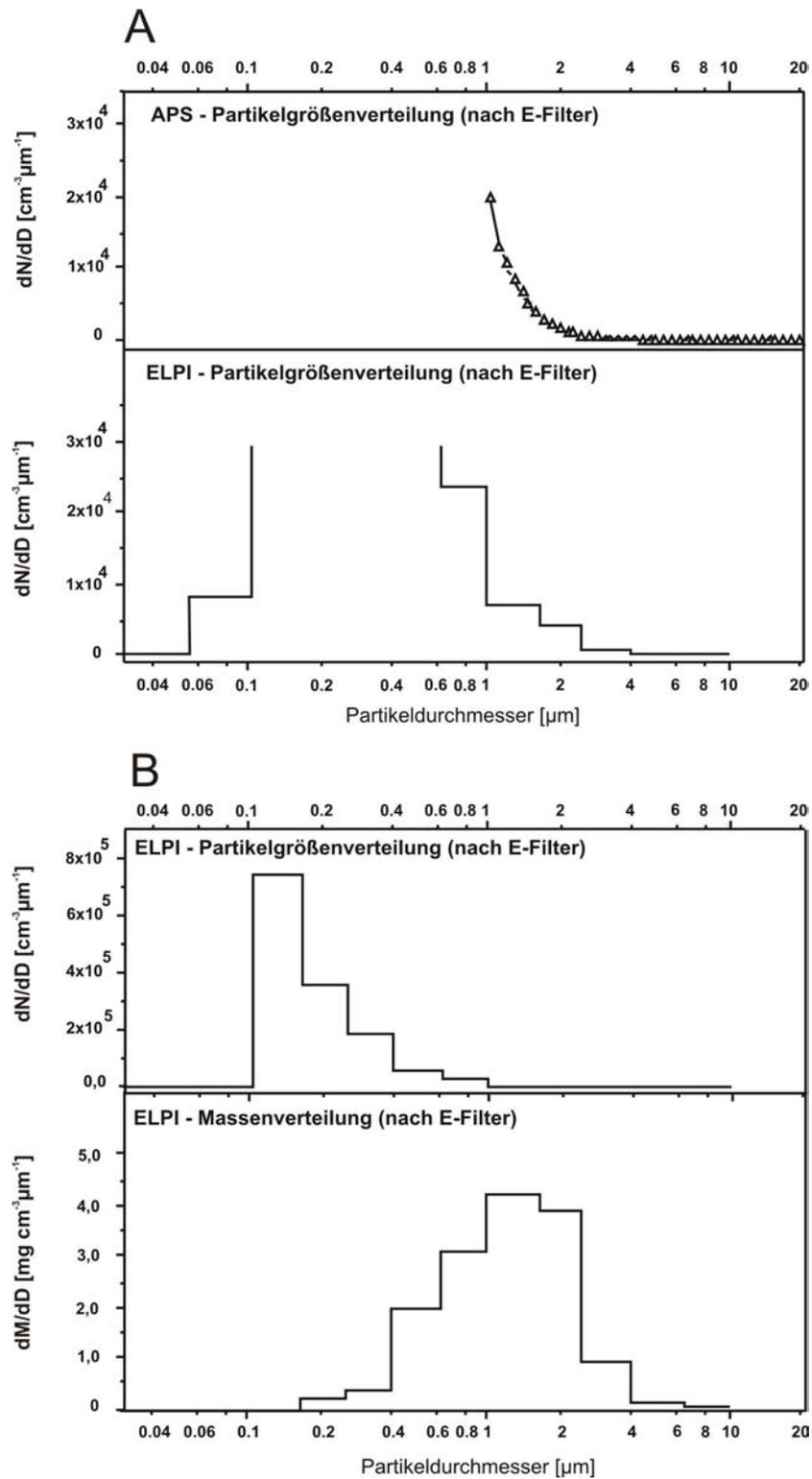


Abb. 5.2 Vergleich typische Größenverteilungen, die mit APS und ELPI gemessen wurden.

- a) Größenverteilungen nach E-Filter gemessen mit APS und ELPI.
- b) Verteilung der Partikelanzahlkonzentration und Massenverteilung nach E-Filter gemessen mit ELPI und gravimetrischer Bestimmung.

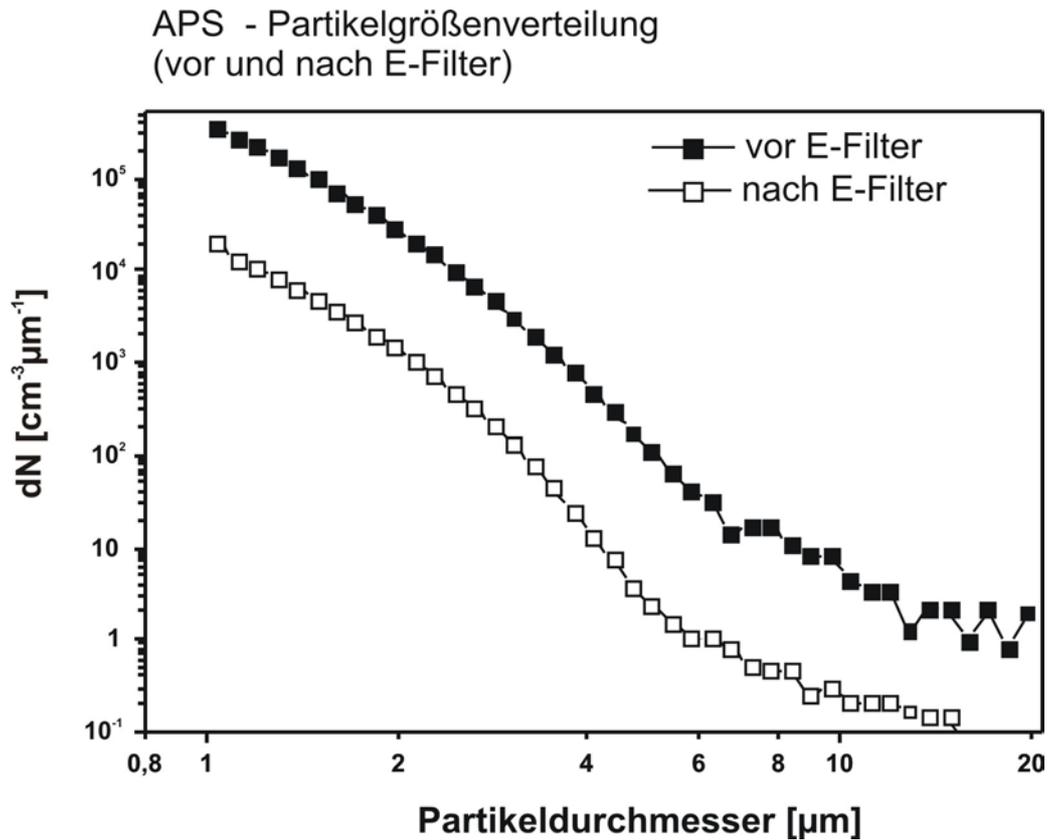


Abb. 5.3 Partikelgrößenverteilungen für Partikel größer als 1 μm vor und nach E-Filter gemessen mit APS.

An beiden Messpunkten ist nur ein geringer Unterschied zwischen beiden Größen feststellbar. Dies zeigt, dass die Hauptfraktion, die zu den akkumulierten Anzahlkonzentrationen beiträgt aus Partikeln kleiner 2,5 μm besteht. Dies entspricht auch den typischen Eigenschaften von Verbrennungsaerosolen [88, 114, 117, 127, 143]. Nach Elektrofilter beträgt der Anteil von $\Sigma_{1-2,5}$ an Σ_{1-10} 97,5%, vor Elektrofilter sind es hingegen nur 91,5%. Dies weist auf eine etwas schlechtere Abscheideeffizienz des untersuchten Elektrofilters für Partikel kleiner 2,5 μm hin und beruht auf dem oben diskutierten Minimum der Effizienzkurve, das auch auf Partikel über 1 μm einen Einfluss hat (U-förmige Effizienzkurve). Die Berechnung der Effizienzwerte in dieser Arbeit bezieht sich daher auf die Σ_{1-10} -Werte. Für die Berechnung der Effizienzen wurde für die Anzahlkonzentration vor Elektrofilter ein gemittelter Wert angenommen um Probenahmeeffekte zu vermindern. Aufgrund der sehr hohen Partikelkonzentrationen konnte vor Elektrofilter nur über relativ kurze Zeiträume durchgehend gemessen werden, da bei längeren Messperioden die Probenahmesonde sowie die kritischen Düsen der ersten Verdünnereinheit verstopft worden wären. Da die Anlage während der gesamten Messdauer bei konstanten Bedingungen

gefahren wurde, sind die erhaltenen gemittelten Konzentrationswerte untereinander vergleichbar. Nach Elektrofilter wurde konstant über längere Zeiträume gemessen gerade um die Effekte der Klopfszyklen auf den Partikelwiedereintrag zu bestimmen.

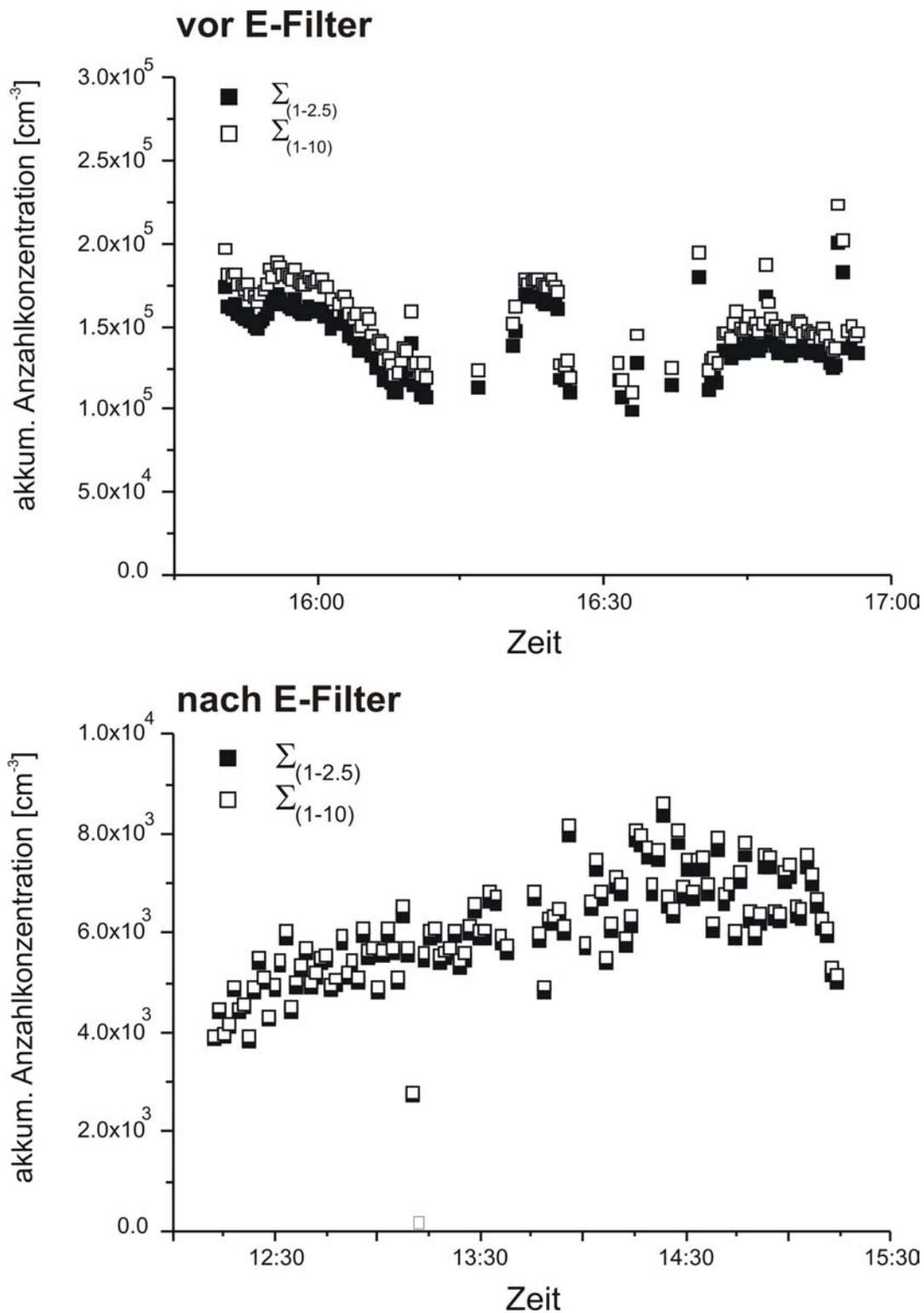


Abb. 5.4 Vergleich der akkumulierten Partikelanzahlkonzentrationen vor und nach E-Filter (gemessen mit dem APS).

Die bestimmten Abscheideeffizienzen für beide Klopfzyklen sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Die einzelnen Klopfungen sind im Falle des langen Klopfzyklus deutlich sichtbar als Einbrüche in der Abscheideeffizienz zu erkennen. Hierbei fällt die Effizienz des Elektrofilters zeitweilig auf Werte zwischen 83 und 87% aufgrund von wieder eingetragenen Partikeln im Größenbereich oberhalb 1 μm an. Vernachlässigt man diese Kurzzeiteffekte, so liegt die Abscheideeffizienz für beide Klopfzyklen bei ca. 96%. Der lange Zyklus hat eine leicht erhöhte Effizienz, wenn die Klopfungen nicht berücksichtigt werden (97% gegenüber 95,5% für den kurzen Klopfzyklus). Im Falle des langen Zyklus steigen diese Werte nach den Klopfungen kurzzeitig an, um dann im weiteren Verlauf wieder leicht abzusinken (von 97% auf ca. 95,5%). Dies kann in Übereinstimmung mit Laboruntersuchungen mit der Bildung von Staubschichten auf den Elektroden begründet werden [128]. Für den kurzen Zyklus konnten ähnliche Effekte nicht beobachtet werden, da aufgrund der Mittelung über 90 Sekunden bei den APS-Messungen keine zeitliche Auflösung des kurzen Zyklus mit einer Gesamtdauer von 100 s (10 s Klopfung, 90 s Pause) möglich war.

Nach Elektrofilter wurde die Größenverteilung zusätzlich mit dem ELPI gemessen, um erstens den Größenbereich auf feine und ultrafeine Partikel auszuweiten und zweitens um eine höhere Zeitauflösung zu gewährleisten. Eine komplette Größenverteilung wurde in einer Sekunde gemessen, so dass auch der kurze Klopfzyklus untersucht werden konnte. Abbildung 5.6 zeigt einen 3D-Plot der Partikelgrößenverteilung über die Zeit nach Elektrofilter für beide Klopfzyklen. Aufgrund der hohen Zeitauflösung sind hier auch die Konzentrationsanstiege im Verlauf der Klopfungen während des kurzen Zyklus gut sichtbar. Der Hauptunterschied zwischen beiden Zyklen in Bezug auf die Partikelgrößenverteilung ist klar ersichtlich. Während der Klopfung ist die Anzahlkonzentration für beide Zyklen stark erhöht, da Partikel in den Abgasstrom eingetragen werden. Zwischen den Klopfungen unterscheiden sich die beobachteten Anzahlkonzentrationen jedoch erheblich. Dies ist in Abbildung 5.7 genauer anhand der Größenverteilungen für beide Klopfzyklen dargestellt. Die exakten Werte sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Größenverteilungen während der Klopfung sind mit durchgehenden Linien eingezeichnet; zwischen den Klopfungen ermittelte Größenverteilungen sind gepunktet dargestellt.

Während der Klopfungen ist die Anzahlkonzentration der Partikel mit Durchmessern oberhalb 1 μm um einen Faktor 2-3 für den kurzen Klopfzyklus und einen Faktor 6-9 für den langen Zyklus erhöht (vgl. Werte in Tabelle 5.1). Dies korrespondiert auch mit den beobachteten Effizienzkurven (Abb. 5.5), die auf den APS-Messungen beruhen. Bei der angenommenen gleichen Partikelkonzentration vor Elektrofilter ist somit der Unterschied nach Elektrofilter zwischen den Klopfzyklen klar ersichtlich.

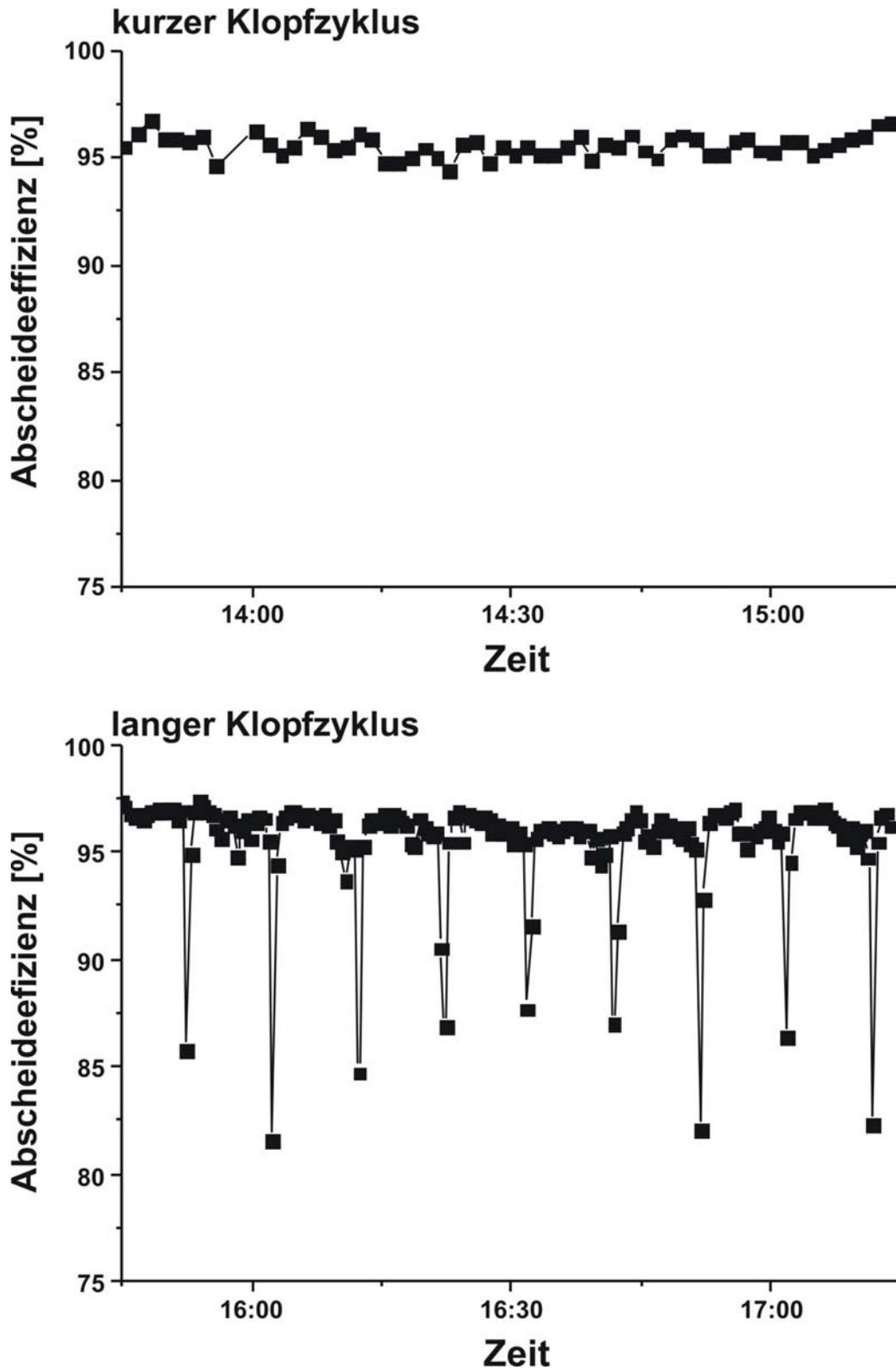


Abb. 5.5 Abscheideeffizienzen für den kurzen (oben) und langen Zyklus (unten). Nur die Werte Σ_{1-10} wurden für die Berechnung berücksichtigt.

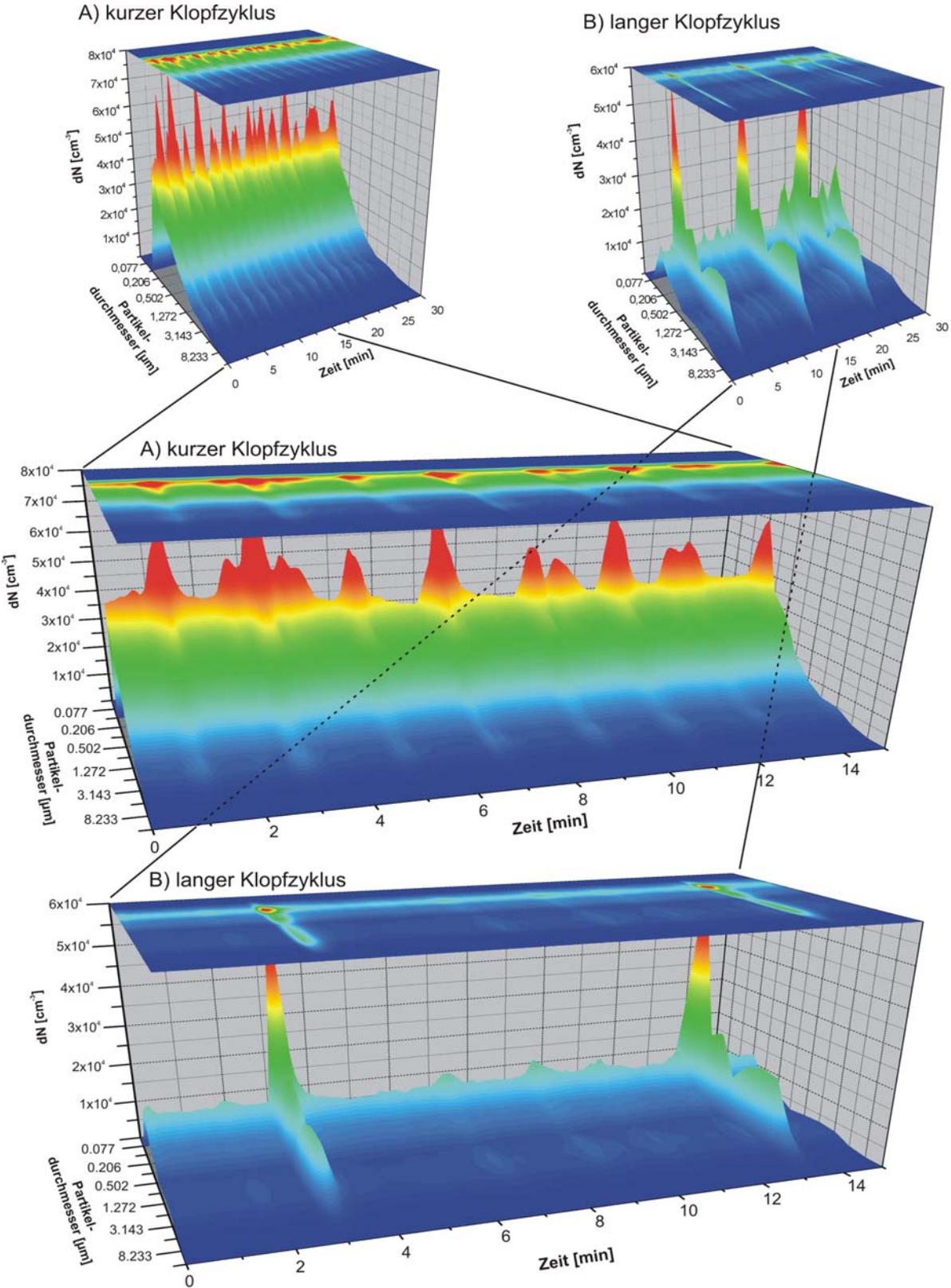


Abb. 5.6 Dreidimensionale Darstellung der Partikelgrößenverteilung nach E-Filter gemessen mit ELPI. Die vergrößerten Darstellungen von 15-minütigen Abschnitten zeigen deutlich die Unterschiede in der Konzentration der ultrafeinen Partikel

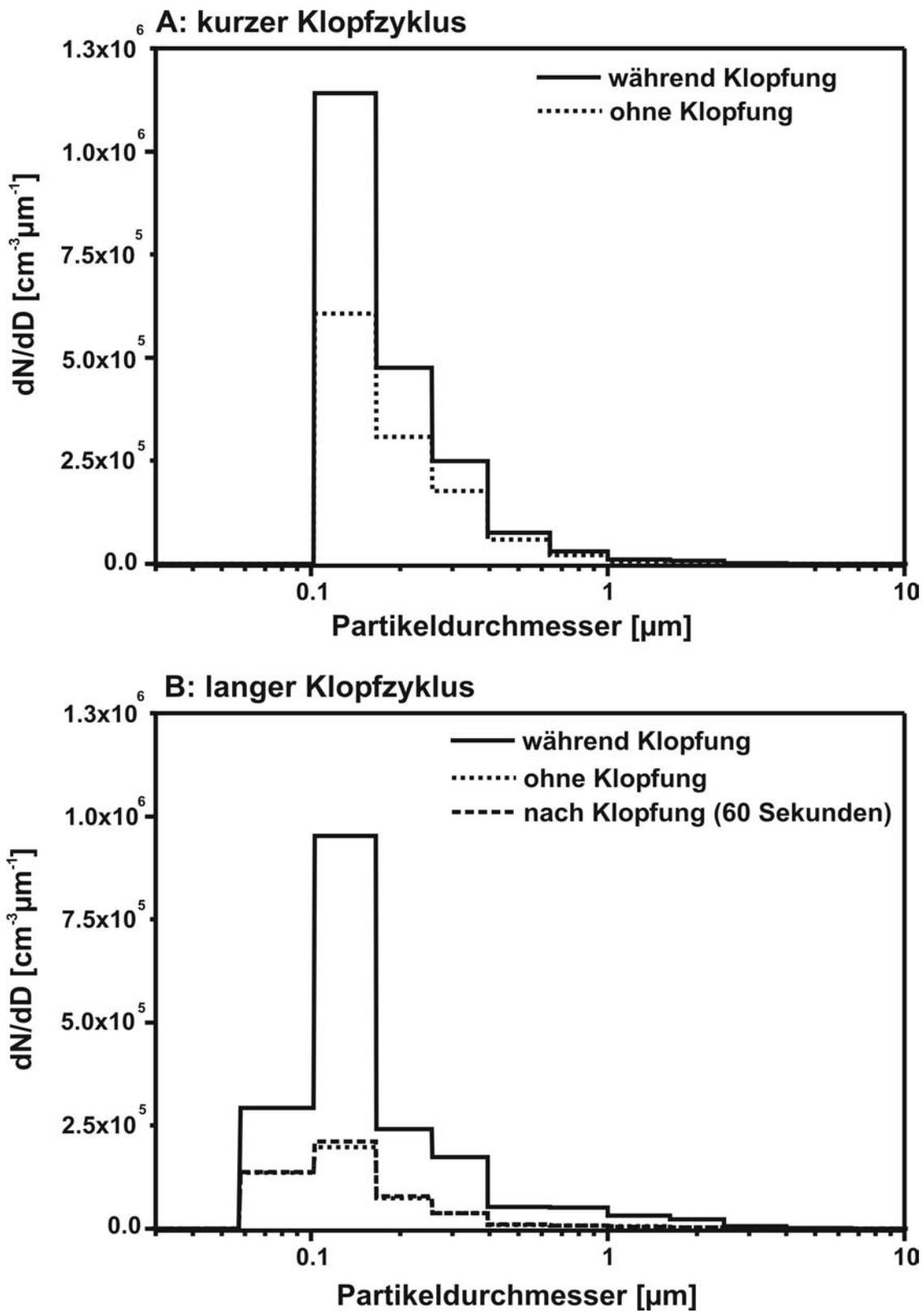


Abb. 5.7 Typische Größenverteilungen nach E-Filter für beide Klopfszyklen. Durchgezogene Linien zeigen die Größenverteilungen während der Klopfung, gepunktete Linien zeigen die Größenverteilung während der Klopfpause. Die gestrichelte Linie in Abbildung b zeigt die Größenverteilung 60 Sekunden nach Ende der Klopfung. Details s. Text.

Mittlerer Partikel- durchmesser [μm]	Anzahlkonzentration [$1/\text{cm}^3\mu\text{m}$]				
	kurzer Zyklus		langer Zyklus		
	Klopfung	keine Klopfung	Klopfung	keine Klopfung	nach Klopfung
0.041	0	0	0	0	0
0.077	0	0	2.932×10^5	1.352×10^5	1.364×10^5
0.13	1.14×10^6	6.072×10^5	9.532×10^5	1.968×10^5	2.114×10^5
0.2	4.751×10^5	3.072×10^5	2.404×10^5	7.326×10^4	7.833×10^4
0.31	2.486×10^5	1.759×10^5	1.725×10^5	3.667×10^4	3.700×10^4
0.5	7.471×10^4	5.770×10^4	5.246×10^4	9.262×10^3	9.633×10^3
0.8	2.944×10^4	2.075×10^4	5.042×10^4	7.799×10^3	6.865×10^3
1.272	1.071×10^4	5.703×10^3	3.199×10^4	4.960×10^3	4.617×10^3
2	7.397×10^3	3.475×10^3	2.261×10^4	3.239×10^3	2.612×10^3
3.14	1.406×10^3	5.474×10^2	5.016×10^3	5.795×10^2	5.414×10^2
5.14	1.333×10^2	5.040×10^1	7.140×10^2	7.942×10^1	8.527×10^1
8.23	0	0	0	0	0

Tab. 5.1

ELPI-Daten der Partikelgrößenverteilungen für beide Klopfzyklen während und zwischen den Klopfungen.

Im Gegensatz dazu zeigen die Partikel unter $1 \mu\text{m}$ ein unterschiedliches Verhalten. In diesem Größenbereich sind die Anzahlkonzentrationen für wieder eingetragene Partikel in derselben Größenordnung, unabhängig vom Klopfzyklus. Der Hauptunterschied kommt hier in den Pausen zwischen den Klopfungen zum Tragen. Beim kurzen Zyklus bleibt die Anzahlkonzentration auf einem relativ hohen Niveau, wohingegen sie beim langen Zyklus um einen Faktor 6 verringert ist. Diese hohe Anzahl von wiederingetragenen Partikeln ist offenbar ein Effekt des angewendeten Klopfzyklus, wie in Abbildung 5.7b gezeigt ist. Hier ist zusätzlich die Größenverteilung, die 60 Sekunden nach Ende der Klopfung gemessen wurde als gestrichelte Linie dargestellt. Vergleicht man den Partikelwiedereintrag in der frühen Phase nach der Klopfung (60 s) beim langen Zyklus, so ist diese Größenverteilung vergleichbar mit derjenigen in der Pause des kurzen Zyklus (hier entspricht eine Verzögerung von 60 Sekunden der Pause zwischen den Klopfungen). Beim langen Zyklus zeigt die Größenverteilung in der frühen Phase nach Ende der Klopfung keine wesentlichen

Unterschiede zur Größenverteilung im weiteren Verlauf der Klopfpause. Sie weist jedoch Unterschiede im Vergleich zur entsprechenden Größenverteilung beim kurzen Zyklus auf (hier entspricht ja die frühe Phase nach Ende der Klopfung auch der Klopfpause). Die Anzahlkonzentration der feinen und ultrafeinen Partikel nimmt somit beim langen Zyklus nach Ende der Klopfung sehr viel schneller ab.

Dies deutet (in Übereinstimmung mit der Literatur [128, 142]) auf eine Agglomeration und Aggregation der Partikel während der Deposition hin. Zusätzlich hängt die Stärke dieser Aggregation in der gebildeten Staubschicht von der Dauer zwischen zwei Klopfungen ab. Beim kurzen Zyklus können offenbar nur dünne Schichten auf den Elektrodenoberflächen ausgebildet werden. Diese dünnen Schichten sind nur locker gebunden, werden somit bei der Klopfung abgelöst und die Partikel werden relativ leicht wieder in den Abgasstrom eingetragen. Im Gegensatz dazu ermöglichen die langen Pausen zwischen den Klopfungen eine effektivere Agglomeration der Partikel in den gebildeten Depositionsschichten. Somit sind die Aggregationskräfte zwischen den Partikeln ausreichend groß, so dass Partikel und gebildete größere Agglomerate bei der Klopfung von den Elektroden abgelöst werden und entweder in den Auffangbehälter fallen oder als größere Partikel wieder in den Abgaskanal eingetragen werden. Es ist bekannt, dass im Größenbereich zwischen 0.3 und 0.6 μm für industrielle Elektrofilter die Abscheideeffizienz bis hinab zu 50% betragen kann [75]. Dies beruht wahrscheinlich auf der Agglomeration noch kleinerer Partikel, die durch Wiedereintrag in den Abgasstrom gelangen und einen zusätzlichen negativen Effekt auf die sowieso schon relativ niedrige Effizienz in diesem Größenbereich haben können. Durch eine Verlängerung der Pausen zwischen den Klopfungen kann diese Agglomeration über längere Zeiträume stattfinden und aufgrund verstärkter Bildung größerer Aggregate der Wiedereintrag von Partikeln in diesem Größenbereich vermindert werden.

Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit Laboruntersuchungen [128], in denen ebenso eine Abhängigkeit des Wiedereintrages von der Dauer zwischen zwei Klopfungen beobachtet wurde. Die Konzentration wieder eingetragener Partikel steigt mit der Zeit bis zu einem Maximum an und fällt danach wieder ab. Dies bedeutet, dass gebildete Schichten abhängig von der Schichtdicke unterschiedlich abgetragen werden. Nachdem eine bestimmte Dicke erreicht ist, reicht die Aggregationskraft zwischen den Partikeln aus um die gebildeten Agglomerate nicht aufbrechen zu lassen, wodurch die Partikel bei Abreinigung entweder in den Auffangbehälter gelangen oder als größere Aggregate wieder eingetragen werden. Die Ergebnisse der Messungen an der Verbrennungsanlage stimmen mit diesen Resultaten überein. Während des kurzen Zyklus ist die Zeit zwischen den Klopfungen nicht lang genug, um eine ausreichende Agglomeration zu ermöglichen, so dass bei der Abreinigung die gebildeten Agglomerate aufgebrochen werden.

In diesem Zusammenhang kann auch der Unterschied der Größenverteilungen in der frühen Phase nach Ende der Klopfung diskutiert werden. Wie in Abbildung 5.7 gezeigt ist, bleibt die Anzahlkonzentration von feinen und ultrafeinen Partikeln zwischen den Klopfungen relativ hoch verglichen mit der entsprechenden Größenverteilung beim langen Zyklus. Die Dauer der Klopfung scheint somit auch einen Einfluss auf den Wiedereintrag von Partikeln in den Zwischenphasen zu haben. Während des kurzen Zyklus ist – wie oben diskutiert – die Agglomeration nicht ausreichend genug um den Wiedereintrag von feinen Partikeln zu verhindern. Zusätzlich führt die kurze Dauer der Klopfung (10 Sekunden) zu sehr locker gebundenen verbleibenden Reststaubschichten, von denen während der Zwischenphase ständig relativ große Mengen feiner Partikel im Luftstrom mitgerissen werden. Im Gegensatz dazu werden die stärker agglomerierten Schichten beim langen Zyklus durch die 30 Sekunden dauernde Klopfung recht vollständig von den Elektroden abgelöst. Etwaige verbleibende Restschichten sind so stark agglomeriert, dass keine feinen Partikel abgetragen werden.

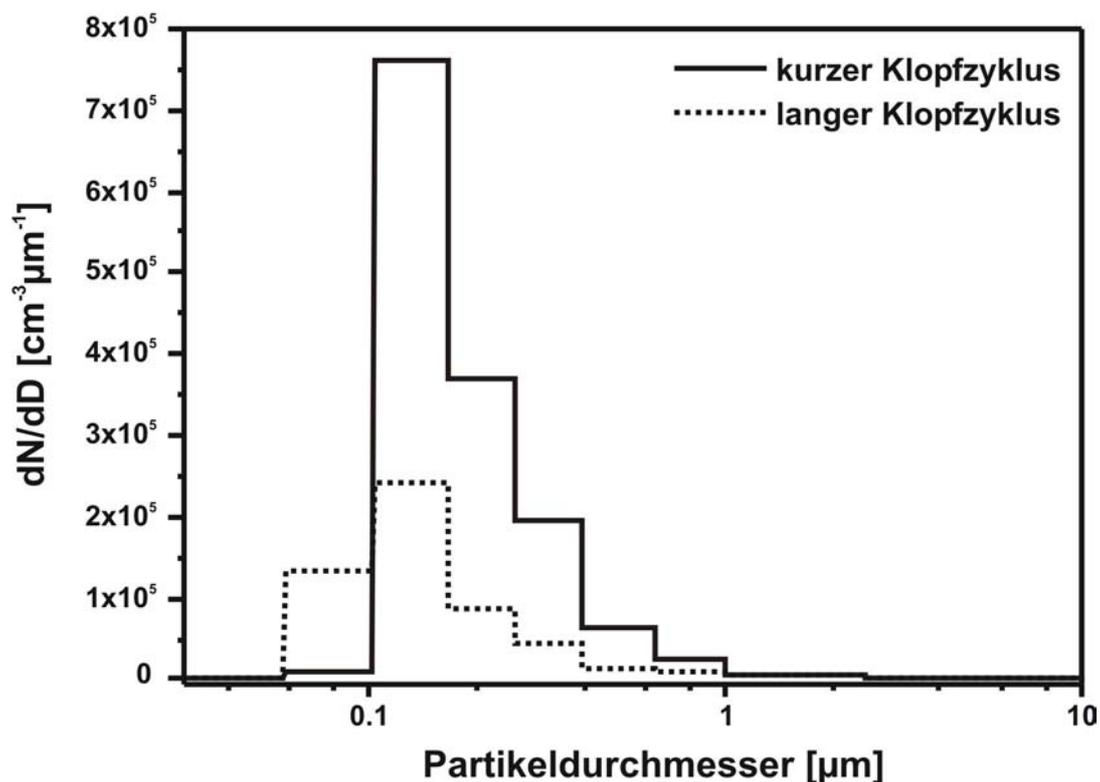


Abb. 5.8 Gemittelte Größenverteilung für beide Klopfzyklen. Die Größenverteilungen wurden über 60 Minuten gemittelt (6 Zyklen für den langen und 36 Zyklen für den kurzen Klopfzyklus)

Mittlerer Partikeldurchmesser [µm]	Anzahlkonzentration [1/cm³µm] (gemittelte Größenverteilung)	
	kurzer Zyklus	langer Zyklus
0.041	0	0
0.077	8.455x10 ³	1.329x10 ⁵
0.13	7.604x10 ⁵	2.408x10 ⁵
0.2	3.694x10 ⁵	8.731x10 ⁴
0.31	1.955x10 ⁵	4.628x10 ⁴
0.5	6.181x10 ⁴	1.190x10 ⁴
0.8	2.393x10 ⁴	9.302x10 ³
1.272	7.030x10 ³	5.798x10 ³
2	4.330x10 ³	3.776x10 ³
3.14	7.229x10 ²	7.080x10 ²
5.14	7.199x10 ¹	9.305x10 ¹
8.23	1.152x10 ⁻¹	0

Tab. 5.2:

Gemittelte Größenverteilungen nach E-Filter gemessen mit dem ELPI für beide Klopfzyklen.

Abbildung 5.8 zeigt jeweils über eine Stunde gemittelte Partikelgrößenverteilungen nach Elektrofilter für beide Klopfzyklen. Die exakten Werte sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Die Mittelung über eine Stunde dient der Verminderung von Kurzzeiteffekten durch die Klopfungen und um die Unterschiede zwischen den beiden Klopfzyklen zu verdeutlichen. Die Größenverteilungen ähneln sich für Partikel oberhalb 1 µm. Für Partikel unterhalb 1 µm zeigen sich jedoch Unterschiede. So ist die Anzahlkonzentration dieser Partikel beim kurzen Zyklus um einen Faktor 3 gegenüber der des langen Zyklus erhöht. Obwohl keine Daten für Partikel in diesem Größenbereich vor Elektrofilter zur Verfügung stehen, kann darauf geschlossen werden, dass die gesamte Abscheideeffizienz für Partikel im Bereich unter 1 µm nicht nur von Ladungsmechanismen und der Mobilität der Partikel abhängt, sondern auch vom angewandten Abreinigungssystem.

Somit scheint eine Effizienzsteigerung von Elektrofiltern im Bereich der feinen und ultrafeinen Partikel durch geschickte Wahl der Betriebsparameter möglich. Dies ist in

besonderem Maße interessant, wenn nachfolgende Abgasreinigungstechniken mit in die Überlegungen einbezogen werden. Für Gewebefilter, wie sie häufig im weiteren Verlauf zur Abgasreinigung eingesetzt werden, existiert ein Minimum in der Effizienz im Größenbereich von 50 – 500 nm [3]. Partikel in diesem Größenbereich sind zu groß als dass Diffusionsabscheidung ein wirksamer Mechanismus zur Ablagerung auf dem Filter wäre, und zu klein für wirkungsvolle Abscheidung durch Impaktion. Da diese gegenläufigen Mechanismen in unterschiedlichen Größenbereichen am effektivsten sind, zeigen Filter generell dieses Minimum. Elektrofilter, die so betrieben werden, dass Partikel in diesem Größenbereich möglichst effektiv reduziert werden, sind damit eine wirkungsvolle Technik für eine optimierte Partikelminderung. In den meisten Verbrennungsanlagen wird aus diesem Grund auch eine Kombination verschiedener Entstaubungstechniken verwendet, um eine möglichst effiziente Abscheidung über den gesamten Partikelgrößenbereich zu gewährleisten.

5.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Abreinigungszyklen eines Elektrofilters auf den Wiedereintrag von Partikeln dargestellt. Regelmäßige Abreinigung der Filterelektroden durch ein mechanisches Hammerwerk ist notwendig, um die Abscheideeffizienz des E-Filters auf hohem Niveau zu halten. Ablagerung von Partikeln führt durch die Ausbildung eines Staubkuchens zur Verminderung der Partikelabscheidung. Der Wiedereintrag von Partikeln, die bei der Abreinigung wieder in den Abgasstrom gelangen kann allerdings durch Änderung der zeitlichen Intervalle zwischen einzelnen Klopfungen beeinflusst werden. Eine Verlängerung der Zeitintervalle zwischen den einzelnen Perioden der mechanischen Abreinigung der Elektrodenoberflächen ermöglicht eine stärkere Agglomeration der Partikel auf den Elektroden. Bei der Abreinigung werden diese Agglomerate zum Teil wieder in den Abgaskanal eingetragen. Im Vergleich zu einem sehr kurzen Klopfzyklus befinden sich diese agglomerierten Partikel jedoch in einem Größenbereich, der eine effiziente Abscheidung in den nachgeschalteten Filtersystemen ermöglicht. Durch geeignete Wahl der Betriebsparameter kann daher die gesamte Abscheideeffizienz der verschiedenen Aggregate zur Abgasreinigung erhöht werden. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund der Wirkungen von Feinpartikeln, die in Filtersystemen eine niedrige Abscheidung zeigen, auf die menschliche Gesundheit von großer Bedeutung.

Neben der reinen Abscheidung und dem Wiedereintrag von Partikeln spielt auch die Neubildung von Partikeln durch Abgasreinigungsschritte eine wichtige Rolle bei der Beurteilung der Effizienzen. Kapitel 6 widmet sich diesem Thema.

6. Neubildung ultrafeiner Partikel im Reingas einer Müllverbrennungsanlage

6.1. Einleitung

Neben der Abscheidung von Partikeln (Kap. 5) ist auch die eventuelle Neubildung von Partikeln in Abgasreinigungsaggregaten zu betrachten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Neubildung von Partikeln im Reingasstrom einer Müllverbrennungsanlage nach einem Nass-Elektrofilter in Abhängigkeit der Betriebsparameter untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind Thema dieses Kapitels.

Die Funktionsweise von Elektrofiltern wurde schon in Kapitel 5 dargestellt. Dort handelte es sich um einen Trockenelektrofilter. Die in diesem Kapitel dargestellten Untersuchungen wurden an einer Müllverbrennungsanlage mit einem Nasselektrofilter durchgeführt, der in einer anderen Betriebsart ausgeführt ist. Im Wesentlichen sind die prinzipiellen Arbeitsschritte die gleichen: (i) Aufladung der Partikel, (ii) Abscheidung der geladenen Partikel auf den Elektroden und (iii) Abreinigung der Elektroden. Im Gegensatz zu Trockenelektrofiltern wird dieser letzte Schritt jedoch durch Abwaschen der Elektrodenoberfläche erreicht. Während der Abreinigungsmechanismus keinen Einfluss auf die Arbeitsweise hat, besitzt er doch erheblichen Einfluss auf die Art der Partikel, die abgeschieden werden können sowie die Abscheideeffizienzen, die erreicht werden können. Da Nass-E-Filter in einer feuchten Umgebungsatmosphäre betrieben werden, um die Elektroden beständig abzuwaschen, können sie eine größere Vielfalt an Schadstoffen abscheiden und unterschiedliche Abgaseigenschaften verkraften [140]. Den größten Nutzen haben Nass-E-Filter bei folgenden Abgaseigenschaften:

- (i) hoher Feuchtigkeitsgehalt des Abgases
- (ii) Partikel mit hoher Haftbarkeit (sticky particulates)
- (iii) Abgas enthält Säuren oder H_2SO_4 -Tröpfchen
- (iv) Temperatur des Abgases ist unter dem Taupunkt

Da die Elektroden kontinuierlich gespült werden und daher ein ständiger Flüssigkeitsstrom die Elektroden hinabfließt, kann sich auf den Elektroden keine Partikelschicht bilden wie es bei den Trocken-E-Filtern der Fall ist (vgl. Kap. 5). Daher wird keine Abschwächung des elektrischen Feldes aufgrund von Widerstandseffekten beobachtet, so dass die Effizienz des E-Filters immer auf gleichem Niveau bleibt. Aus demselben Grund kann mit höheren Feldstärken gearbeitet werden, was die Abscheideeffizienz gerade im Submikronbereich erhöht. Ein weiterer Vorteil von Nass-E-Filtern ist die Verhinderung des Wiedereintrages von Partikeln. Da abgeschiedene Partikel über die Elektrodenoberfläche in Suspension in den

Auffangbehälter abfließen, können diese nicht wieder in den Abgasstrom eingetragen werden. Nachteile der Nass-Elektrofilter sind die im Vergleich zu Trocken-Elektrofiltern höheren Betriebskosten und die stärkere Korrosion der Bauteile.

Wie schon mehrfach erwähnt sind im Hinblick auf die Partikelemissionen von industriellen Großanlagen Untersuchungen der Abscheideeffizienzen in Abhängigkeit von Prozessparametern von großem Interesse. Wie auch schon in Kapitel 5 ausgeführt, stellen E-Filter ein wichtiges Aggregat in der Kette der Abgasreinigungstechnologien dar, die in Müllverbrennungsanlagen eingesetzt werden. An einer 23 MW Hausmüllverbrennungsanlage wurden Partikelmessungen im Reingas nach einem Nass-E-Filter als letztem Aggregat der Abgasreinigung durchgeführt. Dabei konnten kurzzeitige Perioden starker Emissionen ultrafeiner Partikel beobachtet werden, deren Auftreten die hier beschriebenen Untersuchungen motivierten.

6.2. Methodisches

Die Messungen wurden im Reingas einer 23 MW Hausmüllverbrennungsanlage nach einem Nasselektrofilter als letztem Aggregat der Abgasreinigung durchgeführt. Zur Untersuchung der Effekte der Feinpartikelbildung wurde der E-Filter zeitweise abgeschaltet. Zusätzlich wurde aufgrund der im Vorfeld beobachteten auffälligen Zusammenhänge zwischen Partikelkonzentrationen und Gaszusammensetzung der Einfluss der SO_2 -Konzentration untersucht. Hierzu wurden weitere Teile der Abgasreinigung kurzzeitig abgeschaltet. Die Abgasreinigung an dieser Anlage (Anlage 1 - vgl. Abb. 4.1) besteht der Reihe nach aus einem Sprühabsorber (Aktivkohle-Kalk-Suspension), einem Gewebefilter, einem NaOH-Wäscher und einem Nasselektrofilter. Um die SO_2 -Konzentration künstlich zu erhöhen wurde daher die Eindüsung der Aktivkohle-Kalk-Suspension sowie der NaOH-Wäscher heruntergefahren, wodurch saure Bestandteile des Abgases nicht mehr vollständig abgetrennt werden konnten. Hierdurch ergab sich insgesamt kurzzeitig ein starker Anstieg der SO_2 -Konzentration.

Die Probenahme wurde isokinetisch durchgeführt, wobei ein Verdünnungsverhältnis von 1:10 eingestellt wurde. Partikelgrößenverteilungen wurden mit einem SMPS und APS bestimmt. Die Einstellungen des SMPS wurden so gewählt, dass ein Partikelbereich von 17 – 530 nm zugänglich war. Die Scanzeiten betragen 50 Sekunden für das Hochfahren der Spannung und 10 Sekunden für die Rückstellung, so dass eine Gesamtzeitauflösung von 1 Minute erreicht werden konnte.

6.3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 6.1a zeigt die Partikelgrößenverteilungen (SMPS und APS kombiniert) nach E-Filter bei ein- und ausgeschaltetem elektrischen Feld, Abbildung 6.1b, stellt die aus diesen Größenverteilungen berechnete Abscheideeffizienz des E-Filters dar. Eine Verringerung der Partikelanzahl um fast eine Größenordnung ist klar ersichtlich. Ebenso kann eine leichte Verschiebung des Maximums der Partikelgrößenverteilung festgestellt werden. Bei eingeschaltetem E-Filter liegt das Maximum bei ca. 50 nm ($dN/d\log D = 9.8 \times 10^2 \text{ cm}^{-3}$) im Gegensatz zu etwa 60 nm ($dN/d\log D = 6.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$) bei ausgeschaltetem E-Filter. Dies deutet auf eine geringere Abscheideeffizienz im ultrafeinen Bereich hin, was auch in Abbildung 6.1b zu erkennen ist. Die Abscheideeffizienz sinkt hier im feinen und ultrafeinen Bereich auf Werte um 80 % ab. Die starken Schwankungen in der Effizienzkurve sind allerdings eher aufgrund der Messtechnik zu erklären, da im Reingas sowohl bei aktivem wie ausgeschaltetem E-Filter nur sehr geringe Partikelkonzentrationen gemessen werden können, wodurch in den Partikelgrößenverteilungen zum Teil starke Schwankungen zwischen den einzelnen Größenkanälen beobachtet werden können. Dies ist aus dem Messprinzip des SMPS zu erklären. Da hierbei die Spannung kontinuierlich verändert wird, können nur jeweils Partikel einer bestimmten Größenfraktion im CPC gezählt werden. Bei den im Normalbetrieb herrschenden sehr geringen Anzahlkonzentrationen werden häufig in bestimmten Größenintervallen keinerlei Partikel detektiert. Dies bedeutet jedoch nicht, dass keine Partikel dieser Größe vorhanden sind, sondern, dass genau zu der Zeit zu der die entsprechende Spannung anliegt keine Partikel dieses Größenbereiches in den DMA gelangen. Für eine stetige Größenverteilung müsste hier über einen sehr langen Zeitraum gemessen werden und die erhaltenen Größenverteilungen gemittelt werden. Dieser Effekt ist auch in den nachfolgenden Contourdarstellungen sichtbar. Auf eine Mittelung der Daten mit gleitendem Mittel wurde hier jedoch verzichtet, da diese Vorgehensweise die Daten verzerren würde und nicht mehr die Wirklichkeit widerspiegeln würde.

Abbildung 6.2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Partikelgrößenverteilung als dreidimensionale Darstellung. Der Effekt des E-Filters ist deutlich erkennbar.

Abbildung 6.3 zeigt den Verlauf der Partikelgrößenverteilung während des Normalbetriebs der Anlage. Auffallend sind kurzzeitige starke Anstiege der ultrafeinen Partikel (UFP) mit Durchmessern unter 35 nm. Die Anzahlkonzentration dieser UFP ist um bis zu 1 Größenordnung gegenüber der normalen niedrigen Emission erhöht. Solche kurzzeitigen Perioden starker UFP-Emissionen konnten jedoch in mehreren Messungen immer nur bei Normalbetrieb des E-Filters beobachtet werden. Diese Beobachtung führte zu der

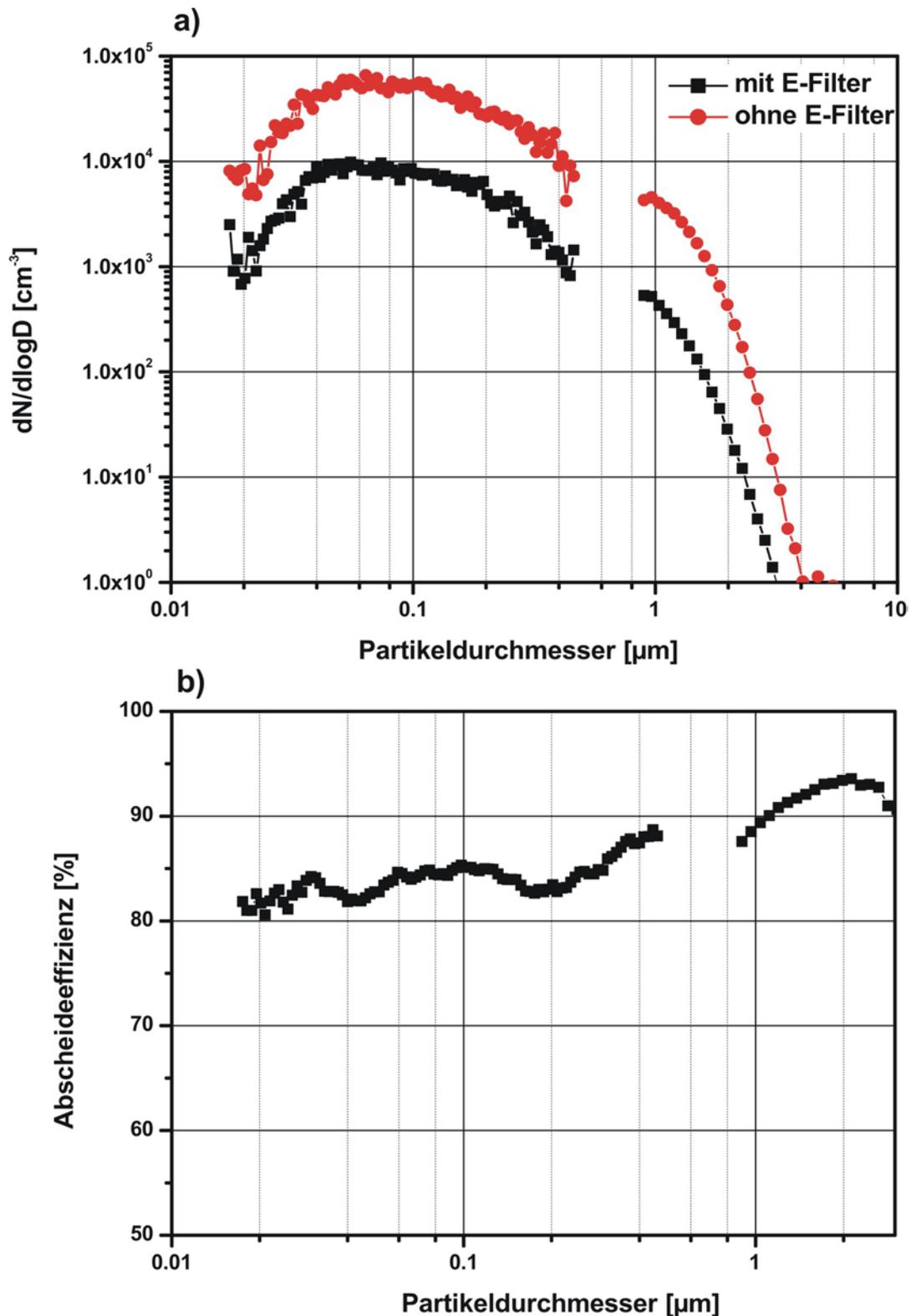


Abb. 6.1 a) Partikelgrößenverteilung nach E-Filter bei ein- und ausgeschalteter Filteranlage gemessen mit SMPS (.17 nm – 460 nm) und APS (900 nm – 10 μm)
 b) Abscheideeffizienz des E-Filters berechnet aus den Konzentrationswerten aus a). Im ultrafeinen Bereich ist die fällt die Effizienz auf ca. 890% ab. Details s. Text.

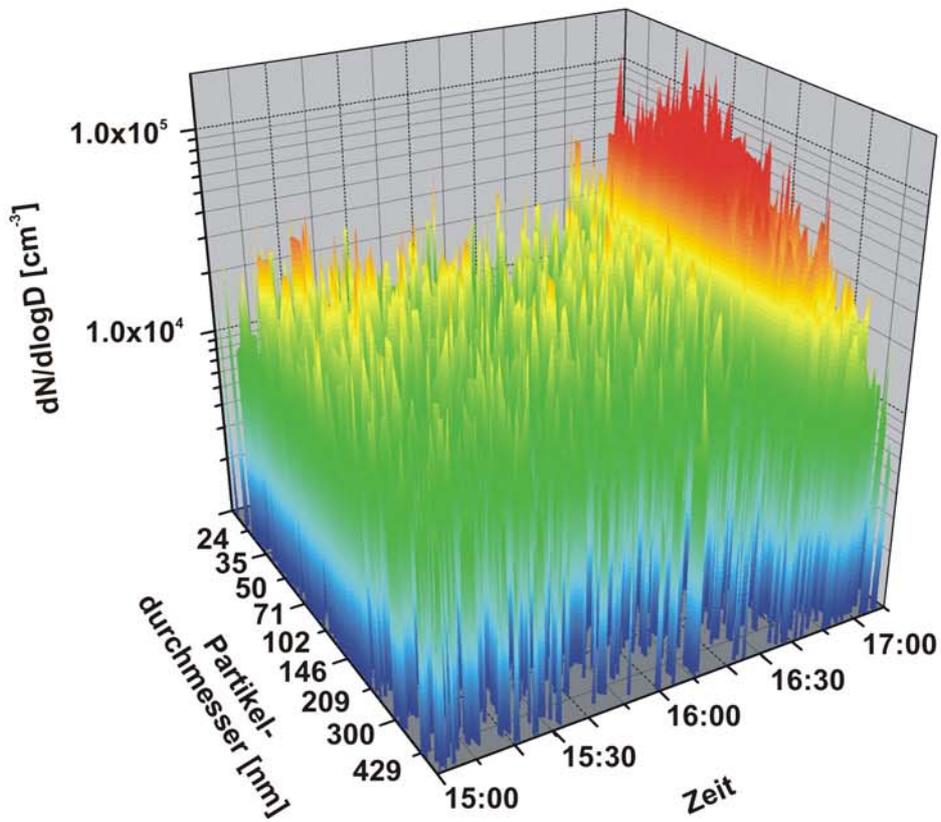
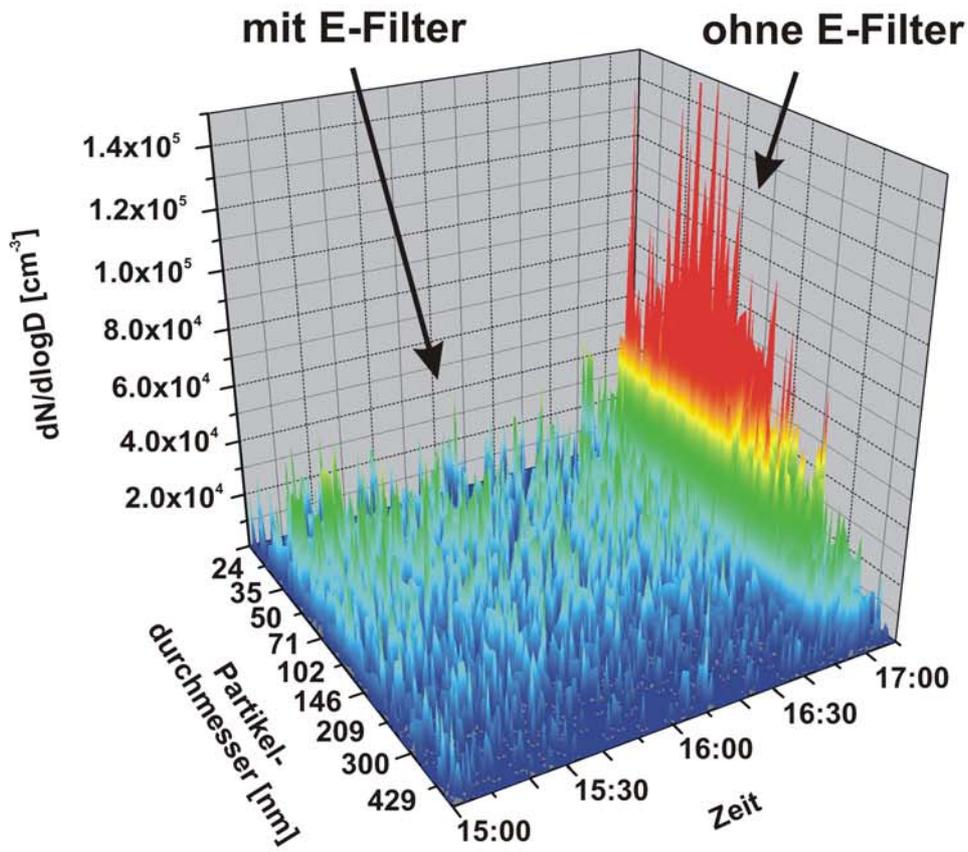


Abb. 6.2 (vorige Seite)

Zeitlicher Verlauf der Partikelgrößenverteilung im Reingas nach E-Filter. Der Effekt des E-Filters ist deutlich erkennbar. Die obere Darstellung zeigt die Größenverteilung mit linearer Darstellung für die Anzahlkonzentration, die untere Darstellung zeigt den 3-D-Plot mit der üblichen logarithmischen Skala.

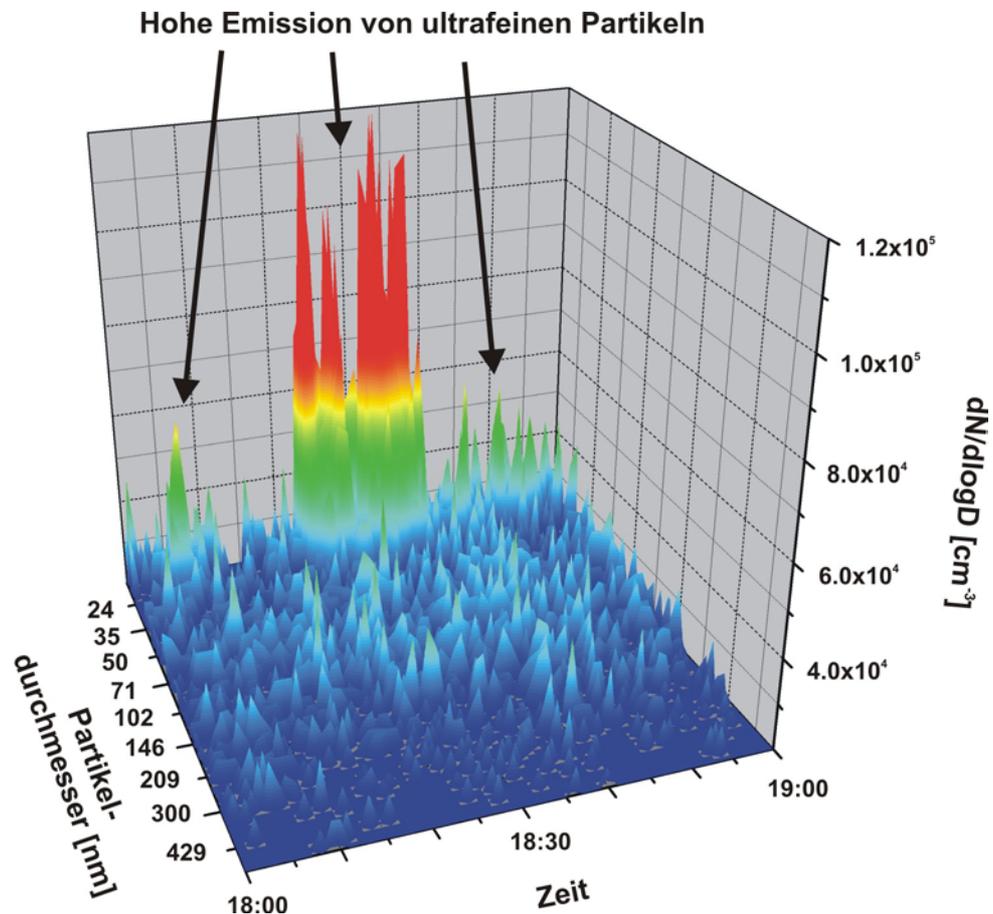


Abb. 6.3 Zeitlicher Verlauf der Partikelkonzentration im Reingas nach E-Filter. Deutlich erkennbar sind die kurzzeitigen Episoden hoher UFP-Emissionen. Trotz eingeschaltetem E-Filter können solche Episoden beobachtet werden. Dies deutet auf Neubildung solcher Partikel hin.

Hypothese, dass es sich bei emittierten Partikeln um neu gebildete Partikel handelt, die durch Nukleation von Gasphasenspezies entstehen. Durch die hohe Effizienz in der Abscheidung von Partikeln der kombinierten Abgasreinigungstechnologien (Wäscher, Gewebefilter, E-Filter) ist deren Anzahlkonzentration im Reingas sehr niedrig. Da jedoch einige der Abgasreinigungsaggregate auf relativ hohen Temperaturen gehalten werden (beispielsweise der Sprühabsorber bei 200°C), können Anteile der mittelflüchtigen

Gasphasenspezies die Filteranlagen passieren. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die Konzentration der chlorierten Benzole (Summe über alle Homologen) im Reingas bei 80°C nur um 80-90% verringert wird. Gleiches konnte auch für PAKs beobachtet werden [119]. Durch die Abkühlung im Reingas kommt es zur Kondensation solcher Gasphasenspezies auf vorhandene Partikel.

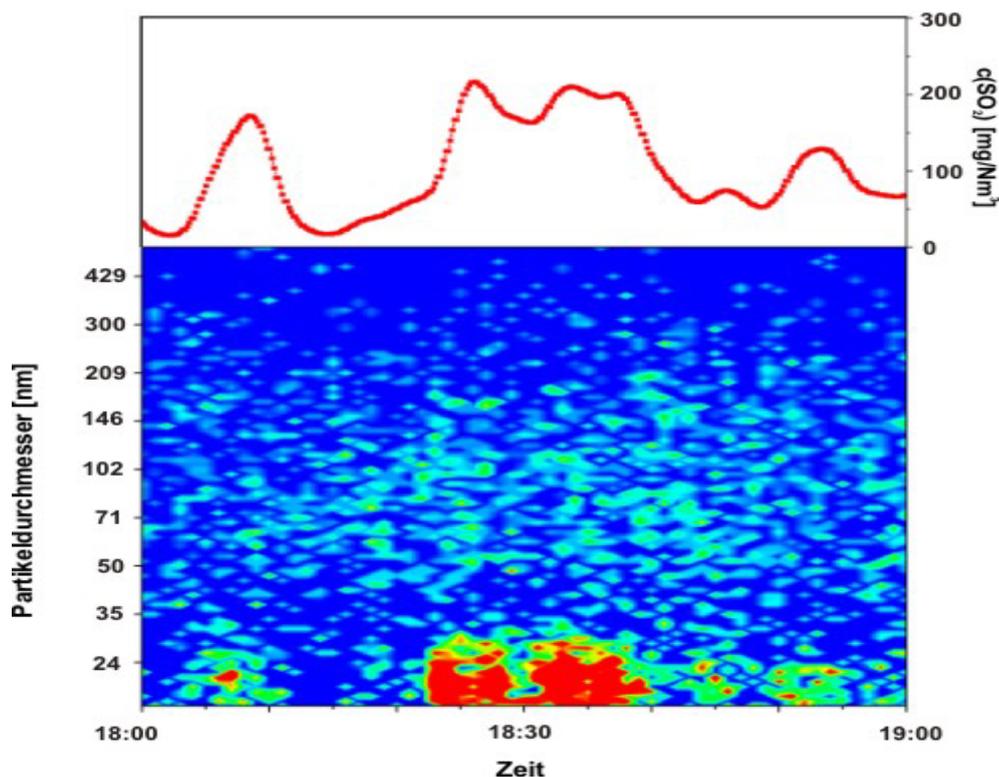


Abb. 6.4 Contourdarstellung desselben Zeitabschnitts wie Abbildung 6.3. Zusätzlich ist als rote Linie die SO₂-Konzentration im Reingas mit aufgetragen. Die Korrelation zwischen dem Auftreten von SO₂ und erhöhten UFP-Konzentrationen ist deutlich sichtbar.

Sind aufgrund der guten Reinigungstechniken die Partikelkonzentrationen so niedrig, dass Nukleation gegenüber der Kondensation bevorzugt wird, kommt es zur Neubildung ultrafeiner Partikel. Ähnliche Effekte sind auch aus Studien zu Umweltaerosolen bekannt. Hier scheint ebenso die Reduktion von groben und feinen Partikeln die Lebensdauer der ultrafeinen Teilchen erheblich zu verlängern [62].

Erste Untersuchungen legten nahe, dass schwefelhaltige Verbindungen eine Rolle bei der Neubildung der Partikel spielen könnten [88]. Es konnte ein Zusammenhang zwischen der Anzahlkonzentration ultrafeiner Partikel und der SO₂-Konzentration im Reingas gefunden werden. Abbildung 6.4 zeigt denselben Zeitabschnitt wie Abbildung 6.3 bei normalen Betriebsbedingungen mit kurzzeitig auftretenden UFP-Emissionen als Konturplot.

Gleichzeitig ist die im Reingas gemessene SO_2 -Konzentration aufgetragen. Deutlich ersichtlich ist die Korrelation der UFP-Anzahlkonzentration und der SO_2 -Konzentration. Die wahrscheinliche Erklärung für die beobachteten Zusammenhänge ist, dass SO_2 im Abgaskanal sehr schnell und effektiv zu SO_3 oxidiert wird, welches dann mit

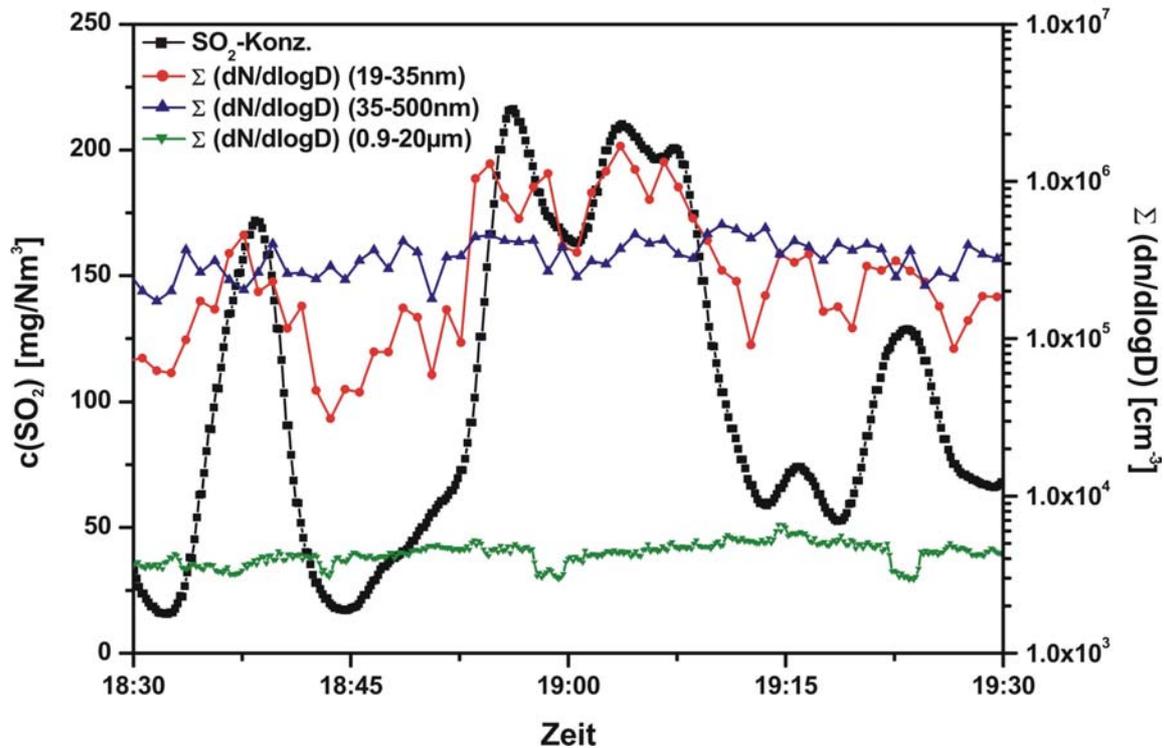


Abb. 6.5 Korrelation der SO_2 -Konzentration mit summierten Partikelkonzentrationen verschiedener Größenbereiche. Die Korrelation ist nur mit den ultrafeinen Partikeln vorhanden.

Wasser Schwefelsäure bildet. Ammoniak, das entweder als Verbrennungsprodukt entsteht und/oder als Überbleibsel der Harnstofflösung, die in den Abgaskanal zur NO_x -Minderung eingesprüht wird (SNCR – selective non catalytic reduction), vorhanden ist, bildet dann mit der Schwefelsäure Ammoniumsulfat, das unter den gegebenen Umständen durch Nukleation ein ultrafeines Aerosol bildet und emittiert wird. Abbildung 6.5 zeigt, dass durch diesen postulierten Prozess der Nukleation tatsächlich nur die Anzahlkonzentration der ultrafeinen Partikel beeinflusst wird. Hierbei sind die Summen der Anzahlkonzentrationen verschiedener Partikelgrößenbereiche zusammen mit der SO_2 -Konzentration aufgetragen. Bei SO_2 -Konzentrationswerten von mehr als 100 mg/Nm^3 steigt die Anzahlkonzentration der Partikel mit Durchmessern unter 35 nm stark an. Größere Partikel zeigen keinerlei Veränderung, so dass tatsächlich auf Nukleation geschlossen werden kann.

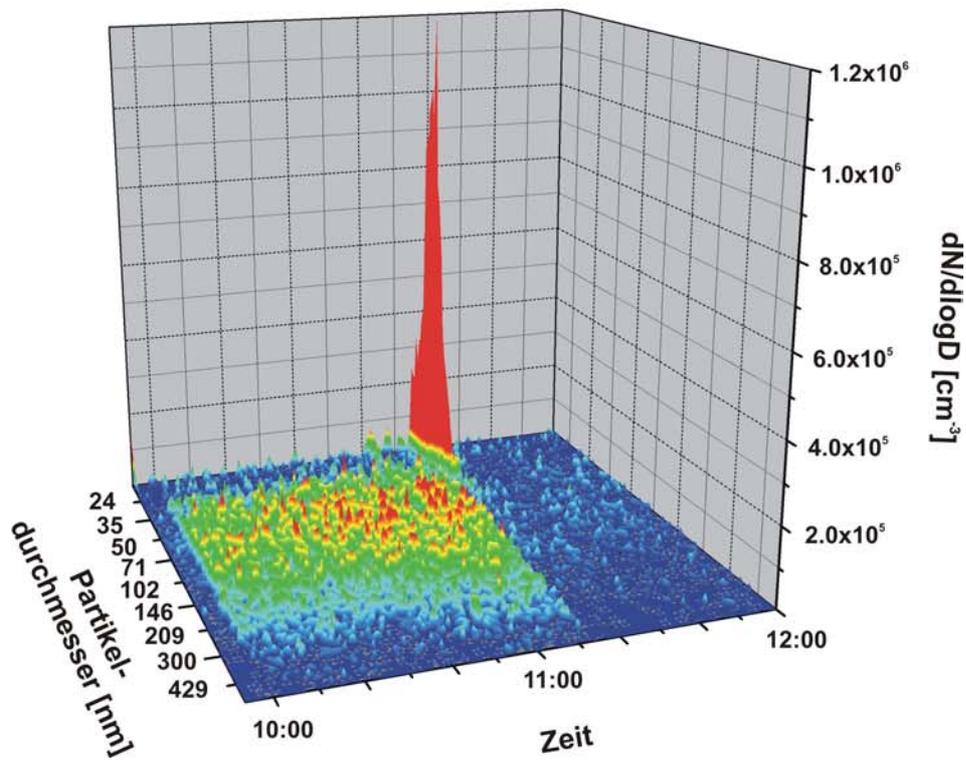
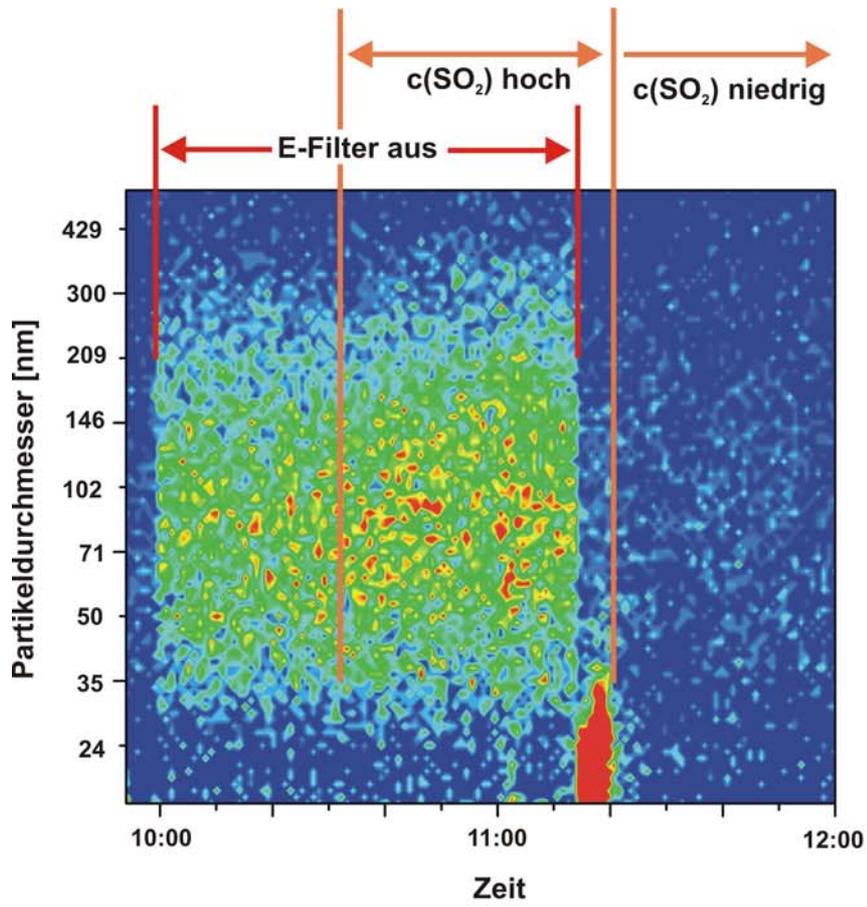


Abb. 6.6 (vorige Seite)

Zeitlicher Verlauf der Partikelgrößenverteilung. Hier wurde der E-Filter abgeschaltet und danach die SO₂-Konzentration künstlich erhöht. Diese erhöhte SO₂-Konzentration wurde erst nach Wiederinbetriebnahme des E-Filters auf normales Niveau abgesenkt.

Um den Zusammenhang zwischen SO₂-Konzentration und UFP-Emission näher zu untersuchen, wurden verschiedene Experimente an der Anlage durchgeführt. Zum Erreichen einer hohen SO₂-Konzentration wurden phasenweise NaOH-Wäscher und Sprühabsorber abgeschaltet. In diesen Systemen werden normalerweise saure Gasphasenbestandteile wie SO₂ und HCl aus dem Rohgas ausgewaschen. Hierzu wird eine Suspension von Kalk und Aktivkohle in Wasser in das Rohgas eingesprüht. Die feinen Tröpfchen der Kalksuspension vermischen sich mit dem Rohgas und es kommt zur Neutralisation der sauren Bestandteile. Das Wasser der Suspension verdampft, da das gesamte System auf erhöhten Temperaturen (200 °C) gehalten wird. Trockene Reaktionsbestandteile werden am Ende der Reaktionskammer entweder abgelagert oder in nachgeschalteten Filteranlagen abgeschieden. Durch zeitweise Abschaltung des Wäschers und Sprühabsorbers konnte daher die SO₂-Konzentration im Reingas erhöht werden.

Abbildung 6.6 zeigt den zeitlichen Verlauf der Partikelgrößenverteilung als dreidimensionalen Plot während einer solchen Versuchsperiode. Hier wurde der Nass-E-Filter abgeschaltet und während dieser Phase erhöhte Partikelemission (im Vergleich zum Normalbetrieb) der NaOH-Wäscher abgeschaltet um die SO₂-Konzentration zu erhöhen. Der E-Filter wurde von 10:00 bis 11:15 abgeschaltet, die SO₂-Konzentration von 10:30 bis 11:20 künstlich erhöht. Diese überlappenden Zeitbereiche sind ebenfalls in Abbildung 6.6 dargestellt. Die SO₂-Konzentration ist zusammen mit den aufsummierten Partikelanzahlkonzentrationen von Partikeln mit Durchmessern zwischen 19 und 35 nm sowie 35 und 500 nm in Abbildung 6.7 gezeigt. Die im Reingas gemessene SO₂-Konzentration schwankt stark, liegt jedoch im Schnitt bei 150 mg/Nm³ und weist Spitzen bis über 300 mg/Nm³ auf. Die korrespondierenden Partikelgrößenverteilungen zusammen mit der des Normalbetriebes sind in Abbildung 6.8 gezeigt. Die Größenverteilung bei ausgeschaltetem E-Filter und hoher SO₂-Konzentration besitzt ihr Maximum bei 90 nm mit einer Anzahlkonzentration von 5x10⁴ cm⁻³. Verglichen mit der Größenverteilung bei Normalbedingungen ohne E-Filter (Abb. 6.1a) zeigt dies eine Verschiebung um etwa 30 nm an. Dies stützt die Vermutung, dass erhöhte Konzentrationen von Gasphasenspezies zur Kondensation auf vorhandenen Partikelkernen führt was mit einem geringfügigen Partikelwachstum einhergeht. Werden die Partikel oberhalb von 50 nm durch Zuschalten des E-Filters effektiv abgeschieden fehlen die Kondensationskerne, so

dass es zur Nukleation der Gasphasenspezies kommt und somit zur Neubildung ultrafeiner Partikel. Der Anstieg der Konzentration der Partikel unterhalb 35 nm ist deutlich in den Abbildung 6.6 und 6.7 zu erkennen. Besonders deutlich wird der Effekt, wenn man die Summen der Anzahlkonzentrationen in Abbildung 6.7 betrachtet. Bei Zuschalten des E-Filters steigt die Summe der Partikel unterhalb 35 nm schlagartig um mehr als eine Größenordnung an (von 2.5×10^5 auf $1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$), im Gegensatz dazu fällt die Summe aller Partikel zwischen 35 und 500 nm von 2.0×10^6 auf $3.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ab. Das neu ausgebildete Maximum im ultrafeinen Bereich liegt bei 22 nm.

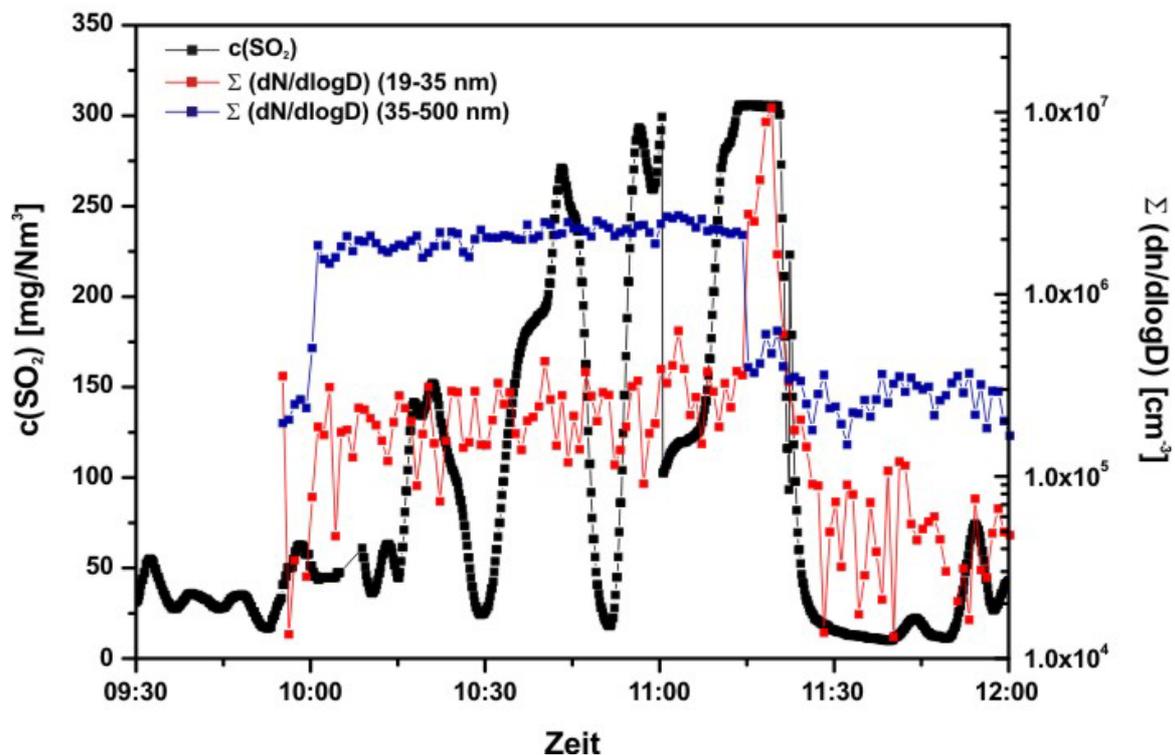


Abb. 6.7 SO_2 -Konzentration und summierte Partikelkonzentrationen. Das Abschalten des E-Filters wird in der erhöhten Konzentration der Partikel zwischen 35 und 500 nm deutlich. Die erhöhte SO_2 -Konzentration wirkt sich erst bei wieder eingeschaltetem E-Filter auf die UFP-Emission (19-35 nm) aus.

In einem weiteren Versuch wurde während einer Phase erhöhter SO_2 -Konzentration der E-Filter für kurze Zeit ausgeschaltet. Abbildung 6.9 zeigt eine dreidimensionale Darstellung der Partikelgrößenverteilung während dieser Periode. In Abbildung 6.10 ist die SO_2 -Konzentration mit den Summen der Anzahlkonzentrationen von 19 – 35 nm und 35 – 500 nm gezeigt, Abbildung 6.11 stellt die Größenverteilungen während der signifikanten Zeitabschnitte dar. Die überlappenden Zeitbereiche der hohen SO_2 -Konzentration und des ausgeschalteten E-Filters sind in Abbildung 6.9 angegeben. Der NaOH-Wäscher wurde

zwischen 17:45 und 18:25 ausgeschaltet, der E-Filter zusätzlich von 18:10 bis 18:22 abgeschaltet. Die im Reingas gemessene SO_2 -Konzentration lag im Schnitt bei 150 mg/Nm^3 , stieg allerdings gegen Ende stark an (auf 300 mg/Nm^3). Vergleicht man diese Werte und die zugehörigen Partikelsummen und Größenverteilungen (Abb. 6.9) mit den zufälligen Schwankungen aus Abbildung 6.3 und 6.4 wird deutlich, dass erhöhte UFP-Emissionen erst ab einer bestimmten Mindestkonzentration von ca. $100\text{-}150 \text{ mg/Nm}^3 \text{ SO}_2$ auftreten.

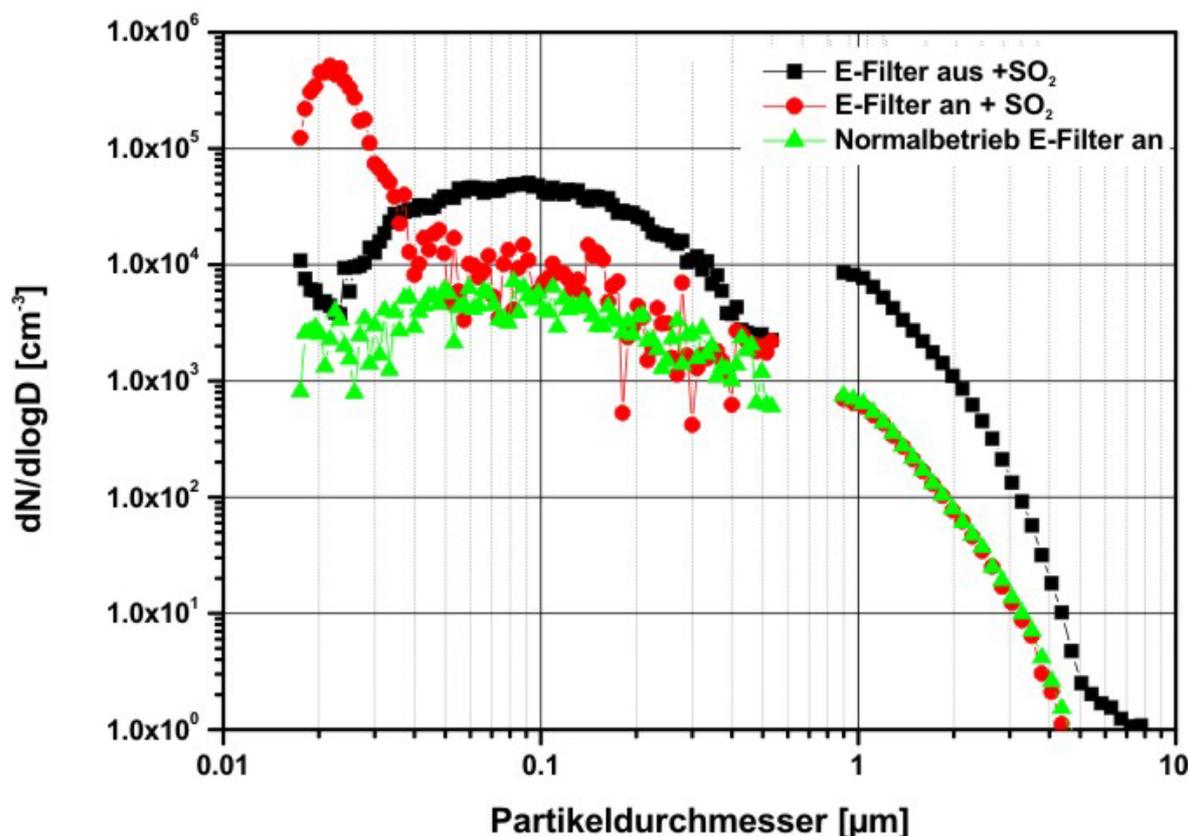


Abb. 6.8 Größenverteilungen im Reingas während Normalbetriebes und erhöhter SO_2 -Konzentration bei ein- und ausgeschaltetem E-Filter. Die unterschiedlichen Einflüsse auf die Partikelgrößenverteilung sind deutlich erkennbar.

Höhere Konzentrationen haben stärkere UFP-Emissionen zur Folge. Dementsprechend sind bei dieser Messung die Anzahlkonzentrationen der ultrafeinen Partikel vor Abschaltung des E-Filters nicht so hoch wie nach Wiederinbetriebnahme des Filters. Vor Abschaltung des E-Filters liegt das Maximum der ultrafeinen Partikel bei 21 nm und einer Anzahlkonzentration von $3.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, nach Wiederinbetriebnahme des E-Filters steigt die Anzahlkonzentration bei entsprechender Partikelgröße auf $1.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ an. Dies ist jedoch mit einer höheren SO_2 -Konzentration (290 mg/Nm^3 gegenüber 170 mg/Nm^3) korreliert. Dieser Versuch zeigt deutlich, dass die UFP-Emission nicht ein möglicher Effekt des Wiederanlegens der Spannung an den E-Filterelektroden ist, sondern wirklich von der

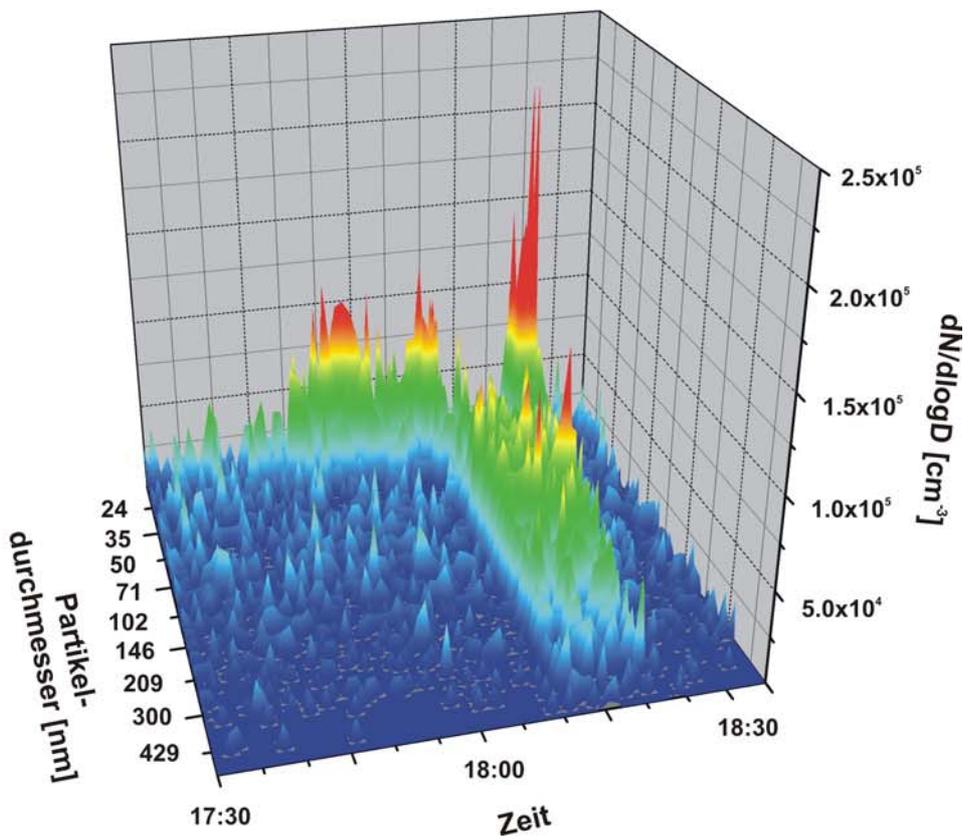
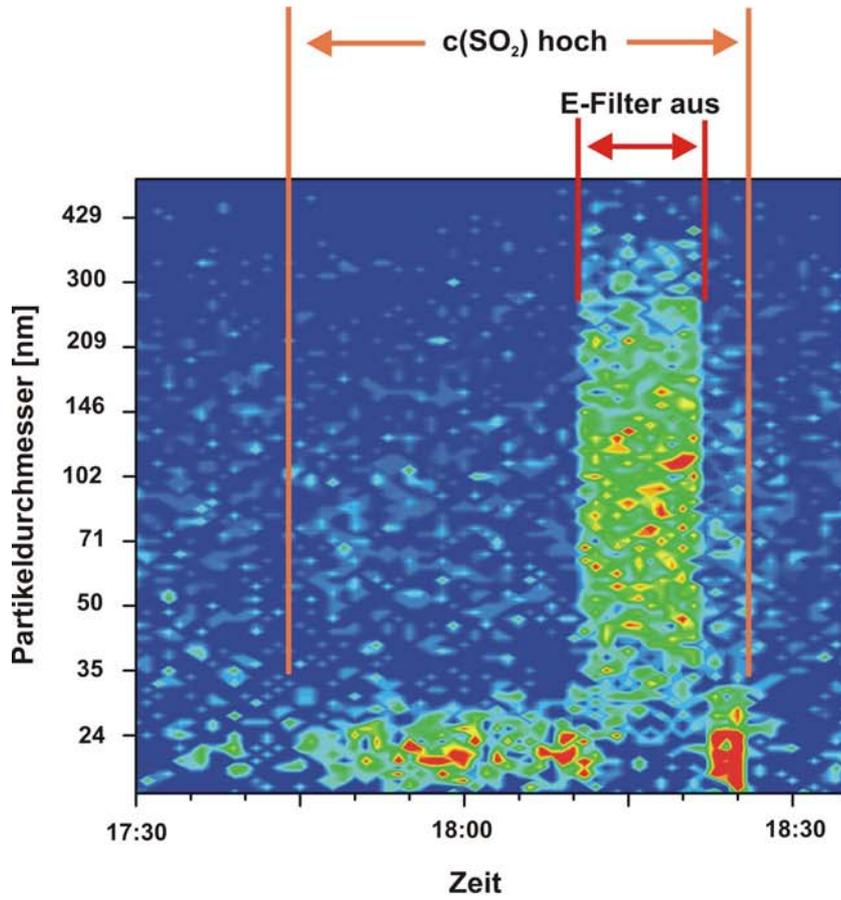


Abb. 6.9 (vorige Seite)

Zeitlicher Verlauf der Partikelgrößenverteilung. Hier wurde der E-Filter während einer Phase erhöhter SO_2 -Konzentration abgeschaltet. Erst einige Zeit nach Inbetriebnahme des E-Filters wurde auch die SO_2 -Konzentration auf normales Niveau abgesenkt.

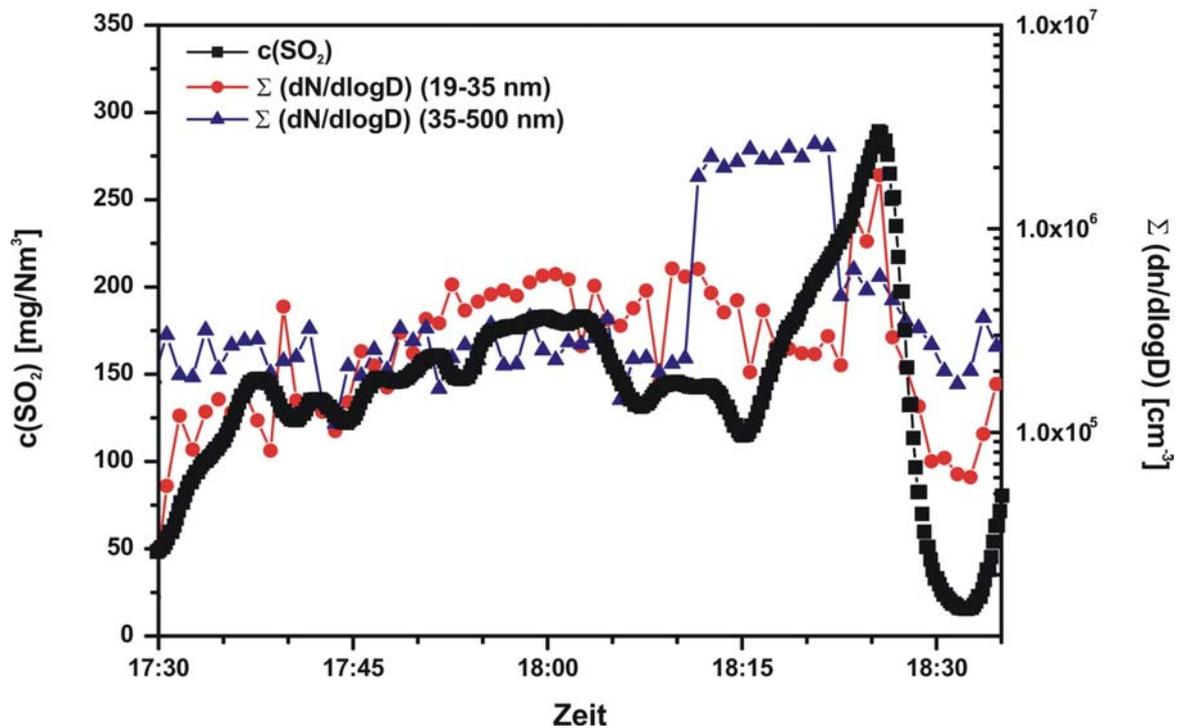


Abb. 6.10 SO_2 -Konzentration und summierte Partikelkonzentrationen. Das Abschalten des E-Filters wird wiederum in der erhöhten Konzentration der Partikel zwischen 35 und 500 nm deutlich. Die erhöhte SO_2 -Konzentration wirkt sich bei eingeschaltetem E-Filter erst bei stark erhöhten SO_2 -Konzentrationen auf die UFP-Emission (19-35 nm) aus.

Gasphasenzusammensetzung abhängt. Die oben angesprochene Hypothese, dass es sich bei den ultrafeinen Partikeln höchstwahrscheinlich um Sulfate handelt, kann daher untermauert werden. Mit diesen Ergebnissen sind jedoch keine definitiven Aussagen zum Gefährdungspotential dieser ultrafeinen Partikel möglich. Da aufgrund der relativ großen Oberfläche andere Verbindungen auf den Partikeln adsorbieren können sind mögliche Effekte auf die Gesundheit nicht auszuschließen.

Partikelbildung durch Einsatz von Elektrofiltern ist auch ein aus der Literatur bekanntes Phänomen. Hierbei können jedoch zwei unterschiedliche Mechanismen unterschieden werden. Erstens die Bildung von Partikeln aufgrund von Flüssigkeitsfilmen auf den

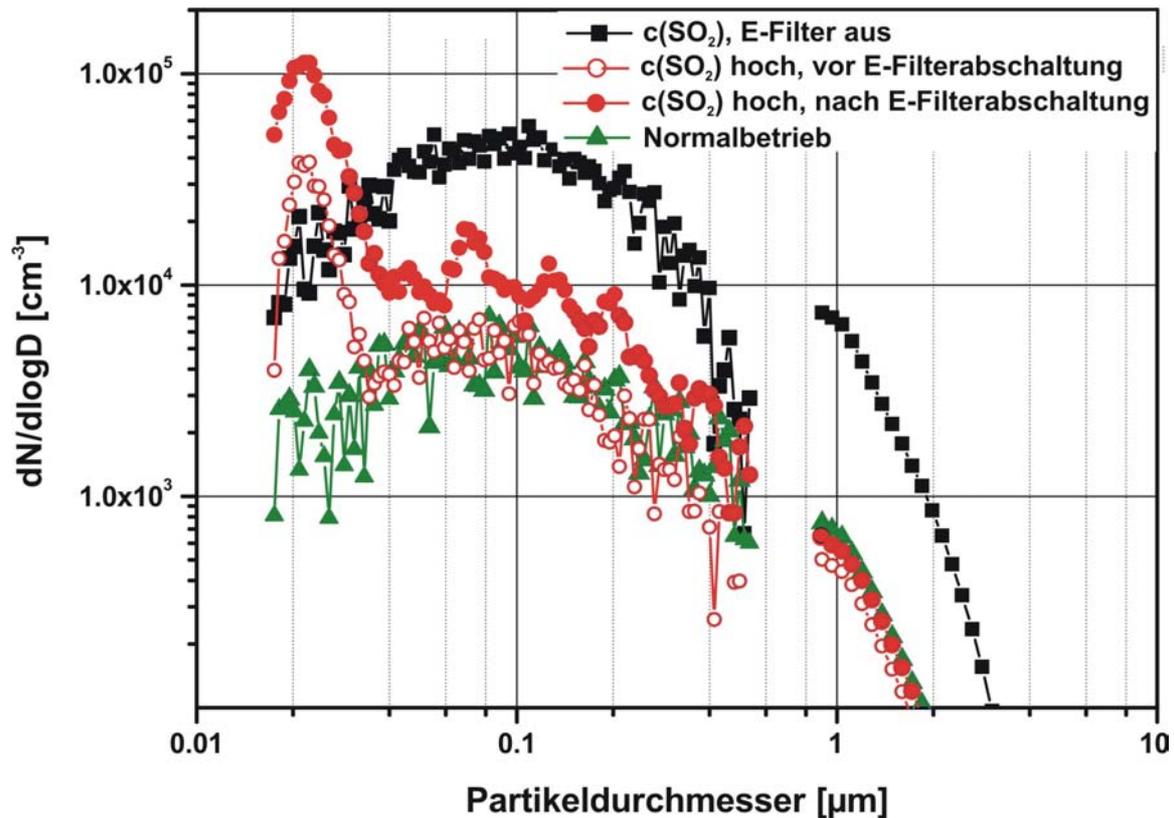


Abb. 6.11 Größenverteilungen im Reingas während Normalbetriebes und erhöhter SO_2 -Konzentration bei ein- und ausgeschaltetem E-Filter. Die unterschiedlichen Einflüsse auf die Partikelgrößenverteilung sind deutlich erkennbar. Zusätzlich wird der Einfluss der SO_2 -Konzentration auf die absoluten Partikelanzahlkonzentrationen deutlich. Bei den stark erhöhten Werten nach E-Filterabschaltung sind auch die Anzahlen der Partikel zwischen 35 und 500 nm erhöht. Dies könnte auf zusätzliche Kondensationseffekte hinweisen.

Elektroden, die an Unebenheiten auf den Elektrodenplatten für Verzerrungen im elektrischen Feld sorgen. In diesen Bereichen erhöhter Feldstärke kann dann ein Flüssigkeitstropfen so stark verzerrt werden, dass feine Aerosoltröpfchen von der Spitze des sich ausbildenden sogenannten Taylorkonus emittiert werden [144-146]. Partikel, die in E-Filtern üblicherweise durch diesen Mechanismus gebildet werden, können im Größenbereich von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern vorliegen [147]. Die so gebildeten Partikel sind jedoch stark geladen und werden daher bei normalem Betrieb im Filter wieder sehr effizient abgeschieden. Nur Partikel, die kurz vor Ausgang des Filters durch einen Taylorkonus gebildet werden, können den E-Filter verlassen. Dies erscheint allerdings als Erklärung für die gefundenen starken Anstiege recht unwahrscheinlich.

Der zweite bekannte Mechanismus ist die Bildung von Partikeln durch die Coronaentladung selber, die zum Aufladen der Partikel verwendet wird. Aus der Literatur ist bekannt, dass

durch Coronaentladungen ungeladene ultrafeine Kondensationskerne entstehen [148-150]. Hierbei wurde auch ein Zusammenhang zwischen der Bildungsrate von UFP mit der Konzentration von durch die Entladung gebildetem Ozon gefunden. Ein möglicher Mechanismus für die UFP-Bildung durch Coronaentladungen wurde von Peyrouse und Lapeyre [151] vorgeschlagen. Durch die Coronaentladung entsteht Ozon, das vorhandene gasförmige Bestandteile effizient oxidiert. Die Autoren untersuchten die Bildung von UFP in gefilterter Luft mit einem geringen Anteil an NO und schlugen daher die Oxidation von NO mit O₃ vor. Hierbei werden höhere Stickoxide gebildet, die dann mit Wasser HNO₃ bilden. Ähnliche Oxidationsprozesse sind zwar auch für SO₂ bekannt, jedoch sind die Geschwindigkeitskonstanten für diese Oxidationsreaktion sehr niedrig, so dass diese Reaktion nicht alleiniger Grund für das Vorhandensein von SO₃ sein kann [152]. Bei Corona-Entladungen werden jedoch durch Stoßprozesse von Elektronen mit Wassermolekülen in sehr feuchter Umgebung (hohe Wasserkonzentration) OH- und Sauerstoffradikale gebildet. Diese reagieren sehr schnell mit gasförmigen Bestandteilen, wodurch diese sehr effektiv oxidiert werden [152]. Hierbei wird SO₂ über Oxidation mit Sauerstoffatomen direkt zu SO₃ oxidiert oder mit Hydroxylradikalen zu HSO₃, welches in einem weiteren Schritt zu Schwefelsäure reagieren kann. Somit kann folgender Mechanismus für die Bildung der UFP bei Betrieb des E-Filters postuliert werden:

Während der Coronaentladung entsteht durch die Oxidation von SO₂ mit Sauerstoffradikalen Schwefeltrioxid, welches mit Wasser Schwefelsäure bildet bzw. durch Reaktion mit Hydroxylradikalen schweflige Säure und anschließend Schwefelsäure. Diese kondensiert bei den herrschenden Bedingungen im Reingaskanal (ca. 80° C) aus. Da bei eingeschaltetem Elektrofilter keine Partikel als Kondensationskerne vorhanden sind, kommt es zur Nukleation von ultrafeinen Schwefelsäuretröpfchen. Ob und inwieweit diese durch vorhandenes NH₃ neutralisiert werden um Ammoniumsulfatpartikel zu bilden, ist jedoch noch unklar und erfordert weitere Untersuchungen. Ebenso unklar ist, ob die Neutralisationsreaktion eine reine Gasphasenreaktion darstellt und Nukleation von gasförmigem Ammoniumsulfat stattfindet, oder ob es sich um eine heterogene Reaktion handelt, bei der schon vorhandene Schwefelsäuretröpfchen mit gasförmigem NH₃ umgesetzt werden.

Durch die niedrige Konzentration an Partikeln im Bereich oberhalb 35 nm, die wie gerade ausgeführt der Hauptgrund für die einsetzende Nukleation ist, fehlen Koagulationspartner für die neu gebildeten Partikel. Damit ergibt sich eine stark erhöhte Lebensdauer dieser ultrafeinen Partikel. Wie oben erwähnt wurden ähnliche Beobachtungen auch bei Umweltaerosolen gemacht [62], d.h. die Verminderung feiner und grober Partikel hat die längere Lebensdauer von ultrafeinen Partikeln zur Folge. Diese Zunahme an ultrafeinen

Partikeln mit relativ langer Lebensdauer ist vor allem vor dem epidemiologischen Hintergrund (vgl. Kapitel 1) von besonderer Bedeutung [13, 59, 60, 63].

Die hier beschriebenen Untersuchungen haben auch eine Bedeutung in Beziehung auf die Betriebsparameter des Brennraumes. So konnte an derselben Anlage beobachtet werden, dass bei kurzzeitigen Bedingungen der unvollständigen Verbrennung in der Brennkammer zusammen mit der CO-Konzentration auch die SO₂-Konzentration stark ansteigen kann. Ist dieser Anstieg hoch genug um über den oben erwähnten Schwellenwert zu reichen, so ist bei Normalbetrieb des E-Filters eine verstärkte UFP-Emission durch Partikelneubildung im Reingas zu erwarten.

6.4. Zusammenfassung

Bei den in den vorigen Abschnitten dargestellten Untersuchungen konnten kurzzeitige Perioden stark erhöhter Emissionen von ultrafeinen Partikeln in Zusammenhang mit der Gasphasenzusammensetzung im Abgas gebracht werden. Es ergibt sich ein Zusammenhang zwischen hohen UFP-Emissionen und der Konzentration von SO₂ im Rauchgas. Durch periodische Abschaltung anderer Rauchgasreinigungssysteme konnte der vermutete Zusammenhang durch künstliche Erhöhung des SO₂-Gehaltes untersucht werden und ein hypothetischer Mechanismus für die Partikelneubildung formuliert werden. Aufgrund der Coronaentladung bei eingeschaltetem Elektrofilter kommt es zur Oxidation von im Rauchgaskanal in höheren Konzentrationen vorliegendem SO₂ zu SO₃. Dieses reagiert mit Wasser zu Schwefelsäure, welche bei den herrschenden Temperaturen durch Nukleation ultrafeine Partikel bildet. Bei ausgeschaltetem E-Filter bleiben diese Effekte aus, da dann die Oxidation von SO₂ nicht so ausgeprägt stattfinden kann. Hohe UFP-Emissionen von Schwefelsäure lassen allein noch keine generelle Aussage über etwaige Gesundheitseffekte zu. Da ein ultrafeines Aerosol jedoch eine sehr große Oberfläche besitzt, können verschiedene Substanzen auf der Oberfläche dieser Partikel adsorbiert werden und damit über weite Strecken und lange Zeiträume in der Umgebungsluft transportiert werden. Aus diesem Grund ist die Neubildung ultrafeiner Partikel aus industriellen Anlagen ein wichtiger Aspekt der Partikelanalytik.

Die Analytik toxischer Substanzen, die auf der Oberfläche von Partikeln adsorbieren, ist eine weitere Herausforderung für die Partikelanalytik. Eine chemische Charakterisierung von Aerosolteilchen fügt eine neue Dimension zur Problematik der Aerosolanalytik hinzu. In Kapitel 7 wird die on-line Analytik von Aerosolen mit Bezug auf die chemische Zusammensetzung – speziell adsorbierter Verbindungen – diskutiert.

7. Aerosol time-of-flight Massenspektrometrie zur chemischen Analytik von Rußpartikeln aus industriellen Verbrennungsprozessen

7.1. Einleitung

Die bisher diskutierten Untersuchungen beschäftigten sich mit der physikalischen Charakterisierung von Aerosolensembles aus Verbrennungsprozessen. Wie in Kapitel 3 gezeigt wurde, bestehen Zusammenhänge zwischen Prozessbedingungen, Zusammensetzung der Gasphase und Partikelphase. Gerade Rußpartikel aus Verbrennungsprozessen sind als inhalierbare Träger hochkarzinogener Verbindungen wie polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) bekannt [68, 69]. Zusätzlich zu der karzinogenen Aktivität der PAKs und ihrer oxidierten Derivate (z.B. PAK-Chinone [69]), stehen sie auch unter Verdacht oxidativen Stress in Zellen auszulösen und somit akute negative Einflüsse auf die Gesundheit zu zeigen [153, 154].

Für primärseitige Maßnahmen zur Emissionsminderung ist ein besseres Verständnis der Bildungsprozesse von Rußpartikeln und partikelgebundenen chemischen Verbindungen (wie beispielsweise PAK und oxy-PAK) notwendig. In diesem Zusammenhang konnte in einer Studie unter Verwendung der Fourier-Transform Laser Microprobe Massenspektrometrie (FT-LMMS) die PAK-Signatur von Rußproben aus unterschiedlichen Bereichen der Brennkammer einer Holzverbrennungsanlage bestimmt werden [89]. Hierbei konnte gezeigt werden, dass Rußpartikel, die an unterschiedlichen Stellen der Brennkammer beprobt wurden, signifikante Unterschiede im PAK-Muster aufweisen. So werden Partikel, die direkt oberhalb der Brennzone in der vordersten Luftzone gesammelt wurden, unter stark substöchiometrischen Bedingungen (Sauerstoffmangel) gebildet und weisen ein ausgeprägtes PAK-Muster auf. In derselben Höhe über dem Brennbett im weiteren Verlauf der Brennkammer kehren sich diese Verhältnisse um und Rußpartikel werden unter Sauerstoffüberschuss gebildet (dritte Luftzone). Partikel, die an dieser Stelle beprobt wurden weisen deutlich weniger PAKs auf. Am oberen Ende der Brennkammer wurden auf allen Partikelproben PAK-Muster gefunden, was durch Mischungseffekte interpretiert werden kann. Hierbei werden die Luftströme aus der ersten, zweiten und dritten Luftzone vermischt. Die Rußpartikel liegen somit als extern gemischtes Aerosol vor. Der Begriff externe Mischung ist in diesem Zusammenhang als Mischung von Partikeln mit und ohne oberflächlich adsorbierte PAKs zu verstehen und nicht – wie üblich – bezogen auf die chemische Zusammensetzung des Partikelkerns. In den FT-LMMS Untersuchungen konnte jedoch keine zweifelsfreie Entscheidung getroffen werden, da es bei dieser off-line Technik

keine Möglichkeit gibt Einzelpartikel zu analysieren. Im Prinzip ist für die Untersuchung solcher Mischungsverhältnisse die on-line Aerosol time-of-flight Massenspektrometrie (ATOFMS) eine ideale Technik (vgl. Kap. 2.6). Mit der Aufnahme von Massenspektren mehrerer Einzelpartikel ist es möglich mit statistischen Methoden die Zusammensetzung des Aerosolensembles zu rekonstruieren [155-158]. Die Standardtechniken der Einzelpartikel-massenspektrometrie, bei denen entweder Laserstrahlung mit 337 nm (N₂-Laser) oder 266 nm (Nd:YAG Laser) mit einer Leistungsdichte pro Puls von etwa 10⁸-10⁹ W/cm² verwendet wird, geben hauptsächlich über die anorganische Zusammensetzung des Partikelkerns [37, 41, 159] sowie über elementaren Kohlenstoff und PAKs Aufschluss [160]. In dem üblicherweise verwendeten Bereich der Laserenergie ist es jedoch nicht möglich Informationen über fragile organische Komponenten zu erhalten, da die organischen Verbindungen unter diesen Bedingungen fragmentieren und nur die Fragmente noch detektiert werden können. So zeigen LDI-Experimente an Nanopartikeln (200 nm) aus purem Pyren mit einer Laserleistungsdichte von 1.6x10⁸ W/cm² Massenspektren, die von Fragmenten dominiert sind [161]. PAK Spezies konnten auf Rußpartikeln jedoch mit Einzelpartikel-massenspektrometrie nachgewiesen werden, wobei Laserpulse mit ungefähr 10⁹ W/cm² angewendet wurden.

Ergebnisse von herkömmlichen LMMS Untersuchungen zeigen, dass der LDI Prozess sehr stark von der Probenmatrix abhängt. So ist es zum Beispiel nicht möglich PAKs auf rein anorganischen Flugaschepartikeln nachzuweisen [89]. Im Gegensatz dazu konnte gezeigt werden, dass PAKs, die auf elementaren Kohlenstoffpartikeln (Ruß) adsorbiert sind, effizient und ohne Fragmentierung mit LDI Massenspektrometrie nachgewiesen werden können [89, 162, 163]. Diese Beobachtung hängt mit der sehr effizienten Einkopplung der Laserenergie aufgrund der starken Absorption des elementaren Kohlenstoffs zusammen [89]. Die sogenannte graphite-assisted laser desorption/ionization, bei der Graphitpartikel in einer flüssigen Matrix für effiziente MALDI Massenspektrometrie an Proteinen oder Polymeren verwendet werden [164, 165], kann mit demselben Effekt erklärt werden.

Die Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, sollten Aufschluss darüber bringen, ob PAKs auf redispergierten Einzelpartikeln aufgrund dieses Matrixeffektes nachweisbar sind und ob Partikelproben ähnlich der Ergebnisse aus der vorangegangenen FT-LMMS Studie aufgrund ihres relativen PAK-Gehaltes unterscheidbar sind.

7.2. Methodisches

Eine schematische Darstellung der Brennkammer der Holzverbrennungsanlage an der die Rußproben genommen wurden ist mit gekennzeichneten Probenahmestellen in Abbildung 7.1 dargestellt. Die Probenahmestellen der hier untersuchten Proben (#7 und #10) sind

farblich gekennzeichnet. Für Details zum Betrieb der Anlage, der Probenahme und den FT-LMMS Messungen siehe [89]. Für die beiden untersuchten Proben sind in Tabelle 7.1 die Probenahmeparameter sowie Abgastemperatur und Sauerstoffkonzentration angegeben. Für Einzelpartikelmessungen wurden die Rußproben mit einer Dispergierapparatur (Powder Disperser, Modell 3433 SSPD, TSI Inc., St. Paul, MN, USA) re-aerosolisiert. Anzumerken ist hierbei, dass solcherart resuspendierte Partikel mit einer relativ breiten Größenverteilung und einem Maximum bei $1\ \mu\text{m}$ sicherlich Unterschiede zu den ursprünglich im Luftstrom der Brennkammer gesammelten Originalpartikeln aufweisen. Die resuspendierten Partikel wurden mit einem Aerosol time-of-flight Massenspektrometer (ATOFMS – Modell 3800, TSI Inc., St. Paul, MN, USA) analysiert. Bei den Experimenten wurde mit relativ niedriger Laserenergie gearbeitet. Für den LDI-Prozess wurde Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von $266\ \text{nm}$ und einer Pulsenergie von $1.2\ \text{mJ}$ verwendet ($10\ \text{ns}$ Pulsbreite). Der Durchmesser des Fokuspunktes im Zentrum der Ionenquelle wurde auf $750\ \mu\text{m}$ eingestellt, wodurch eine Leistungsdichte von $2.5 \times 10^7\ \text{W}/\text{cm}^2$ erreicht wurde. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 7.2 dargestellt.

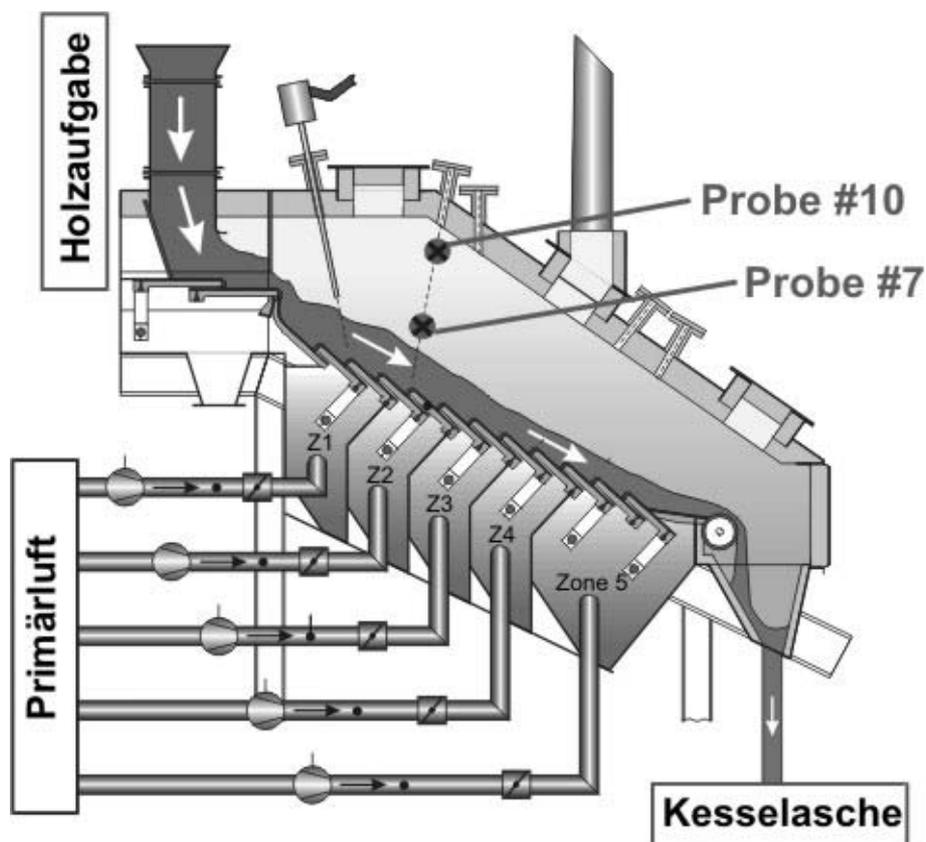


Abb. 7.1 Schematische Darstellung der Holzverbrennungsanlage und der Probenahmestellen für die hier untersuchten Rußproben. Details s. [89].

Probencharakteristika	Probe #7	Probe #10
Probenahmeposition*	C	C
Luftzone des Brennrostes	Dritte	Dritte
Probenahmeposition (Höhe über Brennbett [cm])	40	80
Temperatur an der Spitze der Probenahmesonde [°C]	840	930
Sauerstoffkonzentration im Abgasstrom [%]	10	2

* Schematische Darstellung der Brennkammer und Probenahmepositionen s. Ref. [89], Fig. 1, Position C.

Tab. 7.1

Charakterisierung der Probenahmestellen an denen die Proben #7 und #10 genommen wurden.

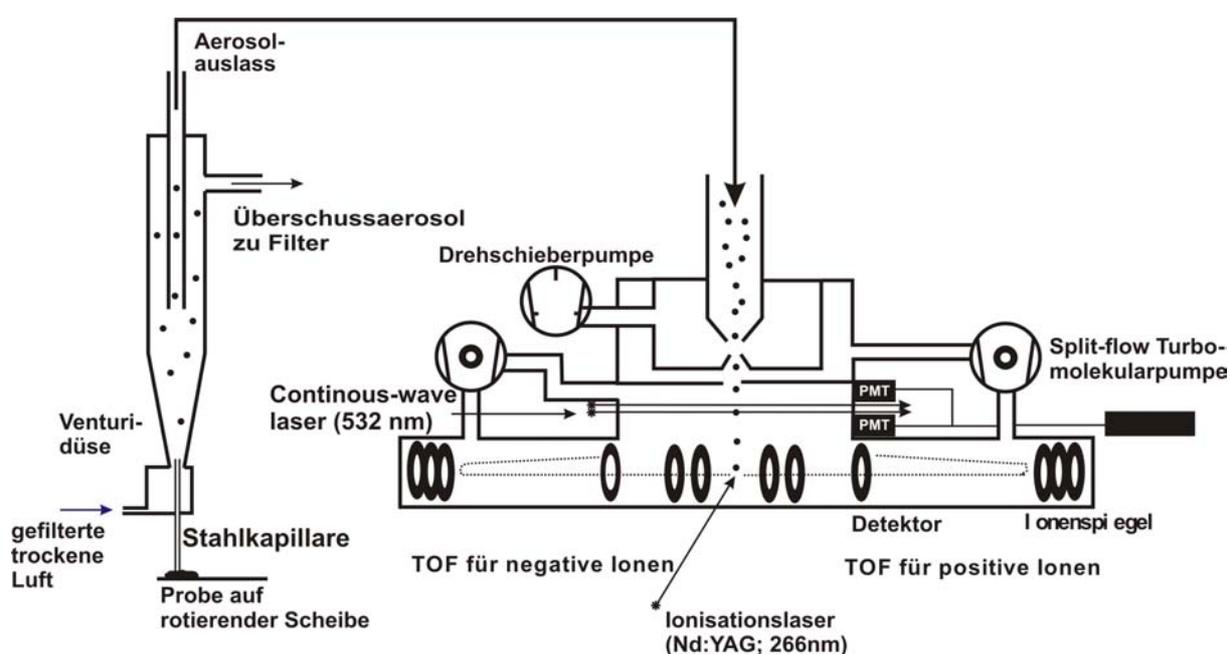


Abb. 7.2 Schematische Darstellung des ATOFMS mit Partikeldispersierer.

Erhaltene Massenspektren wurden gemittelt und für die PAK-Signale S/N (signal to noise) Verhältnisse als halbquantitative Parameter bestimmt, um die erhaltenen PAK-Muster mit denen der FT-LMMS Messungen vergleichen zu können. Für S/N Verhältnisse unter 2 wurden PAKs als nicht detektiert (n.d.) gewertet. Anzumerken ist dass für die meisten PAK-Massen mehrere isomere PAK-Strukturen existieren. Die mit ATOFMS und FT-LMMS

detektierten Massen sind zusammen mit einigen beispielhaften Zuordnungen und den bestimmten S/N Werten für die Proben #7 und #10 in Tabelle 7.2 aufgelistet.

Nominale Masse [m/z]	Ionen-zusammen-setzung	PAK-Spezies (beispielhaft)	FT-LMMS, Probe #7 [S/N]	A-TOFMS Probe #7 [S/N]	FT-LMMS, Probe #10 [S/N]	A-TOFMS Probe # 10 [S/N]
252	C ₂₀ H ₁₂	Benz[a],[b]-pyrene, Benz[a],[b],[j],[k]-fluoranthene, Perylen	n.d.	n.d.	8	4
276	C ₂₂ H ₁₂	1,2 Benzoperylen Anthanthren, Benzo[ghi]perylen	n.d.	n.d.	41	8
300	C ₂₄ H ₁₂	Coronene	n.d.	n.d.	39	11
326	C ₂₆ H ₁₄	Dibenzo[a,ghi],[b,ghi],[e,ghi]- perylene Peropyren Naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene	n.d.	n.d.	72	25
350	C ₂₈ H ₁₄	Benzo[a]coronene	n.d.	n.d.	64	27
374	C ₃₀ H ₁₄	Dibenzo[a,bc]coronene	n.d.	n.d.	37	16
400	C ₃₂ H ₁₆	Dibenzo[a,g],[a,j]-coronene, Naphtho[2,3-a]coronene, Periflanthene	n.d.	n.d.	17	10
424	C ₃₄ H ₁₆	Benzonaphtocoronene	n.d.	n.d.	9	9
448	C ₃₆ H ₁₆	Benzo[a]ovalene	n.d.	n.d.	5	7
472	C ₃₈ H ₁₆	Dibenzo[a,bc]ovalene	n.d.	n.d.	n.d.	5

Tab. 7.2

Typische Massenzahlen für PAK-Spezies mit chemischen Summenformeln und beobachteten S/N-Verhältnissen für PAK-Spezies in den Rußproben #7 und #10. PAK Massen mit einem S/N Verhältnis kleiner 2 wurden als nicht detektiert (n.d.) aufgefasst. Keine PAK-Signale konnten in den Spektren der Rußprobe #7 detektiert werden. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe #10 ein typisches Muster in den FT-LMMS Messungen. Ungefähr 6% der ATOFMS-Spektren weisen ein vergleichbares PAK-Muster auf.

7.3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 7.3 zeigt ein typisches LMMS Spektrum einer Rußprobe (Probe #10) im Massenbereich 20 – 500 m/z (oben) sowie ein Einzelpartikelspektrum derselben Probe (unten). Die größten Peaks im LMMS Spektrum sind Kaliumisotope (m/z = 39 und 41). Kalium ist in großen Mengen in Partikeln aus Biomassenverbrennung enthalten (vgl. hierzu auch Kap. 4). Zusätzlich wird Kalium aufgrund seines niedrigen Ionisationspotentials durch LDI sehr effektiv ionisiert. Der Peak bei m/z = 113 ist ebenfalls typisch für kaliumhaltige

Partikel aus Verbrennungsprozessen und kann als Clusterion $[\text{K}(\text{KCl})]^+$ identifiziert werden. Im Massenbereich von $m/z = 30$ bis etwa 150 erkennt man zusätzlich das typische Fragmentmuster aliphatischer Verbindungen mit den typischen Ionen $[\text{C}_4\text{H}_{7/9}]^+$ ($m/z = 55$ und 57). Der Massenpeak bei $m/z = 213$ kann zu $[(\text{K}_2\text{SO}_4)\text{K}]^+$ zugeordnet werden. Im Massenbereich $m/z = 252-472$ können mehrere PAK-Spezies detektiert werden ($m/z = 252, 276, 300, 326, 350, 374, 400, 414, 448$ und 472).

Das ATOF-Massenspektrum von re-aerosolisierten Rußpartikeln der Probe #10 in Abbildung 7.3 entspricht einem Summenspektrum von 5 Einzelpartikelspektren, bei denen PAK-Signale detektiert wurden. Wie bei dem FT-LMMS Spektrum zeigt Kalium mit Signalen bei $m/z = 39$ und 41 den größten Massenpeak im Spektrum. Ebenso sind Natrium ($m/z = 23$) und $[\text{K}(\text{KCl})]^+$ ($m/z = 113$) bedeutende Massenpeaks. Im Massenbereich $m/z = 250-500$ ist ein PAK-Muster, vergleichbar dem der FT-LMMS Messung sichtbar. Dies zeigt, dass eine weiche Ionisation von PAK-Spezies, die auf einzelnen Rußpartikeln adsorbiert sind, möglich ist. Somit ist mit ATOFMS unter Verwendung von Einzelpartikel-LDI eine on-line Analytik von partikelgebundenen nicht fragmentierten organischen Verbindungen möglich [41, 160]. Hierzu muss jedoch die verwendete Laserenergiedichte relativ niedrig sein. Wie erwähnt wurde bei den hier beschriebenen Untersuchungen die Leistungsdichte auf $2.5 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ eingestellt. Untersuchungen an Modellpartikeln aus Chrysen mit Energiedichten im Bereich 10^8 bis 10^9 W/cm^2 zeigen einen hohen Grad an Fragmentierung [41]. Obwohl die Interpretation von ATOFMS-Messungen an atmosphärischen Aerosolen schwierig ist, können verschiedene Techniken (z.B. Untersuchung von Fragmentmustern) angewendet werden, um Unterschiede in der organischen Zusammensetzung aufzuzeigen und mögliche Marker für verschiedene Verbindungen zu etablieren (vgl. hierzu auch Kap. 8). Interessanterweise war im Fall der FT-LMMS Messungen, die auch fragmentfreie PAK-Muster zeigten, die Laserenergie im Fokuspunkt sehr viel höher ($2.5 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$). Der Grund für die hierbei erhaltenen fragmentfreien PAK-Spektren liegt höchstwahrscheinlich in der Natur des Desorptionsprozesses begründet. Da die Rußproben auf den Proben Tellern so stark zusammengepresst wurden bis sie eine glatte Oberfläche aufwiesen, kann die Laserenergie in der Probe über Schockwellen und Gitterschwingungen (Phononen) verteilt werden. Somit wird nur ein kleiner Teil der Gesamtenergie in den Desorptionsprozess übertragen, was eine relativ weiche Desorption und Ionisation erlaubt.

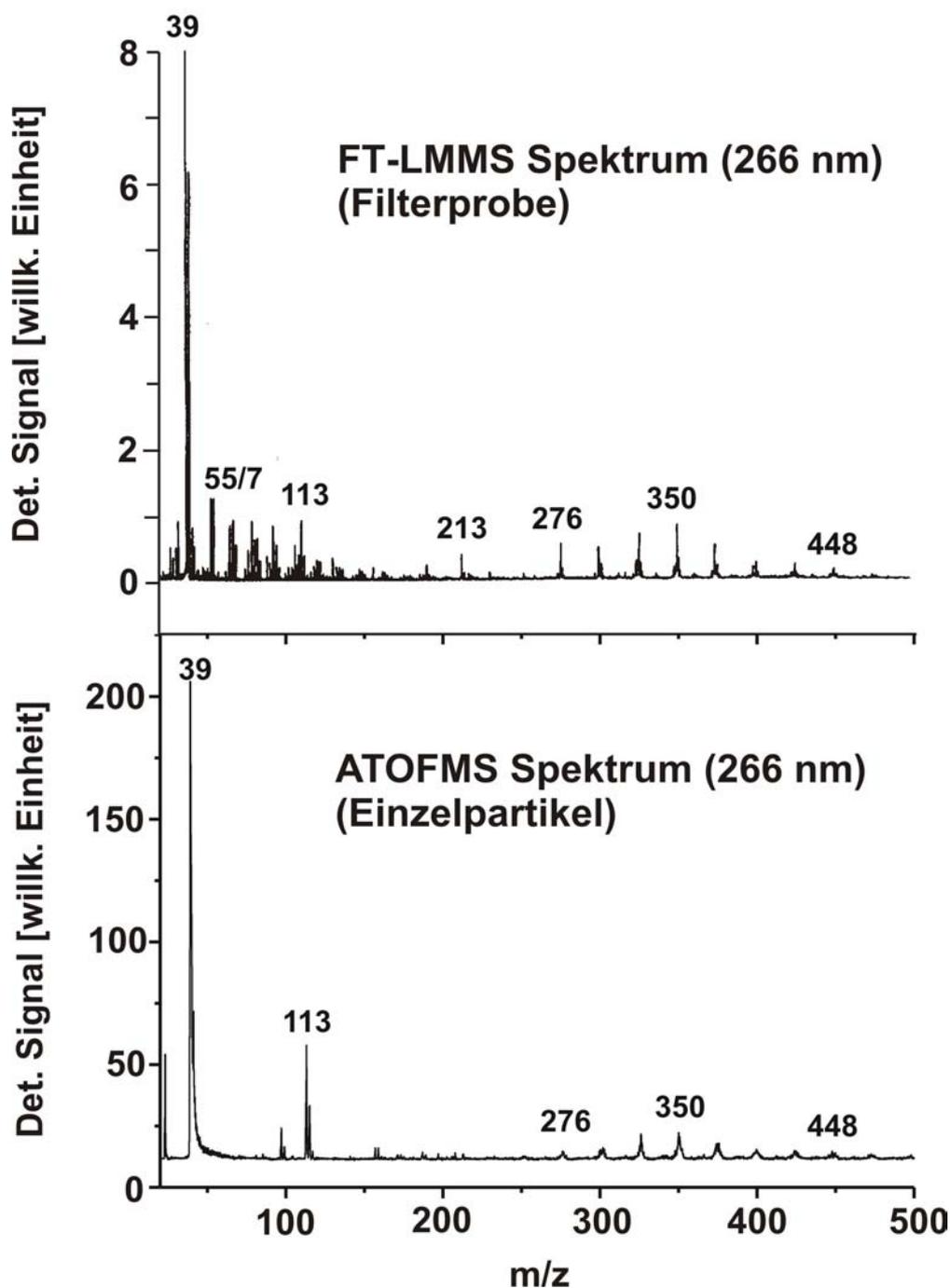


Abb. 7.3 Vergleich eines LMMS Massenspektrum (FT-LMMS, m/z Bereich 20-500) einer Rußprobe aus der Brennkammer (nach [89]) und eines Einzelpartikelmassenspektrums derselben Probe (ATOFMS, Mittelung über 5 Einzelpartikelspektren, Massenbereich 20-500 m/z)

Mit der bei diesen Experimenten verwendeten Energiedichte war es nicht möglich PAK-Signale zu detektieren, wenn die Rußpartikel über Klebeband relativ locker auf dem Probenteller befestigt wurden. In diesem Fall liegen die Rußpartikel eher isoliert vor und

einzelne Partikel werden von dem Laserstrahl ablatiert, was durch die hohe Energiedichte wiederum zu Fragmentierung der gebildeten Ionen führt.

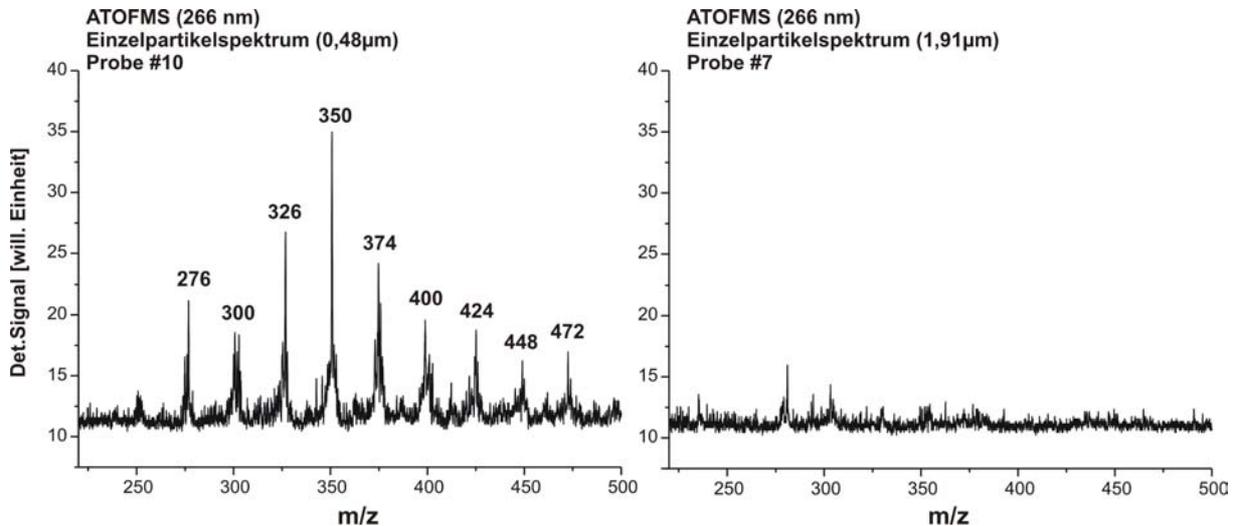


Abb. 7.4 Links: PAK-Muster im ATOFMS-Spektrum eines einzelnen Partikels ($d_a=0.48$ μm) aus Probe #10.
Rechts: ATOFMS-Spektrum eines Einzelpartikels ($d_a=1.9$ μm) aus Probe #7.
Keine PAKs nachweisbar.

Abbildung 7.4 zeigt ATOFMS Massenspektren von Einzelpartikeln in dem für PAKs relevanten Massenbereich. Das linke Spektrum stammt von einem Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von $d_a = 0.48$ μm aus der Probe #10. Das Spektrum wurde zur Verminderung von elektronischem Rauschen gleitend über 0.15 Masseneinheiten geglättet. Das typische PAK-Muster mit den Massenzahlen 252, 276, 300, 326, 352, 374, 400, 424, 448 und 472 ist deutlich sichtbar (vergleichbar zu den FT-LMMS Messungen, vgl. auch Tab. 7.2). Ungefähr 6% der Einzelpartikelspektren der Probe #10 zeigten ein vergleichbares PAK-Muster, wohingegen die restlichen 94% keine entsprechenden Massensignale aufwiesen. Das rechte Spektrum zeigt ein Einzelpartikelmassenspektrum der Probe #7 ($d_a = 1.9$ μm), das auf dieselbe Art wie das Spektrum der Probe #10 aufgenommen und verarbeitet wurde. In diesem Fall sind keinerlei PAK-Signale im Spektrum sichtbar. Im Gegensatz zu Probe #10 konnten in der Probe #7 keine Spektren mit PAK-Signalen erhalten werden.

Dieses Ergebnis korrespondiert zu den Resultaten der FT-LMMS Studie und wird im Folgenden diskutiert.

Rußpartikel, die in der ersten Zone der Brennkammer gebildet werden, zeigten in den FT-LMMS Messungen ein reichhaltiges PAK-Muster. In dieser Zone wird das Brennmaterial hauptsächlich pyrolysiert und es herrschen brennstoffreiche und sauerstoffarme

Verbrennungsbedingungen vor. Konventionelle Messungen zur Gasphasenzusammensetzung zeigen, dass in dieser Zone kein Sauerstoff vorhanden ist [89]. Organische Verbindungen können unter solchen Bedingungen nicht vollständig oxidiert werden und große PAK Moleküle - die im Vergleich zu Rußkernen sehr viel empfindlicher gegenüber oxidativen Prozessen sind - sind somit unter diesen Bedingungen stabil und werden auf vorhandenen Rußkernen adsorbiert.

Im unteren Bereich der dritten Zone sind die Verbrennungsbedingungen völlig unterschiedlich. Das Brennmaterial hat hier schon alle flüchtigen organischen Verbindungen verloren und Pyrolyseprozesse sind zum Erliegen gekommen. Somit müssen eher brennstoffarme und sauerstoffreiche Bedingungen angenommen werden (10%, vgl. Tab. 7.1 – vgl. hierzu auch die Diskussion der verschiedenen Verbrennungsphasen als Modell für Rostfeuerung in Kap. 3, flammende Verbrennung). Unter diesen Bedingungen werden PAKs oxidiert und somit sind keine PAK-Signale in den LMMS-Spektren der Probe #7 nachweisbar. Mit zunehmender Entfernung des Probenahmepunktes vom Brennbett (zunehmender Höhe) kommt es zu Mischeffekten der Abgasströme aus den verschiedenen Luftzonen. Ein Teil des Abgases aus der ersten Luftzone, das PAK-reiche Rußpartikel enthält, strömt unter der Decke der Brennkammer in Richtung Abgaskanal und vermischt sich mit dem Abgas des unteren Bereichs der dritten Luftzone und trägt mit zu den Partikelproben bei, die an dieser Probenahmestelle entnommen wurden bei (Probe #10).

Abbildung 7.5 zeigt Einzelpartikelmassenspektren der Proben #7 und #10 zusammen mit LMMS Spektren derselben Proben. Abbildung 7.5a zeigt ein FT-LMMS Spektrum der Probe #10 im Massenbereich $m/z = 240 - 500$. Das Spektrum zeigt ein typisches PAK-Muster mit den PAKs der Massen 326 und 350 als den dominanten Peaks. PAKs mit geringeren Massen sind weniger stark vorhanden. In Tabelle 7.2 sind die beobachteten PAK-Massen mit den jeweiligen S/N Verhältnissen (als Maß der Peakintensität) aufgelistet. Abbildung 7.5b zeigt entsprechende PAK-Signale von den Einzelpartikelspektren (ATOFMS) der re-aerosolisierten Rußpartikel aus Probe #10 im selben Massenbereich. Das gezeigte Spektrum ist ein Mittelwertspektrum aus 5 Einzelpartikelspektren, die PAK-Signale aufweisen. In beiden Spektren sind recht ähnliche PAK-Muster sichtbar. Für die Einzelpartikelspektren kann jedoch eine leichte Verstärkung der Signale der schwereren PAKs beobachtet werden. Dieser Unterschied kann jedoch experimenteller Natur sein, da das Flugzeitmassenspektrometer eine gleich bleibende Sensitivität über einen großen Massenbereich aufweist, wohingegen das FT-LMMS Instrument für einen bestimmten Massenbereich optimiert ist [166, 167].

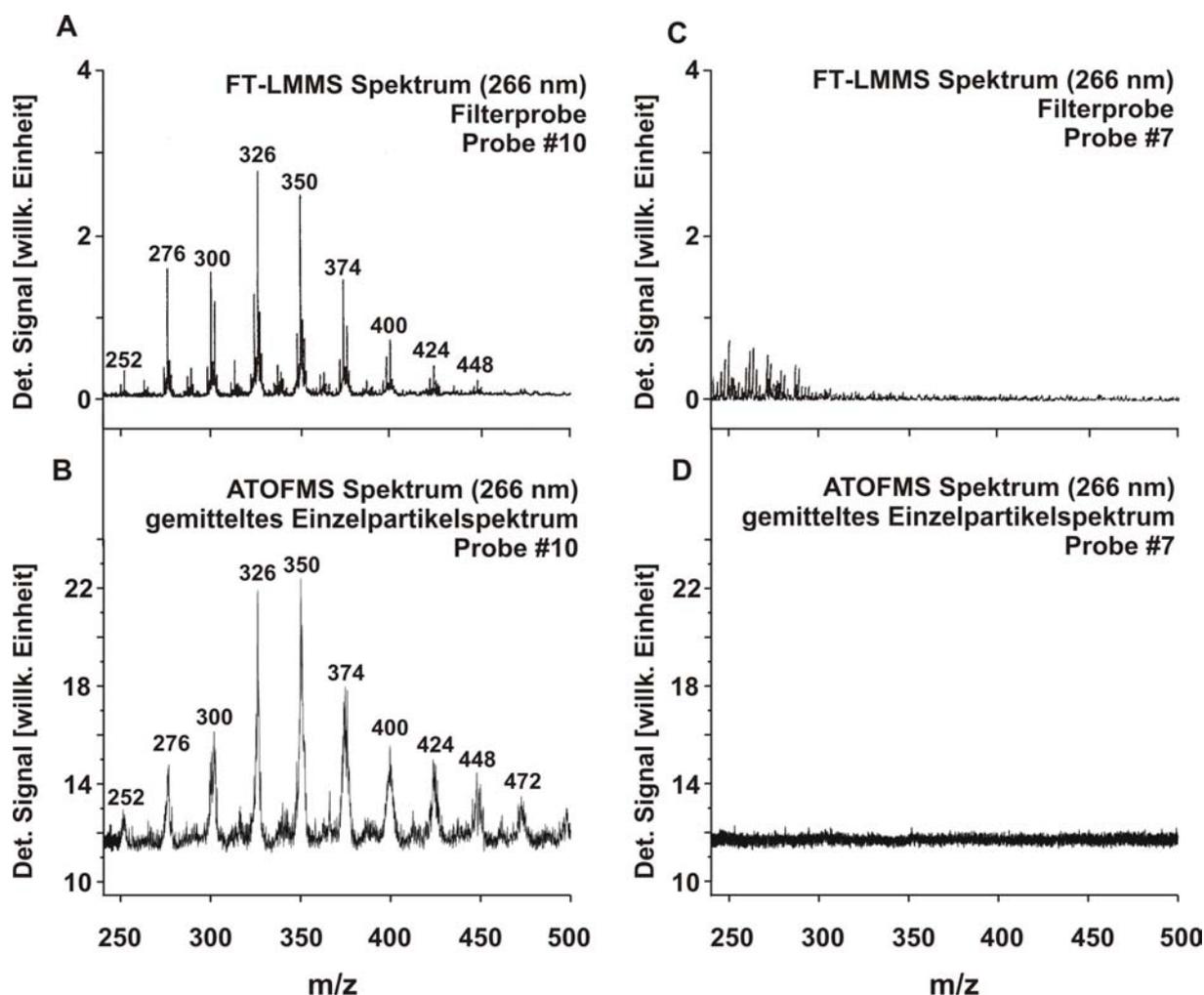


Abb. 7.5 A) PAK-Signale im FT-LMMS Spektrum von Rußpartikeln aus Probe #10 nach [89].
 B) PAK-Signale im Einzelpartikelspektrum von re-aerosolisierten Rußpartikeln aus Probe #10 (gemittelttes Spektrum über 5 Einzelpartikelspektren). Ungefähr 6% der Partikel zeigen PAK-Signale.
 C) LMMS-Spektrum von Rußpartikeln aus Probe #7 nach [89] (direkt über Brennbett in der dritten Luftzone). Keine PAK-Signale nachweisbar.
 D) Einzelpartikelspektrum von Partikeln aus Probe #7 (gemittelt über 5 Einzelpartikelspektren). Für alle Spektren der Probe sind keine PAK-Signale nachweisbar.

Abbildung 7.5c zeigt das FT-LMMS Spektrum der Rußprobe #7. Hier sind keine PAK-Signale detektierbar (vgl. Tab. 7.2). Einige kleine Signale können im Bereich $m/z = 220 - 290$ beobachtet werden. Diese sind jedoch nicht bestimmten PAK-Spezies zuzuordnen. Das

entsprechende Einzelpartikelspektrum (gemittelt über 5 Einzelpartikelspektren) der ATOFMS Messungen ist in Abbildung 7.5d gezeigt. Auch dieses Spektrum zeigt keine PAK-Signale, was für alle Spektren, die von Partikeln der Probe #7 aufgenommen wurden gilt. Dieses Ergebnis zeigt, dass die beiden Rußproben, die mit off-line FT-LMMS unterscheidbar sind auch mit on-line ATOFMS Messungen klar voneinander abgegrenzt werden können.

Obwohl die direkte Bestimmung der Fraktion PAK-haltiger Partikel mit LDI basierter Aerosolmassenspektrometrie schwierig ist, zeigen die ATOFMS-Messungen Übereinstimmung mit den Ergebnissen der FT-LMMS Messungen. Die Vermutung, dass es sich bei der Rußprobe #10 um ein extern gemischtes Aerosol von PAK-reichen und PAK-armen Rußpartikeln handelt, wird von den Ergebnissen der ATOFMS-Messungen gestützt. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass der Anteil der PAK-haltigen Partikel durch die experimentellen Ergebnisse stark unterschätzt wird. Der Hauptgrund dafür liegt höchstwahrscheinlich in den Schwankungen der Laserenergiedichte begründet, die in direkte Wechselwirkung mit den einzelnen Partikeln tritt.

Erstens kann dies durch die relativ großen Energieschwankungen zwischen den einzelnen Laserpulsen begründet werden. Dies gilt insbesondere für einen statistisch getriggerten Nd:YAG Laser bei dem sich kein thermisches Gleichgewicht in den Laserkristallen einstellen kann. Der Ionisationslaser wird bei der ATOFMS-Technik ausschließlich durch das Sizing-System getriggert. Zweitens muss man einen räumlichen Faktor berücksichtigen. Idealerweise wird die Energieverteilung im Fokus des Laserstrahls durch eine Gaußkurve beschrieben. Im Fokuspunkt im Zentrum der Ionenquelle hat der Partikelstrahl eine größere Ausdehnung als der Laserstrahl. Deshalb kann bei einer Leistungsdichte von $2.5 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ die exakte Dichte für ein einzelnes Partikel stark variieren. Im Zentrum des Laserstrahls liegt diese bei ca. $5 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$, in den äußeren Bereichen des Strahls jedoch im Bereich 10^6 W/cm^2 , was gerade oberhalb der Schwelle für Ionenbildung aus Aerosolpartikeln liegt [41]. Untersuchungen zur Einzelpartikelmasenspektrometrie zeigen demgemäß die Abhängigkeit der erhaltenen Massenspektren von der Laserenergie [41, 161]. ATOFMS-Messungen an Bakteriensporen zeigten, dass charakteristische Massenpeaks von Dipicolinsäure (DPA – dipicolinic acid) als einer Hauptkomponente in den Zellwänden nur in einem relativ engen Bereich der verwendeten Laserenergie (4×10^7 bis $2 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$) nachweisbar sind [168]. Unfragmentierte DPA-Moleküle sind nur bei vergleichsweise niedrigeren Leistungsdichten nachweisbar. Bei höheren Laserenergien sind nur noch Fragmente nachweisbar. Bei noch niedrigeren Energien sind keinerlei organische Moleküle mehr nachweisbar. Da bei den hier diskutierten Messungen in keinem Spektrum PAK-Fragmente nachgewiesen werden konnten, ist die Leistungsdichte im Ionisationsfokus

definitiv unter der Schwelle, ab der Fragmentierung dieser Moleküle induziert wird. Dies gilt auch für Partikel, die im Zentrum des Laserstrahls ionisiert wurden. Somit ist kein Verlust an Information über auf den Partikeln adsorbierte PAKs zu erwarten.

Die Schwelle für Ionenbildung aus Aerosolpartikel mit LDI liegt nach Literaturangaben bei etwa 10^6 W/cm^2 [41, 160]. Natrium und Kalium besitzen jedoch im Vergleich zu PAKs ein sehr niedriges Ionisationspotential. Somit existiert eine untere Schwelle unter der keine PAKs mehr nachweisbar sind, Natrium und Kalium aber noch ausreichend starke Massensignale zeigen. Da diese Schwelle noch nicht exakt bekannt ist, kann die genaue Menge an PAK-haltigen Partikeln nicht exakt angegeben werden.

In diesem Zusammenhang sind weitere Arbeiten mit Modellpartikeln, die eine definierte Menge PAKs und/oder Kalium enthalten notwendig, um u.U. eine semiquantitative Beschreibung des Ionisationsprozesses von Rußpartikeln zu ermöglichen sowie den Bereich der optimalen Laserenergiedichte für den Nachweis von PAKs zu bestimmen. So sind verschiedene Einflüsse auf die Sensitivität der Ionisierung, wie beispielsweise das Vorhandensein bestimmter Verbindungen, die als Matrix fungieren können, Gegenstand von Untersuchungen [160, 161, 169].

Eine Möglichkeit stellt die zeitliche Trennung der Desorption und Ionisation dar. (Zwei-Schritt Laserdesorption/Ionisation, vgl. Kap. 2.7). Dieser Ansatz verwendet einen ersten Laserpuls (normalerweise IR-Laserpulse) um adsorbierte Verbindungen von der Partikeloberfläche zu desorbieren und in die Gasphase zu überführen. Die Ionisierung der desorbierten Verbindungen erfolgt in einem zweiten Schritt durch UV-Laserpulse (REMPI [170]) oder SPI [171] mit VUV-Photonen). Dieser isolierte Ionisationsprozess von Molekülen aus der Gasphase ist weniger sensitiv für Matrixeffekte und die beschriebenen Schwankungen in der Leistungsdichte im Ionisationsfokus des LDI-Prozesses. PAKs beispielsweise können sehr sensitiv mit REMPI nachgewiesen werden [30], SPI hingegen ermöglicht zusätzlich den Nachweis aliphatischer organischer Verbindungen [56].

Die hier diskutierten Ergebnisse können einen direkten praktischen Nutzen für on-line monitoring von Verbrennungsabgasen von entweder Modellflammen oder industriellen Anlagen haben. Wenn die Ionisationseffizienz (LDI) und Probenahmebedingungen konstant gehalten werden können, ist das bestimmte Verhältnis von PAK-reichen und PAK-armen Partikeln nur abhängig von den herrschenden Verbrennungsbedingungen. Eine on-line Detektion des Verhältnisses von PAK-reichen und PAK-armen Partikeln stellt u.U. eine Möglichkeit zur direkten Bestimmung der Effizienz eines Verbrennungsprozesses dar. Dies erfordert sicherlich aufgrund der diskutierten Einschränkungen eine relativ große Zahl analysierter Partikel. Wenn Abgaspartikel in der ersten Verbrennungszone gesammelt werden, wo Rußpartikel den größten Teil des vorhandenen Partikelensembles darstellen, ist

jedoch eine Zählrate von 1-5 Hz mit Standard ATOFMS Instrumenten möglich. Somit können innerhalb einiger hundert Sekunden mindestens 1000 Spektren aufgenommen werden, was für eine statistische Behandlung der Daten ausreichen ist.

7.4. Zusammenfassung

Die Einzelpartikelanalytik von Verbrennungspartikeln aus der Holzverbrennung konnte mit den Ergebnissen von etablierten off-line Methoden korreliert werden. Rußpartikel aus der Brennkammer einer Verbrennungsanlage weisen eine unterschiedliche Belegung mit PAKs auf. Diese unterschiedliche Belegung kann mit lokalen Verbrennungsbedingungen am Beprobungsort der Partikel korreliert werden. In den Zonen mit hohem Sauerstoffgehalt (vollständige Verbrennung) zeigen die Partikelproben kaum nachweisbare PAK-Signale, wohingegen Partikel, die aus Zonen, in denen die Verbrennung unter sauerstoffarmen und brennstoffreichen Bedingungen abläuft, ein deutliches PAK-Muster aufweisen. Die Einzelpartikelanalytik mit ATOFMS ermöglicht somit die on-line Charakterisierung solcher Partikelensembles, wobei hier auch Aussagen über den Mischungszustand des Aerosols möglich sind. So stellen sich die Partikel als eine heterogene Mischung aus Partikeln mit deutlicher PAK-Belegung und PAK-freien reinen Rußpartikeln (elementarer Ruß) dar. Diese Technik erlaubt daher auch direkt an Anlagen die Überwachung lokaler Brennbedingungen und ermöglicht damit eine Steuerung solcher Verbrennungsprozesse, wenn der Anteil an PAK-beladenen Partikeln ansteigt (Verschlechterung der Brennbedingungen). Indirekt ist mit dieser Methodik also eine Aussage über den Zustand der Verbrennung möglich, da über den Gehalt an PAK-reichen Partikeln und damit den Anteil organischer Verbindungen auf die Güte der Verbrennung zurückgeschlossen werden kann.

ATOFMS stellt somit eine geeignete Methode dar um Einzelpartikel chemisch zu analysieren. Durch die Einstellung der Laserparameter ist die Analytik von Organika prinzipiell möglich. Zwar können durch LDI keine Molekülionen aliphatischer Verbindungen in den Massenspektren erhalten werden, jedoch kann über die erhaltenen Peakmuster eine Unterscheidung zwischen anorganischem Material, elementarem Kohlenstoff und Fragmenten organischer Verbindungen getroffen werden. Die Charakterisierung von Rußproben bezüglich elementaren und organischen Kohlenstoffs mittels ATOFMS ist Thema des nächsten Kapitels.

8. Untersuchungen zur Bestimmung von elementarem und organischem Kohlenstoff in Standardrußproben

8.1. Einleitung

Kohlenstoffhaltige Partikel stellen einen großen Anteil der Aerosolpartikel in der Umwelt und in Arbeitsplatz-Mikroklimen dar. Solche zumeist Rußpartikel stammen aus den verschiedensten Quellen wie beispielsweise Biomasseverbrennung, Verbrennung von fossilen Brennstoffen, Zigarettenrauch, Autoabgasen und vielen weiteren anthropogenen und natürlichen Verbrennungsprozessen. Solche Aerosole sind als Träger karzinogener Verbindungen bekannt oder aber eine karzinogene Wirkung wird vermutet (z.B. Zigarettenrauch und Dieselaabgas). Epidemiologische Studien zur gesundheitlichen Wirkung von Partikeln [8, 13, 59] motivieren die chemische Analytik solcher Aerosole. Unklar ist jedoch weitgehend ob und inwieweit die chemische Zusammensetzung von Umweltpartikeln mit akuten Effekten auf die menschliche Gesundheit korreliert. Da die Zusammensetzung von Umweltaerosolen ebenso wie die von Partikeln aus Verbrennungsprozessen sehr komplex ist, stellt deren chemische Analytik eine große Herausforderung dar. Gerade im Hinblick auf die Zusammensetzung der organischen Phase sind hierbei noch viele Fragen offen. So ist die genaue organisch chemische Zusammensetzung des größten Anteils des Umweltaerosols noch unbekannt [172]. Aufgrund der hohen Komplexität des Umweltaerosols muss für Korrelationsstudien in der Epidemiologie und Toxikologie eine bestimmte und relativ einfache Maßzahl gewählt werden [173]. Eine Möglichkeit zur groben chemischen Charakterisierung von Aerosolen ist die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes (total carbon - TC) und dessen weitere Einteilung in elementaren Kohlenstoff (elemental carbon – EC) und organischen Kohlenstoff (organic carbon – OC). EC stellt einen guten Indikator für primäre anthropogene Luftschadstoffe dar, da er hauptsächlich aus Verbrennungsprozessen stammt und die chemische Transformation von elementarem Kohlenstoff durch sekundäre chemische Prozesse in der Atmosphäre sehr gering ist [174]. Organischer Kohlenstoff hingegen stammt nur zum Teil aus primären Emissionsquellen und kann in der Atmosphäre durch sekundäre chemische Reaktionen aus vorhandenen organischen Luftschadstoffen gebildet werden [175]. In einer stark verschmutzten Atmosphäre kann der Anteil kohlenstoffhaltiger Spezies zwischen 20 und 50 % der Feinpartikelmasse ausmachen [176, 177]. In neueren Studien konnten durch die Charakterisierung des EC/OC-Gehaltes und damit korrelierte Gesundheitseffekte erstmals die Einflüsse der organischen Komponenten von Aerosolen untersucht werden [178, 179]. EC/OC-Verhältnisse stellen somit ein mögliches Maß dar, mit dem Gesundheitseffekte abgeschätzt werden können.

Da das Umweltaerosol jedoch ein hochkomplexes Gemisch verschiedener chemischer Verbindungen darstellt, sind Laborexperimente zur Untersuchung der Gesundheitswirkungen bestimmter Testpartikel eine notwendige Voraussetzung für eine Abschätzung des Gefährdungspotentials. Hierbei können dann mögliche Quereinflüsse anderer Schadstoffklassen ausgeschlossen werden. Im Labor mit Standardmethoden hergestellte kohlenstoffhaltige Partikel werden daher für Inhalationsstudien eingesetzt (z.B. am Institut für Inhalationsbiologie – GSF Forschungszentrum). Voraussetzung für ein besseres Verständnis der durch diese Partikel hervorgerufenen Effekte ist jedoch eine chemische Analytik der Partikel, beispielsweise des EC/OC-Verhältnisses.

Es gibt zahlreiche Methoden zur Bestimmung von OC und EC in Aerosolproben [180-183], wobei sich einige Standardverfahren herauskristallisiert haben (vgl. Kap. 8.2). Die genaue Definition von EC und OC hängt dabei aber auch vom verwendeten Verfahren zur Bestimmung ab, wodurch Messergebnisse je nach angewandter Methode durchaus beträchtlich variieren können (vgl. hierzu Kap. 8.2 und 8.3). In jüngster Zeit rücken verstärkt on-line Methoden ins Blickfeld, da diese eine bessere Zeitauflösung und Minimierung der Probenveränderung durch Lagerung und Transport mit sich bringen. Beispielsweise wurden Aerosole on-line mit photoakustischen Instrumenten, TEOM, Aethalometern, Nephelometern und Extinktionsmethoden untersucht [184, 185]. In diesem Kapitel wird die ATOFMS-Technik hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf die Bestimmung solcher EC/OC-Werte untersucht.

8.2. Methodisches

Die Bestimmung von EC/OC-Verhältnissen wird weltweit hauptsächlich mit zwei Standardverfahren durchgeführt. Dies ist zum Einen die sogenannte Methode 5040 des National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) [186], eine thermo-optische Methode. Hierbei wird die Spezifizierung von OC und EC durch die Kontrolle der Temperatur und der Atmosphäre sowie durch eine zusätzliche optische Methode, die für pyrolytisch generiertes EC über Bestimmung der Filtertransmission korrigiert, durchgeführt. Die Analyse erfolgt in 2 Schritten: Zuerst werden organischer Kohlenstoff und Carbonate (wenn vorhanden) auf einem Filter in einer reinen Heliumatmosphäre verflüchtigt. Hierzu wird die Probe in einen Ofen eingebracht dessen Temperatur schrittweise auf ein Maximum von 860°C erhöht wird. In die Gasphase übergehender Kohlenstoff wird katalytisch an MnO_2 zu CO_2 oxidiert, dieses an einem Nickelkatalysator zu Methan reduziert welches anschließend mit einem Flammenionisationsdetektors (flame ionization detector – FID) quantifiziert wird. In der zweiten Phase werden eine Pyrolysekorrektur und die EC-Analytik durchgeführt. Die Ofentemperatur wird reduziert und eine Sauerstoff (2%) - Helium Mischung in den Ofen eingelassen. Sobald O_2 in den Ofen gelangt wird in der ersten Phase pyrolytisch generierter

EC oxidiert. Dieser zusätzliche EC erniedrigt die Transmission des Filters für eingestrahktes Licht. Durch die Oxidation dieses aus OC durch die Pyrolyse der ersten Aufheizphase entstandenen EC steigt die Transmission des Filters wieder an. Der Zeitpunkt an dem die Filtertransmission wieder ihren Ausgangspunkt (wie zu Beginn der ersten Phase vorhanden) erreicht, wird als Übergang von OC zu EC gewertet. Kohlenstoff der vor diesem Übergang detektiert wird, wird als OC gezählt, Kohlenstoff der nach diesem Übergang volatilisiert und im FID detektiert wird, stellt den EC-Gehalt der Probe dar. Üblicherweise wird ein 1.5 cm² großes rechteckiges Stück des Filters auf dem die Probe vorher abgeschieden wurde analysiert und OC und EC-Werte als µg C pro cm² angegeben. Da bei der NIOSH-Methode auf die Filterfläche bezogen wird, können keine absoluten Angaben zum Kohlenstoffgehalt der Probe gemacht werden. Eine Korrektur für Carbonate kann durch Behandlung der Probe mit HCl-Dampf erfolgen. Die Reduktion des OC-Anteiles bei darauf folgender OC/EC-Bestimmung kann dann auf Carbonate zurückgeführt werden. Details zu dem Analysenverfahren können in der Literatur gefunden werden [187, 188].

In Europa wird standardmäßig eine alternative Methode zur Bestimmung von EC/OC-Werten verwendet [189]. Hierbei wird ebenfalls durch die Wahl eines bestimmten Temperaturprogramms unter verschiedenen Atmosphären zwischen OC und EC unterschieden. Als Inertgas dient hier jedoch Stickstoff, die Verbrennung des elementaren Kohlenstoffanteils erfolgt dann in reiner Sauerstoffatmosphäre. Die Bestimmung des volatilisierten Kohlenstoffs erfolgt durch Oxidation an CuO zu CO₂ und coulometrische Titration. CO₂ wird dazu in eine Elektrolytlösung (beispielsweise BaOH-Lösung) eingeleitet und der Anstieg des pH-Wertes rücktitriert. Üblicherweise werden alle Proben vor Analyse säurebehandelt um Carbonate, die bei der Titration stören würden abzutrennen. Im Gegensatz zum NIOSH-Verfahren werden bei der coulometrischen Bestimmung jedoch verschiedene Temperaturprogramme verwendet [173]. Tabelle 8.1 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit besprochenen Verfahren.

Klar ersichtlich ist, dass die Definition von EC und OC auch mit diesen standardisierten Methoden von der gewählten Methode abhängt, da die Ergebnisse von den jeweiligen Versuchsparemtern abhängen. Damit erklären sich auch gewisse Unterschiede zwischen den Ergebnissen von Analysen, die mit den verschiedenen Methoden an den gleichen Proben durchgeführt werden [173, 190].

Labor	OC-Bestimmung	EC-Bestimmung	C-Nachweis
IGF	In Stickstoff: 500°C, 8 min	In Sauerstoff: 500°C, 0.5 min; 800°C, 4.5 min	Coulometrische Titration
SUVA	In Stickstoff: 500°C, 8 min	In Sauerstoff: 650°C, 8 min	Coulometrische Titration
NIOSH	In Helium: 250°C, 1 min; 500°C, 1 min; 650°C, 1 min; 850°C, 1 min Abkühlen auf 650°C, Umschaltung auf Sauerstoffmodus	In Sauerstoff-Helium- Mix: 650°C, 30 s; 75°C, 30 s; 850°C, 1 min; 940°C, 2 min	FID

Tab. 8.1:

Temperaturprogramme und Nachweismethoden der betrachteten Standardverfahren für EC/OC-Bestimmung.

Zusätzlich ist eine solche Analytik recht zeit- und kostenintensiv. Im Rahmen dieser Arbeit sollte deshalb untersucht werden, inwieweit sich die ATOFMS-Technik zur Bestimmung solcher EC/OC-Werte eignet und ob sich die erhaltenen Ergebnisse mit denen der standardisierten Verfahren decken. Dazu wurden 11 verschiedene Standardruße untersucht, die in Inhalationsstudien als Testpartikel verwendet werden. Tabelle 8.2 gibt einen Überblick über die verwendeten Proben. Bei den Diffusionsflammenrußen handelt es sich um im Haus hergestellte Rußpartikel (CAST – carbonaceous aerosol standard, Matter-Engineering, Wohlen, Schweiz). Die Rußpartikel werden hier in einer Diffusionsflamme erzeugt, je nach Entnahmeort (measuring point – MP), d.h. Höhe der Probenahmestelle in der Flamme, weisen die Partikel unterschiedliche Primärpartikelgrößen auf.

Zusätzlich kann durch die Sauerstoffzufuhr der OC-Gehalt der Partikel beeinflusst werden (unvollständige Verbrennung). Der Funkengeneratorruß (Probe F12 – GFG-1000, Palas GmbH, Karlsruhe, Deutschland) wird durch eine elektrische Entladung zwischen 2 Kohlenstoffelektroden hergestellt [191]. Bei den Proben F8 und F10 handelt es sich um handelsübliche Printex-Materialien (Degusa AG, Frankfurt, Deutschland). Die Proben F6, F9 und F11 wurden als repräsentative Proben für Umweltaerosole bzw. Emissionsaerosole verwendet. Der Dieselruß (F6) wurde direkt aus dem Abgasstrom eines Dieselmotors entnommen. F9 ist ein vom amerikanischen National Institute for Standards (NIST) zertifizierter Staub (urban dust SRM1649a). F11 ist Staub, der in einem Straßentunnel gesammelt wurde und somit ein sehr stark von Fahrzeugemissionen beeinflusstes

Umweltaerosol widerspiegelt. Alle Proben wurden bis zur Analyse luftdicht in verschmolzenen Glasviolen aufbewahrt.

Probenbezeichnung	Art der Probe
F1	Diffusionsflammenruß CAST, MP 1, high OC, Primärpartikelgröße 180-200 nm
F2	Diffusionsflammenruß CAST, MP 1, low OC Primärpartikelgröße 180-200 nm
F3	Diffusionsflammenruß CAST, MP 4, high OC, Primärpartikelgröße 60-90 nm
F4	Diffusionsflammenruß CAST, MP 4, low OC Primärpartikelgröße 60-90 nm
F5	Diffusionsflammenruß CAST, MP 5, keine OC-Einstellung möglich, Primärpartikelgröße 30-60 nm
F6	Dieselabgas (PKW)
F8	Printex 90, Primärpartikelgröße 14 nm
F9	NIST urban dust, SRM1649a
F10	Printex G, Primärpartikelgröße 51 nm
F11	Tunnelstaub
F12	Funkengeneratorruß (GFG-1000)

Tab. 8.2

Mit ATOFMS und Standardverfahren untersuchte Russproben.

Zur Analytik mit ATOFMS wurden die Proben in ein Probengefäß verbracht, das mit dem Einlass des ATOFMS verbunden war. Der nötige Druckausgleich erfolgte durch einen Partikelfilter. Die Proben wurden dann durch gleichmäßiges Schütteln aerosolisiert und die Partikel im Aerosolmassenspektrometer (Modell 3800, TSI Inc., St. Paul, MN, USA) analysiert. Der Desorptions/Ionisationslaser wurde für die Versuche auf einen Spot mit einem Durchmesser von 400 µm fokussiert, die Laserenergie betrug 0.2 mJ. Somit errechnet sich die Leistungsdichte im Ionisationsfokus zu 2.0×10^7 W/cm² und ist damit mit den bei den in

Kapitel 7 beschriebenen Versuchen herrschenden Bedingungen vergleichbar. Jeweils 1000 Spektren wurden mit dem ATOFMS aufgenommen und für die weitere Auswertung gemittelt.

8.3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 8.1 zeigt ein Massenspektrum von kohlenstoffhaltigen Partikeln aus einer Rußprobe. Deutlich erkennbar sind die typischen Kohlenstoffclusterpeaks mit einem Massenabstand von $m/z = 12$ (elementarer Kohlenstoff). Man erkennt eine regelmäßige Abfolge von Peaks mit $m/z = n \cdot 12$. Im höheren Massenbereich erkennt man zusätzlich ein Überlagerung dieser Progression mit kleinen Massensignalen die zwischen diese Clusterionen fallen. Diese können Fragmenten organischer Verbindungen zugeschrieben werden (organischer Kohlenstoff). Für die Abschätzung des elementaren Kohlenstoffanteils wurden alle Peaks mit C_n^+ , C_nH^+ , $C_nH_2^+$ und $C_nH_3^+$ einer Kenngröße für EC zugeordnet. Diese Einbeziehung der Peaks auf den nächsthöheren Massen beruht zum Einen auf den Isotopenpeaks aufgrund des ^{13}C -Gehaltes wie auch einem gewissen Anteil hydrierten Kohlenstoffs, der in ATOFMS-Spektren von Proben aus reinem Kohlenstoff (carbon black) und carbonisiertem Ruß beobachtet werden kann [192, 193].

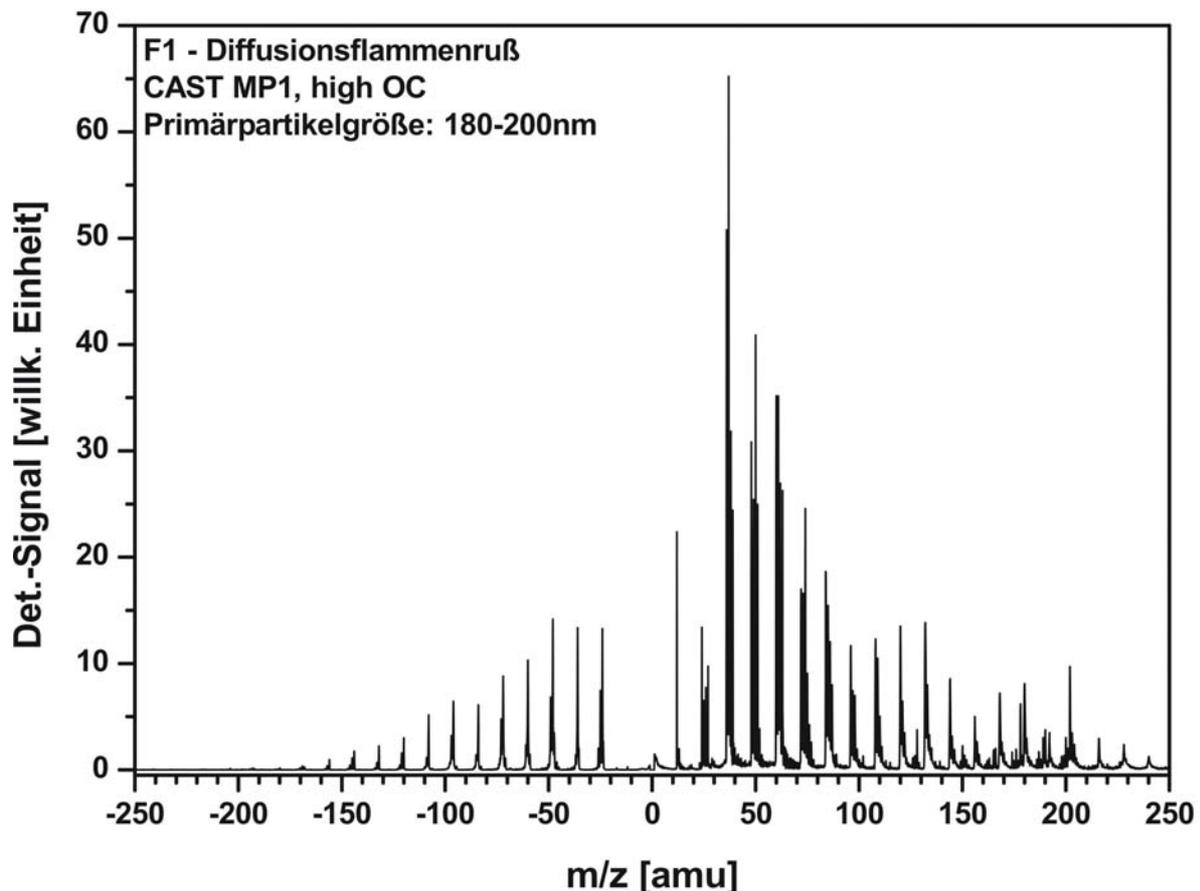


Abb. 8.1 Positives und negatives ATOFMS-Spektrum von Diffusionsflammenruß. Gemittelttes Spektrum über 1000 Einzelspektren.

Da aufgrund des Herstellungsprozesses der reinen Kohlenstoffpartikel (Proben F1 bis F5) davon ausgegangen werden kann, dass keine Peaks anorganischer Verbindungen vorhanden sind, können alle Signale zwischen diesen EC-Peaks organischem Kohlenstoff zugerechnet werden. Abbildung 8.2 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Somit können mögliche Interferenzen von anorganischem Material auf Massen, die hier OC zugerechnet werden ausgeschlossen werden. Für die Bestimmung der Verhältnisse dieser EC- und OC-Peaks wurden die Peakflächen nach einer Untergrundkorrektur integriert und die der jeweiligen Spezies zugeordneten Peakflächen aufaddiert. Die zentrale Frage dieses Kapitels ist nun, ob diese Peakflächenverhältnisse mit konventionell bestimmten EC/OC-Werten korreliert werden können und ob die ATOFMS-Technik einen on-line Zugang zu einer solchen Charakterisierung von Aerosolproben ermöglicht.

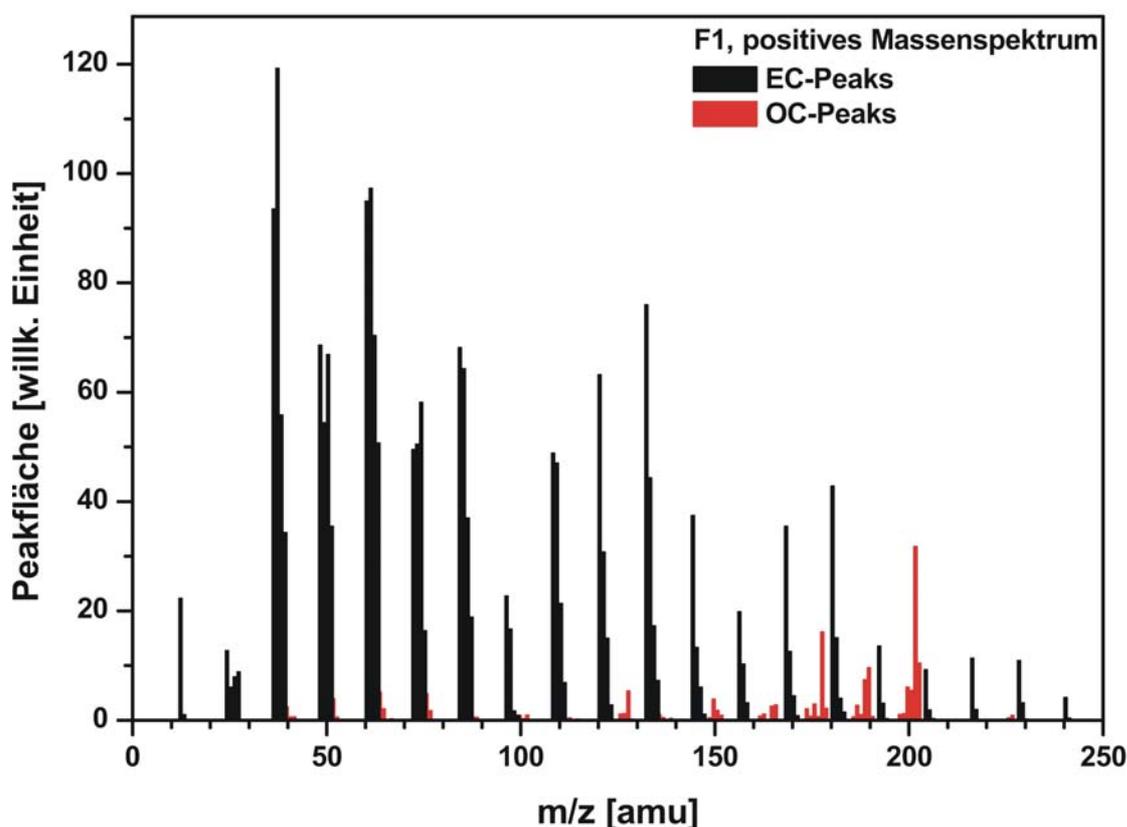


Abb. 8.2 Unterteilung der Massenspeaks in elemental carbon (EC) und organic carbon (OC).

Abbildung 8.3 zeigt die Mittelwertspektren aller fünf Diffusionsflammenruße. Auffallend ist die Zunahme der Peaks zwischen den Kohlenstoffclusterpeaks vor allem im positiven Massenspektrum im Bereich oberhalb 100 m/z in den Proben mit high OC Einstellung. Besonders augenscheinlich ist dies bei der Probe F5, die aufgrund des Herstellungsprozesses einen recht hohen Anteil organischen Kohlenstoffs aufweist. Hier können vor allem im höheren Massenbereich die Signale typischen PAK-Massen zugeordnet

werden ($m/z = 178$, $m/z = 192$, $m/z = 202$). Bei den Proben F1 und F3 beschränkt sich hingegen der organische Anteil auf kleinere Peaks zwischen den C-Clustern, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Es handelt sich hierbei wohl um fragmentierte Spezies. Deutlich zu unterscheiden sind dagegen die Proben F2 und F4, bei denen mit einem niedrigen OC-Gehalt zu rechnen ist. Entsprechend sind hier nur die typischen C-Cluster in den Spektren sichtbar.

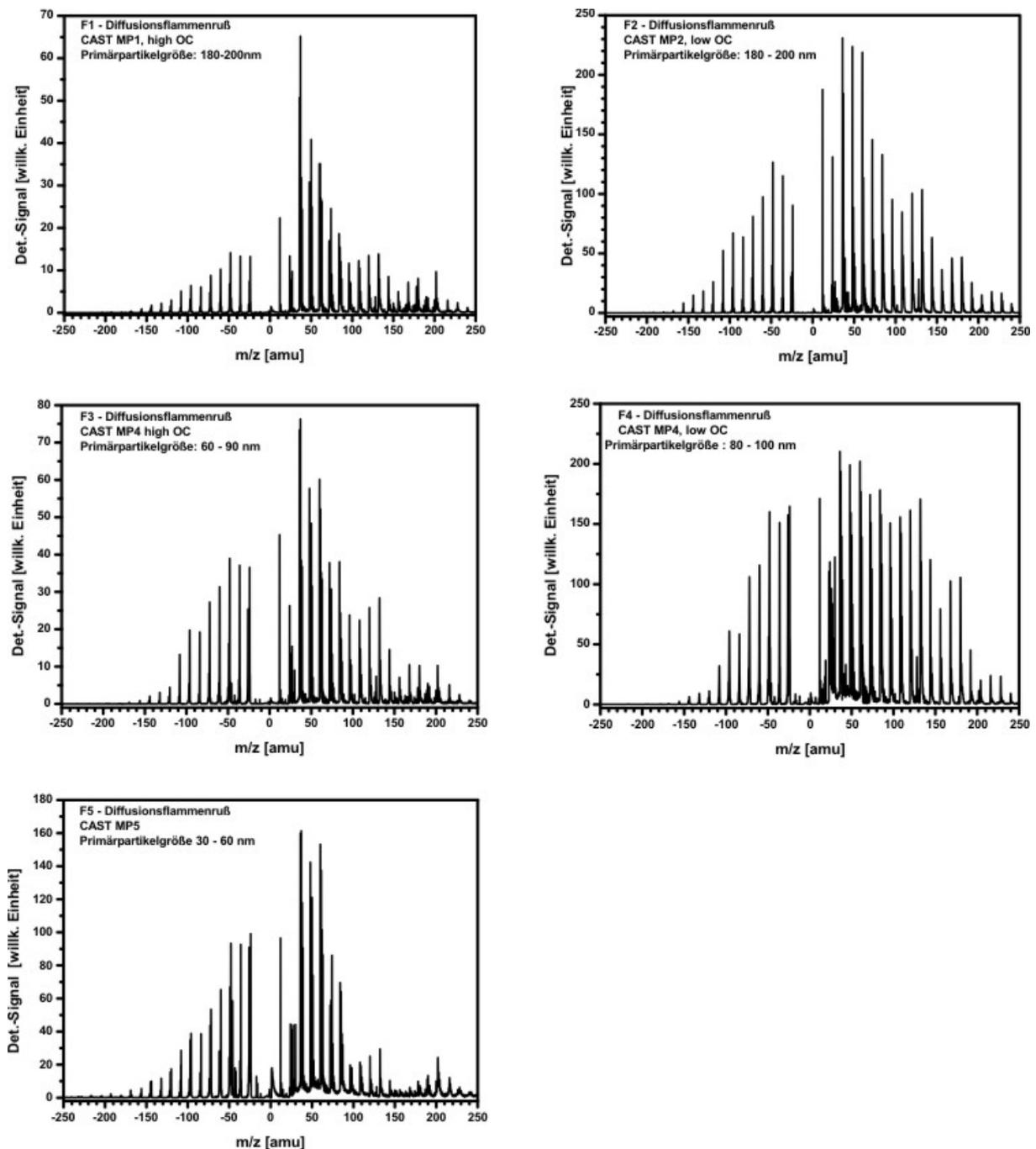


Abb. 8.3 ATOFMS-Spektren der Diffusionsflammenruße. Mittelwertspektren über jeweils 1000 Einzelspektren.

Betrachtet man die negativen Massenspektren, so fällt auf, dass hier vorherrschend Kohlenstoffcluster vorhanden sind. Dies ist unabhängig vom Herstellungsprozess für alle untersuchten Proben der Fall. Einzig bei den Proben F3 und F5 kann ein kleiner Peak bei $m/z = -42$ detektiert werden, der $[\text{CNO}]^-$ zugeordnet werden kann. Auch wenn $[\text{CNO}]^-$ kein eindeutiger Marker für OC ist, sondern als Peak anorganischen Ursprungs aufgefasst werden kann, ist hier eine eindeutige Entscheidung schwierig. Generell fällt auf, dass im negativen Massenspektrum generell keine OC-Peaks zu sehen sind. Dies ist ein bekannter Zusammenhang bei der Aerosol time-of-flight Massenspektrometrie.

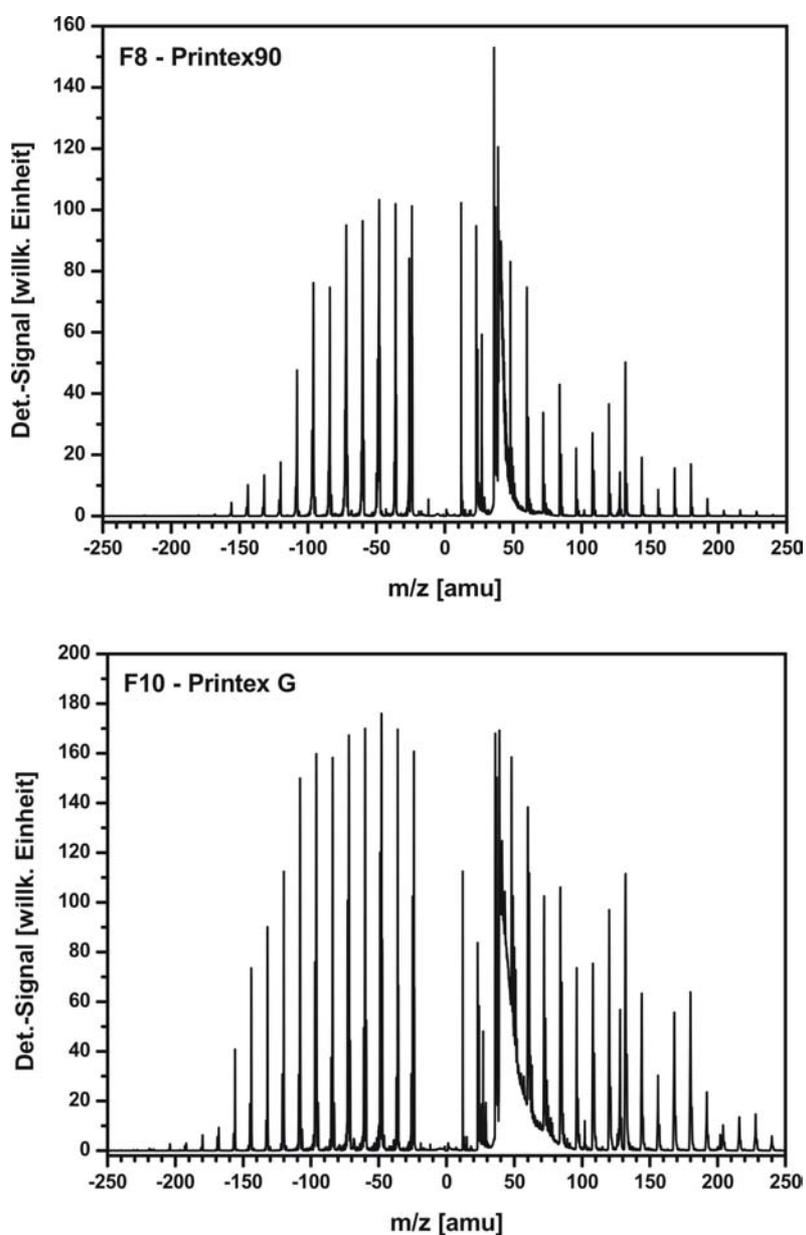


Abb. 8.4 ATOFMS-Spektren der Printex-Standardrußproben. Mittelwertspektren über jeweils 1000 Einzelspektren.

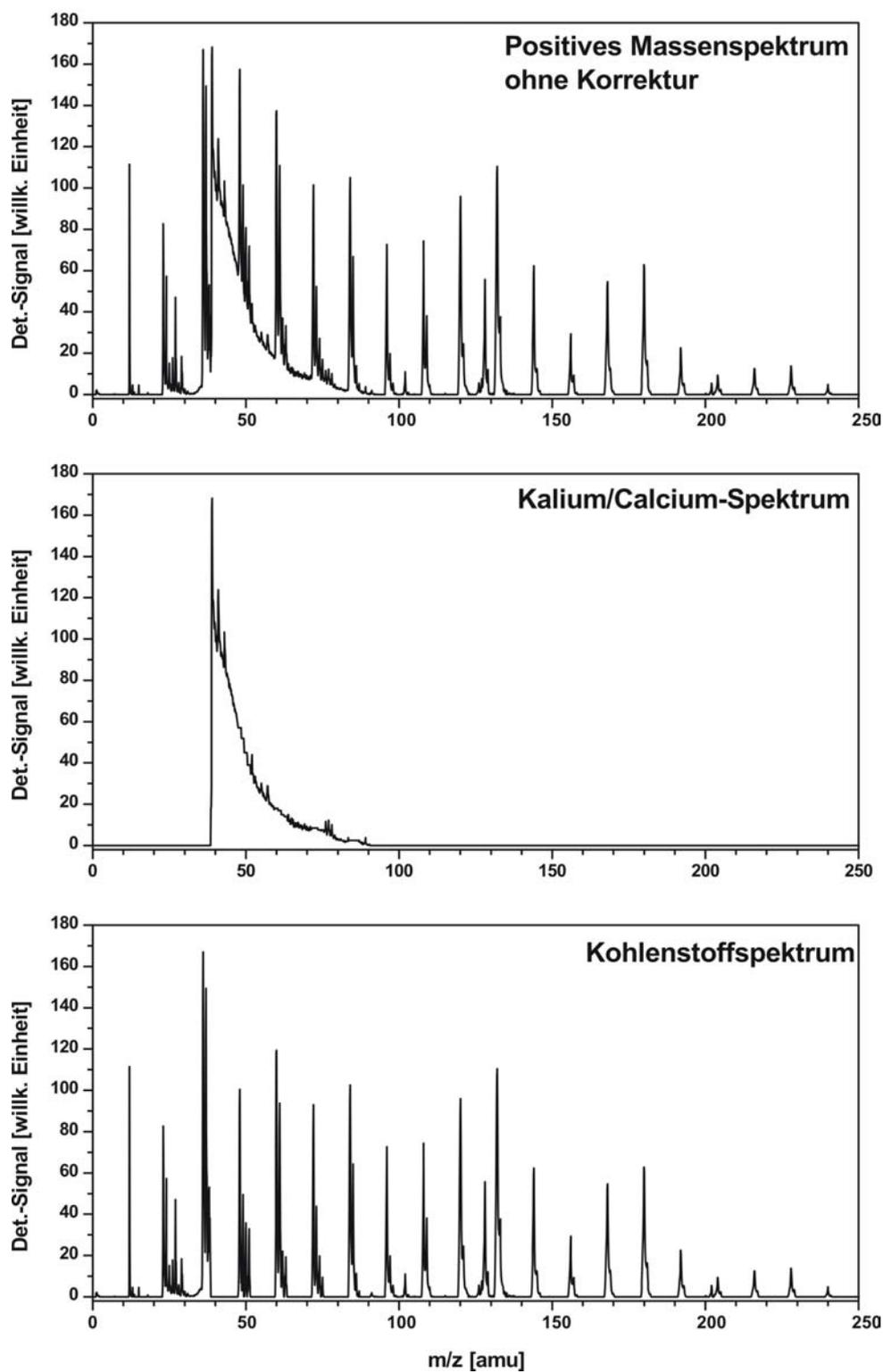


Abb. 8.5 Korrektur für dominante Kalium/Calcium-Peaks in den Spektren der Printexmaterialien. Schon geringe Verunreinigungen mit Metallspezies haben einen großen Einfluss auf die Spektren. Der massive Kaliumpeak wurde mit interpoliertem Untergrund vom Massenspektrum abgezogen.

Organische Spezies werden im negativen Massenspektrum nicht detektiert, bzw. zeigen sich nur als Kohlenstoffcluster. Das negative MS wird daher üblicherweise von typischen Anorganika wie Nitraten, Phosphaten und Sulfaten sowie Kohlenstoffclustern beherrscht, die sowohl organischen wie elementaren Ursprungs sein können [41]. Entsprechend ist eine EC/OC-Unterscheidung mit dem negativen Massenspektrum nicht möglich.

Bei den Printexmaterialien und dem Funkengeneratorruß deuten die ATOFMS-Spektren auf einen gewissen Anteil an Natrium und Kalium hin. Hier wurde für die EC/OC-Bestimmung eine Korrektur dermaßen vorgenommen, dass die sehr starken Na^+ - und K^+ -Signale vom Spektrum abgezogen wurden (vgl. Abb. 8.4 und 8.5). Hierzu wurde der massive Kaliumpeak im Bereich der überlagerten Kohlenstoffpeaks interpoliert und das so erhaltene Spektrum vom Mittelwertspektrum der Gesamtprobe abgezogen. Hierbei ist zu beachten, dass schon sehr geringe Verunreinigungen mit Alkalimetallen eine starke Verzerrung des Spektrums hervorrufen können.

Aufgrund ihrer geringen Gitterenergie und Ionisationspotentiale (Na: IP = 5 eV, K: IP = 4.3 eV im Vergleich zu C: IP = 11.96 eV und C_2 : IP = 12 eV [194]) ist die ATOFMS-Technik metallischen Spezies gegenüber sehr viel sensitiver [160]. Daher werden die Werte für den Gesamtkohlenstoffgehalt im Beisein von Natrium und Kalium stark unterschätzt, wenn über Peakflächen auf die Mengen einer Substanz in den Partikeln zurückgeschlossen wird.

Für die Rußproben, die als repräsentative Materialien für kohlenstoffhaltige Umweltaerosole verwendet wurden (F6, F9, F11 – Abb. 8.6) müssen noch weitergehende Korrekturen vorgenommen werden. Da in diesen Spektren ein relativ hoher Anteil anorganischen Materials vorhanden ist, wurden zur Bestimmung von EC/OC-Werten bekannte, häufig in Umweltaerosolen vorkommende, Peaks anorganischer Verbindungen von den Spektren abgezogen, bevor die oben beschriebene Aufteilung in OC und EC durchgeführt wurde. Die Zuordnung solcher Massensignale, die standardmäßig von den Mittelwertspektren abgezogen wurden, ist in Tabelle 8.3 angegeben.

m/z	Summenformel	Verbindung
-97	HSO_4^-	Hydrosulfat
-96	$\text{SO}_4^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-$	Sulfat/Dihydrogenphosphat
-95	HPO_4^-	Hydrogenphosphat
-94	PO_4^-	Phosphat
-81	HSO_3^-	Hydrogensulfit

m/z	Summenformel	Verbindung
-80	SO ₃ ⁻	Sulfit
-79	HPO ₃ ⁻	Hydrogenphosphit
-78	PO ₃ ⁻	Phosphit
-62	NO ₃ ⁻	Nitrat
-46	NO ₂ ⁻	Nitrit
-42	CNO ⁻	Cyanat
-26	CN ⁻	Cyanid
7	Li ⁺	Lithium
23	Na ⁺	Natrium
24	Mg ⁺	Magnesium
27	Al ⁺	Aluminium
39/41	K ⁺	Kalium
40	Ca ⁺	Calcium
43	AlO ⁺	Aluminiumoxid
56	Fe ⁺	Eisen
64/66/68	Zn ⁺	Zink
206/207/208/209	Pb ⁺	Blei

Tab. 8.3

Typische Peaks in ATOFMS-Massenspektren von Umweltaerosolproben, die anorganischen Verbindungen zugeordnet werden können. Peakflächen wurden vor EC/OC-Bestimmung von der Gesamtsumme der integrierten Peakflächen abgezogen.

Aus allen Spektren zusammengenommen werden einige interessante Eigenschaften ersichtlich. Wie schon angesprochen sind im negativen Massenspektrum hauptsächlich anorganische Spezies wie Sulfate, Phosphate und Nitrate sichtbar sowie Kohlenstoffcluster, die sowohl von elementarem wie auch organischem Kohlenstoff herrühren. Desweiteren beeinflussen schon geringe Spuren von Alkalimetallen (Natrium und Kalium) die positiven Massenspektren sehr stark. Betrachtet man nun die Spektren der Proben F6, F9 und F11, die als Repräsentanten für kohlenstoffhaltige Umweltaerosole dienen, so fällt auf, dass nur

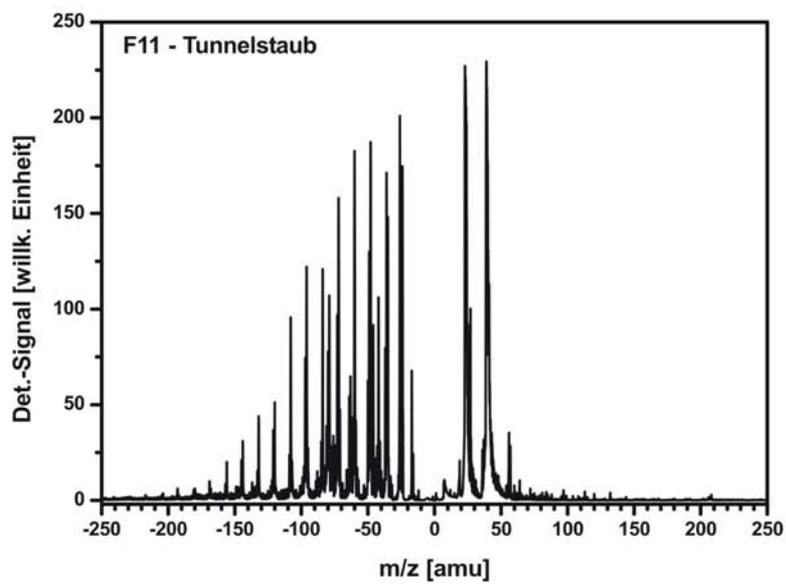
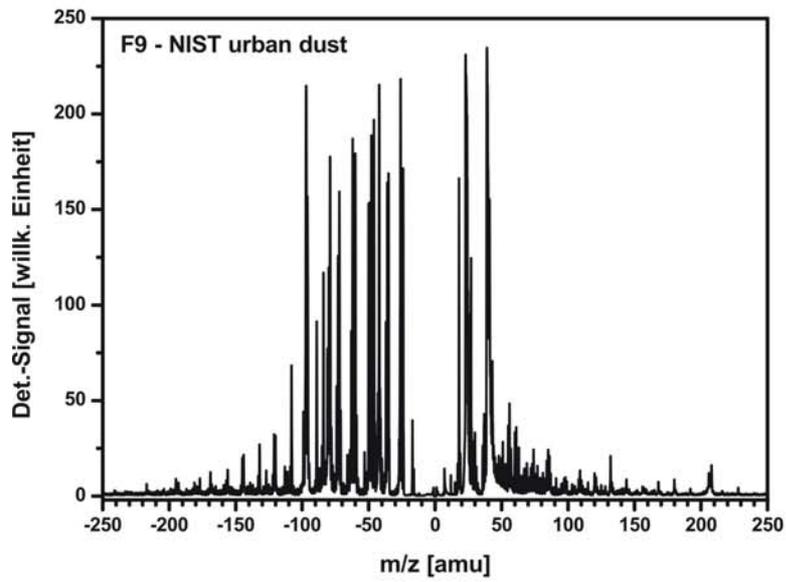
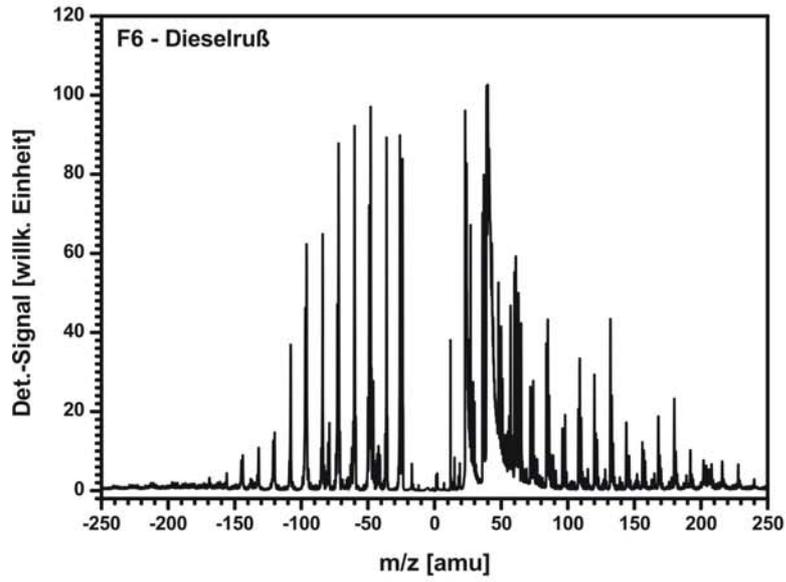


Abb. 8.6 (vorige Seite)

ATOFMS-Spektren des Dieselrußes, des NIST urban dusts und des Tunnelstaubes, die als Referenzproben für kohlenstoffhaltiges Umweltaerosol dienen.

im Dieselruß das positive Massenspektrum eine ausgeprägte Signatur an Kohlenstoffclustern aufweist. Zusätzlich sind typische Anorganikpeaks bei $m/z = 23$ (Na^+), $m/z = 27$ (Al^+), $m/z = 39$ (K^+), $m/z = 40$ (Ca^+) und $m/z = 57$ (CaOH^+) zu sehen. Vorherrschende Spezies ist hier das Calcium. Dies ist vor allem daraus ersichtlich, dass die Signale von Kalium und Calcium gut voneinander getrennt sind, was im Falle von Kalium als vorherrschender Spezies nicht der Fall wäre, da hier dann normalerweise schon ab $m/z = 39$ keine Peakauflösung mehr vorhanden wäre (vgl. auch Abb. 8.4). Im Gegensatz dazu weisen die beiden anderen Proben im positiven Massenspektrum eine vollständige Dominanz der Alkalimetalle Natrium und Kalium auf. In Probe F9 sind noch einige kleine Kohlenstoffclusterpeaks sichtbar, diese fehlen in Probe F11 fast vollständig. Hier dominieren die Alkaliverbindungen das positive Massenspektrum vollständig. Der Rußanteil kommt bei diesen Proben nur noch im negativen Massenspektrum zum Tragen, die jeweils ausgeprägte Kohlenstoffcluster zeigen.

Zusätzlich ist bei diesen Proben jedoch eine große Anzahl Peaks im negativen Massenspektrum vorhanden, die anorganischen Verbindungen zugeordnet werden können. Hierbei kommt es auch zu Überlagerungen wie bei $m/z = -96$. Dieser Peak kann entweder $[\text{C}_8]^-$ oder $[\text{SO}_4]^-/[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ oder einer entsprechenden Überlagerung aller drei Verbindungen zugeordnet werden.

Die diskutierten Eigenschaften der Spektren der verschiedenen Proben haben einen erheblichen Einfluss auf eine mögliche Bestimmung von EC/OC-Verhältnissen mit der ATOFMS-Technik. Abbildung 8.7 zeigt die in der beschriebenen Weise ermittelten EC/TC-Werte für alle Proben im Vergleich. Über den Zusammenhang $\text{TC} = \text{EC} + \text{OC}$ können so aus den bestimmten EC und OC Peakflächen die gezeigten EC/TC-Werte leicht berechnet werden. Die Darstellung der EC/TC-Werte wurde gewählt, da dies eine häufig in der Literatur anzutreffende Kennzeichnung von Rußproben ist. Mit dargestellt sind die Ergebnisse der standardisierten Verfahren. Die genauen Daten sind in Tabelle 8.4 verzeichnet. Vergleicht man die Korrelation der Ergebnisse der Standardverfahren untereinander mit den aus den ATOFMS-Spektren ermittelten Verhältnissen, so fällt als erstes auf, dass sich die mit ATOFMS ermittelten Werte im selben Bereich wie die Messergebnisse der Standardverfahren befinden. Die coulometrischen Verfahren liegen bei den Standardrußpartikeln inklusive der Probe F6 bei im Vergleich zum NIOSH-Verfahren relativ

hohen EC/TC-Werten (und entsprechend einem recht geringen OC-Gehalt). Eine solche Überschätzung des Anteils des elementaren Kohlenstoffs wurde auch in der Literatur beschrieben [173]. Dieser Effekt kann auf ungenügende Entfernung des organischen Kohlenstoffs und eine nicht erfolgte Korrektur von pyrolytisch aus OC erzeugtem elementarem Kohlenstoff zurückgeführt werden (vgl. Kap. 8.2 – Beschreibung des NIOSH-Verfahrens). Im Gegensatz dazu sind die Proben F9 und F11 in den coulometrischen Verfahren OC-reicher gegenüber dem NIOSH-Verfahren.

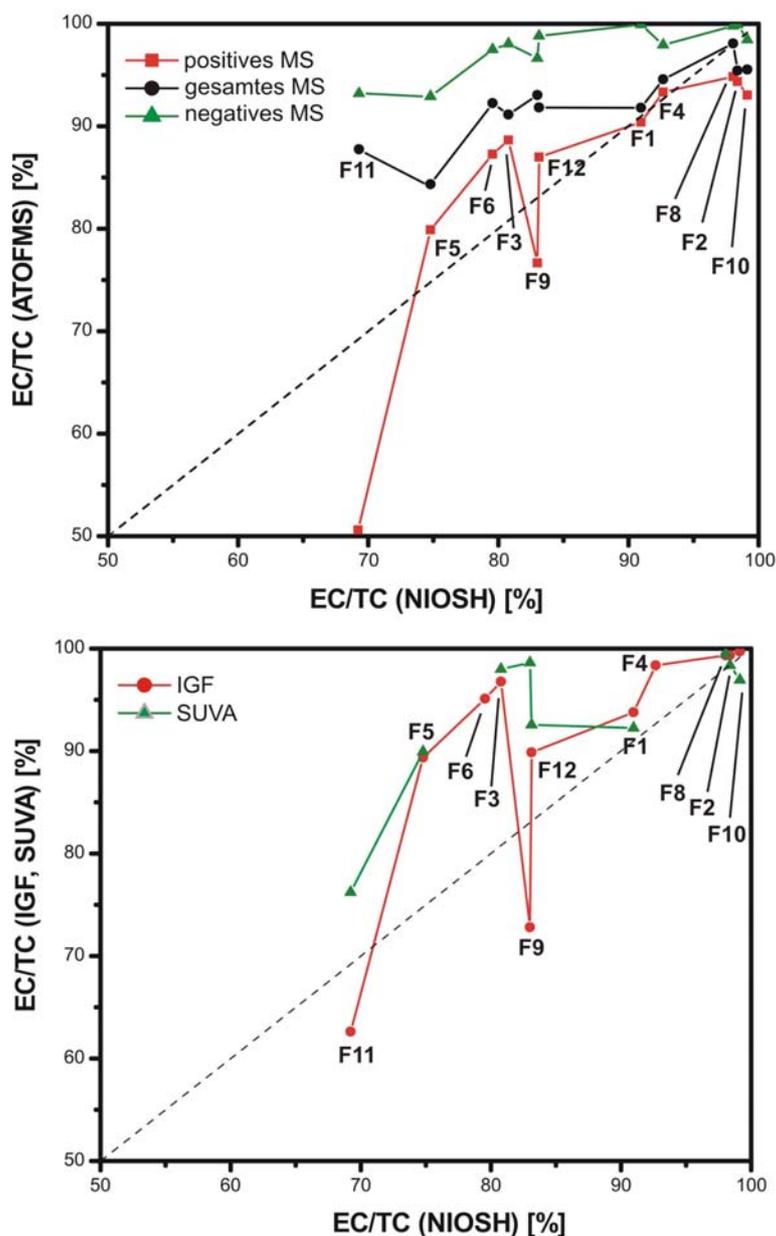


Abb. 8.7 Vergleich der mit ATOFMS ermittelten EC/TC-Werte mit den nach Standardmethoden bestimmten Werten. Referenz für diese Darstellung ist die thermo-optische Methode NIOSH 5040 (vgl. Tab. 8.1).

Dies könnte an einer fehlenden Säurebehandlung liegen und daher zu einer Überschätzung des organischen Anteils durch nicht aus der Probe entfernte anorganische Carbonate führen. Aufgrund fehlender Angaben der Labors über die genaue Probenaufbereitung kann dies jedoch nur vermutet werden.

Probe	IGF		SUVA		NIOSH		ATOFMS		
	TC [%]	EC/TC [%]	TC [%]	EC/TC [%]	TC [%]	EC/TC [%]	EC/TC [%] pos. MS	EC/TC [%] neg. MS	EC/TC [%] ges. MS
F1	86.7	93.8	88.5	92.3	-	91.0	90.4	99.9	91.8
F2	83.7	99.3	71.4	98.3	-	98.4	94.4	99.9	95.4
F3	74.7	96.8	87.6	98.0	-	80.8	88.6	98.0	91.1
F4	74.2	98.3	-	-	-	92.7	93.3	97.9	94.6
F5	72.8	89.4	82.5	90.0	-	74.8	79.9	92.9	84.3
F6	80.1	95.1	-	-	-	79.6	87.3	97.5	92.2
F8	77.4	99.3	84.5	99.4	-	98.0	94.8	99.8	98.1
F9	16.4	72.8	36.2	98.6	-	83.0	76.6	96.6	93.0
F10	93.1	99.7	13.1	96.9	-	99.1	93.0	98.4	95.5
F11	12.8	62.6	15.7	76.2	-	69.2	50.6	93.5	87.2
F12	69.2	89.9	63.4	92.6	-	83.1	87.0	98.8	91.8

Tab. 8.4

Mit Standardverfahren (coulometrische Bestimmung – IGF und SUVA; NIOSH Methode 5040 – NIOSH) und ATOFMS ermittelte TC und EC/TC-Werte.

Die mit ATOFMS ermittelten Werte liegen im Schnitt relativ gut im Bereich der mit der NIOSH-Methode bestimmten Werte. Es sind jedoch einige klare Abweichungen und Unterschiede feststellbar. Die Werte, die auf den negativen Massenspektren beruhen sind insgesamt zu hoch. Dies ist auch der Fall wenn man diese Werte direkt mit den coulometrisch ermittelten Werten vergleicht (Abb. 8.8). Die EC/TC-Werte, die auf den negativen ATOFMS-Spektren beruhen liegen zwischen 93.5 und 100 %. Dieses Ergebnis überrascht nicht nach den oben gemachten Ausführungen, dass keine eindeutigen OC-Peaks im negativen Massenspektrum gefunden werden können [41]. Die Werte im Bereich

zwischen 93.5 und 100 % liegen im Bereich der normalen Fehlerschwankungen (Grundlinienrauschen).

Die Werte, die nur auf den positiven Massenspektren beruhen, liegen insgesamt beim Vergleich mit Standardmethoden näher an den mit diesen Verfahren ermittelten Werten. Betrachtet man Abbildung 8.7 erkennt man jedoch 2 stark abweichende Proben: F9 und F11. Hier wird der EC/TC-Wert im Vergleich zu den anderen Methoden stark unterschätzt.

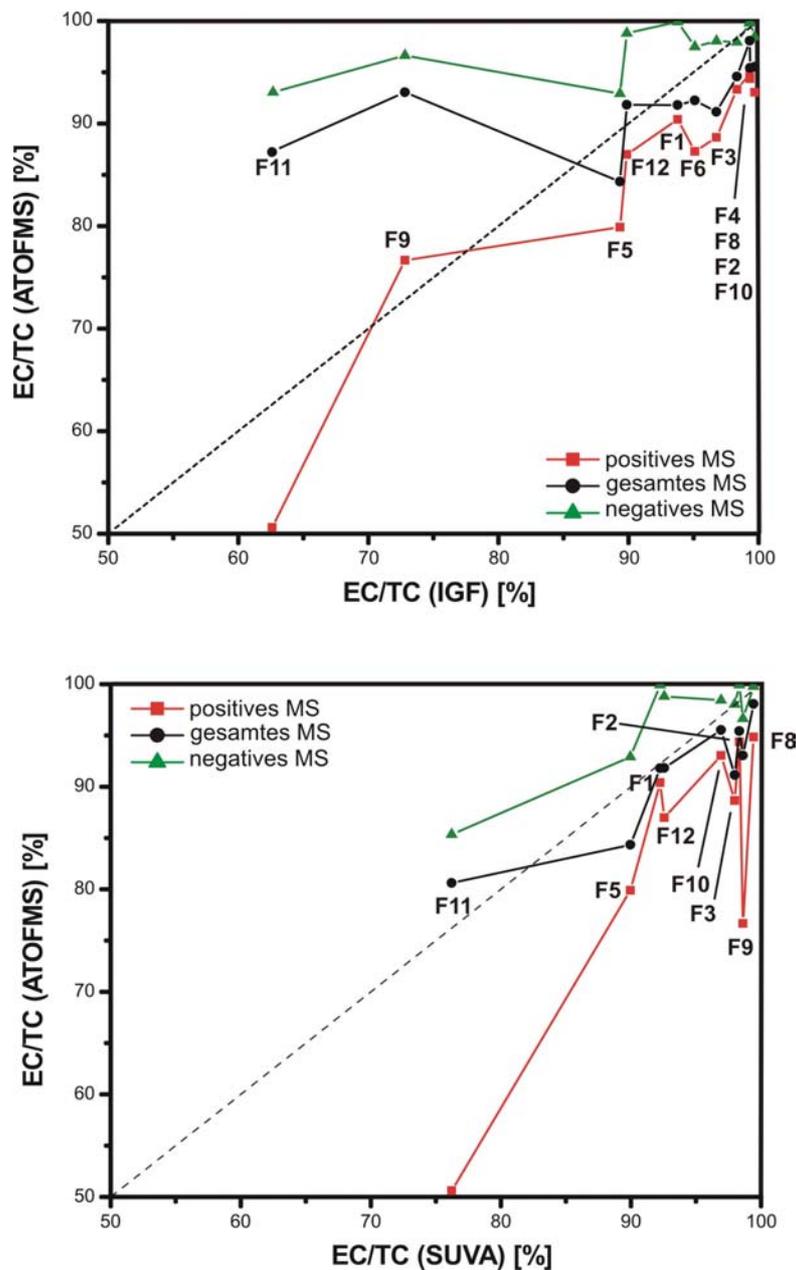


Abb. 8.8 Vergleich der mit ATOFMS ermittelten EC/TC-Werte mit den nach Standardmethoden bestimmten Werten. Referenz für diese Darstellung sind die coulometrischen Bestimmungen nach IGF und SUVA (vgl. Tab. 8.1).

Betrachtet man die entsprechenden Spektren, wird der Grund hierfür schnell ersichtlich. Durch den hohen Anteil an Alkalimetallen wird das positive Massenspektrum von den beiden Peaks bei $m/z = 23$ und $m/z = 39$ dominiert. Zieht man nun diese Peakflächen vom Gesamtionenstrom (alle Peakflächen im Spektrum aufsummiert) ab, so bleibt nur ein relativ geringer Restwert übrig. Kleine Schwankungen in der Signalstärke zeigen somit einen sehr großen Einfluss auf die erhaltenen relativen Peakverhältnisse. Dieser Effekt ist bei Probe F11 noch stärker als bei F9 ausgeprägt, da hier abgesehen von Na^+ und K^+ nur mehr sehr geringe Signale im positiven Massenspektrum detektiert werden können. Mit zunehmendem Gehalt an anorganischem Material (v.a. leicht zu ionisierender Metallspezies wie Alkaliverbindungen) wird daher die Bestimmung von Kohlenstoffverbindungen und eine Einteilung in EC und OC in Aerosolpartikeln mit der ATOFMS-Technik zunehmend schwieriger.

Dieser starke Einfluss der Zusammensetzung auf die Massenspektren und prinzipiell die damit nachweisbaren Ionen wird auch noch bei den Proben F8 und F10 - den Printexmaterialien - deutlich. Die TC-Analysen mittels coulometrischem Verfahren ergeben hier TC Werte von 93.1 und 77.4 % (Printex G und Printex 90). Beim NIOSH-Verfahren wird der ermittelte Kohlenstoffgehalt auf die Filterfläche bezogen und nicht auf die Einwaage, so dass hier keine Absolutwerte für TC angegeben werden können. Vergleichende Untersuchungen, bei denen Filtereinwaagen mit in die Ergebnisse einbezogen wurden, zeigten jedoch eine sehr gute Übereinstimmung bezüglich der bestimmten TC-Werte zwischen NIOSH und coulometrischen Verfahren, so dass die TC-Werte hier als repräsentativ angenommen werden können [173]. Beim LDI-Prozess beeinflusst die Elektronenaffinität der Alkalimetalle die Ionenausbeute sehr stark. Schon geringe Mengen solcher Metallspezies können im Massenspektrum den Anteil anderer Verbindungen sehr viel geringer als tatsächlich vorhanden erscheinen lassen. Bei den Printex Proben hat dies jedoch keinen großen Einfluss auf die aus den positiven Massenspektren bestimmten Relativwerte EC/TC, da der insgesamt geringe Anteil an Alkalimetallen die Ausbildung positiver Kohlenstoffcluster nicht vollständig unterbindet. Im Gegensatz dazu weisen die Proben F9 und F11 bei den coulometrischen Bestimmungen nur einen Gesamtkohlenstoffgehalt von 16.4 und 12.8 % auf (coulometrische Bestimmung nach IGF). Nach den gemachten Ausführungen ist daher klar ersichtlich, dass der restliche Kohlenstoffgehalt in den LDI-Spektren hauptsächlich im negativen Spektrum zum Tragen kommt. Da hier jedoch keine Unterscheidung zwischen OC und EC möglich ist, muss auf die wenigen und sehr schwachen Peaks im positiven Massenspektrum zurückgegriffen werden. Dies führt jedoch aufgrund der Signalintensitäten im Bereich des Grundlinienrauschens naturgemäß zu stärkeren Abweichungen. Für Umweltaerosolpartikel mit hohem

anorganischem Anteil sind die so ermittelten EC/TC-Werte also nur als relative grobe Näherungen zu verstehen. Abbildung 8.9 zeigt den direkten Vergleich der coulometrisch bestimmten (IGF) Werte, der Ergebnisse der thermo-optischen Methode (NIOSH) und der mit ATOFMS abgeschätzten EC/TC-Werte. Insgesamt ergibt sich trotz der diskutierten Schwierigkeiten eine zufriedenstellende Korrelation der erhaltenen Ergebnisse.

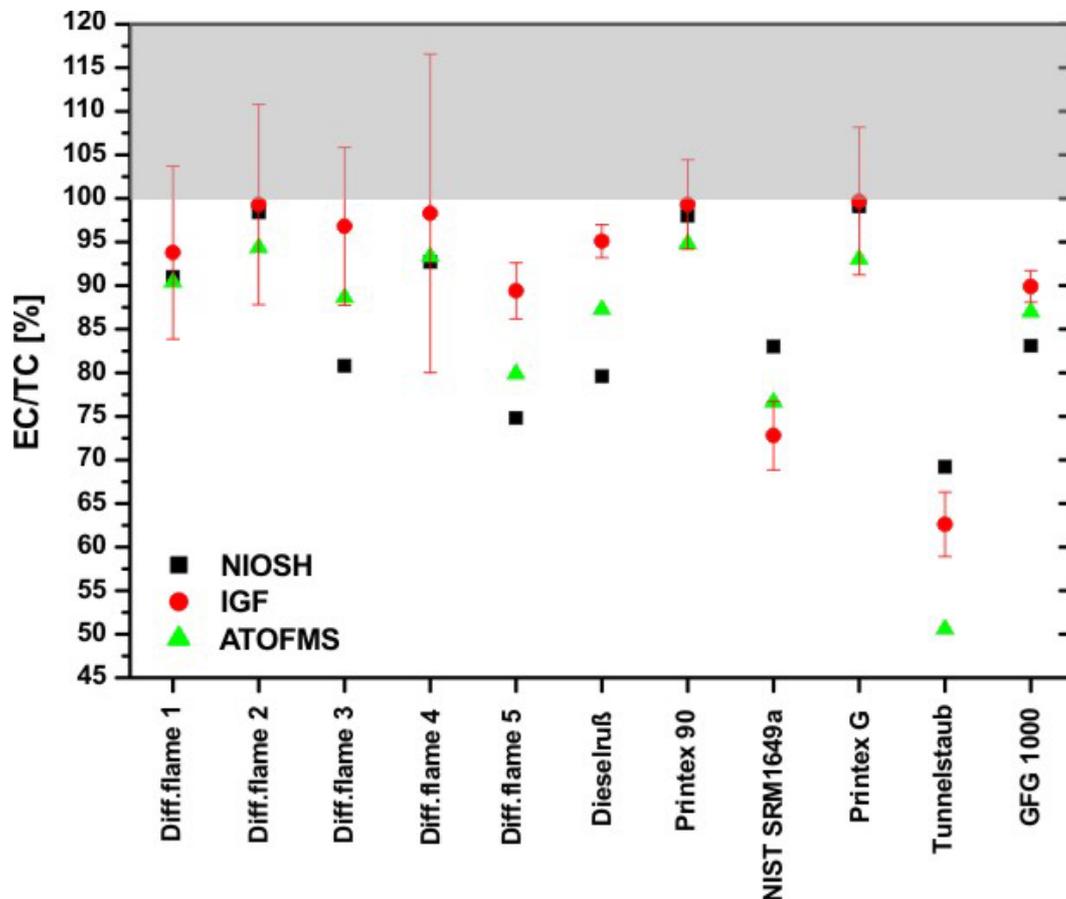


Abb. 8.9 Korrelation der mit ATOFMS ermittelten EC/TC-Werte mit den nach IGF und NIOSH erhaltenen Daten. Für die Werte, die mit der coulometrischen Methode ermittelt wurden, sind Fehlerbalken angegeben. Insgesamt ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung der mit ATOFMS erhaltenen Werte mit den konventionellen Methoden.

8.4. Zusammenfassung

Die Aerosol time-of-flight Massenspektrometrie ermöglicht eine Bestimmung von EC/TC-Werten als Maßzahl, die als Kenngröße für toxikologische und epidemiologische Untersuchungen dienen kann. Der hier diskutierte Ansatz über die Peakflächen

charakteristischer Peaks ist allerdings nur eine grobe Annäherung an die wirklichen Verhältnisse. Gerade in Umweltaerosolen, die nur einen relativ geringen Kohlenstoffanteil von 10 – 50 % aufweisen, ergeben sich relativ große Schwankungen der mit dieser Methode ermittelten Werte. Mit dem Setup, das bei den Versuchen in dieser Arbeit verwendet wurde, das auf dem LDI-Prozess mit einem Laser fester Wellenlänge beruht, ist bei komplex zusammengesetzten Umweltaerosolproben eine Differenzierung zwischen organischem und elementarem Kohlenstoff durch die bevorzugte Ionisation von Metallspezies in Proben mit relativ geringem Gesamtkohlenstoffgehalt schwierig. Für Modellaerosole stellt die ATOFMS-Technik jedoch eine schnelle und verlässliche Methode zur Charakterisierung dar.

Um den organischen Anteil in atmosphärischen Proben genauer zu charakterisieren, müssen erweiterte Analysetechniken eingesetzt werden. So kann beispielsweise durch Verwendung einer zweistufigen Desorption und Ionisation (LD-REMPI bzw. LD-SPI – vgl. hierzu Kap. 11) [170] oder durch die Verwendung anderer LDI-Wellenlängen [171] der Ionisationsprozess weicher gestaltet werden, um organische Bestandteile möglichst fragmentfrei zu ionisieren und den anorganischen Anteil aus den Massenspektren auszuschließen. Problematisch hierbei ist jedoch, dass man mit diesen Methoden nicht mehr den gesamten vorhandenen Kohlenstoffgehalt erfassen kann, sondern nur noch einen gewissen Ausschnitt aus allen Kohlenstoffspezies erhält. Speziell die Bestimmung des EC-Anteils ist dabei nicht mehr vollständig möglich.

Trotz der starken Beeinflussung der ATOFMS-Spektren aufgrund anorganischer Bestandteile, können mit ATOFMS in vielen Fällen sehr schnell und einfach EC/TC-Werte abgeschätzt werden, die als Parameter für Korrelationsstudien eingesetzt werden können. Ebenso ist denkbar, dass über diese EC/TC-Bestimmung bei der Analytik des Umweltaerosols eine Quellenzuordnung von Partikeln auf Einzelpartikelbasis erreicht werden könnte. Dies setzt die Kenntnis der zu erwartenden EC/TC-Werte für verschiedene Partikeltypen voraus, die in hier gezeigten Laboruntersuchungen bestimmt werden können. Das folgende Kapitel setzt sich mit dieser Thematik am Beispiel von Abgaspartikeln aus Benzin- und Dieselmotoren auseinander.

9. Einzelpartikelanalytik von Partikeln aus Emissionen von Benzinmotoren sowie Dieselruß

9.1. Einleitung

In den vorangegangenen Kapiteln wurden Untersuchungen an Aerosolen aus industriellen Verbrennungsprozessen diskutiert. Diese industriellen Prozesse sind in der Regel sehr stabile und konstante Prozesse. Verbrennungen in Kraftfahrzeugmotoren sind jedoch aufgrund der transienten Fahrzyklen eher als instationäre Prozesse zu betrachten und weisen daher große Mengen emittierter Partikel (Ruß) auf. Zusätzlich machen Emissionen aus Autoabgasen einen sehr großen Teil des anthropogenen Anteils des Umweltaerosols aus. Aufgrund bekannter Gesundheitsrisiken ist es daher wünschenswert solche Emissionen im Umweltaerosol ihrer Quellen entsprechend identifizieren zu können. In der Literatur gibt es zahlreiche Untersuchungen zu Größenverteilungen [195-197] und zur Partikelzusammensetzung [184, 195, 198-200] von sowohl Benzin- wie auch Dieselmotoremissionen. Trotzdem bleibt die Identifizierung solcher Abgaspartikel in einer komplexen Mischung, wie sie das Umweltaerosol darstellt, eine schwierige Aufgabe. Gerade die Größeninformation ist hierbei als alleiniger Parameter nur von begrenztem Wert, da atmosphärische Prozesse wie Nukleation (gas-to-particle conversion) und Partikelagglomeration zu Partikeln im selben Größenbereich wie die von Motoren emittierten Aerosole führen können. Daher ist zusätzlich eine chemische Analytik notwendig, um eine erfolgreiche Quellenzuordnung zu erreichen. Die üblichen off-line Analysemethoden, bei denen Partikel auf einem geeigneten Substrat gesammelt werden und später die gesamte Probe auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht wird, sind jedoch recht zeit- und kostenintensiv. Allerdings kann mit diesen Techniken eine Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung erreicht werden und so über umfangreiche Charakterisierungen auch eine Quellenzuordnung erreicht werden [198, 201-203].

Änderungen der chemischen Zusammensetzung aufgrund von atmosphärischen Einflüssen und Alterungsprozessen der Partikel (sekundäre chemische Reaktionen) können jedoch mit off-line Methoden nur schwierig aufgeklärt werden. Die Identifikation von Abgasemissionen im Umweltaerosol wird dadurch erschwert. On-line Methoden wie ATOFMS sind durch die geringen benötigten Probenahmezeiten und die Einzelpartikelauflösung geeignet solche Effekte zu berücksichtigen. Wegen der Einzelpartikelauflösung können dann auch Aussagen über den Mischungszustand des emittierten Aerosols gemacht werden. Dies kann zusätzliche Informationen für eine mögliche Quellenzuordnung liefern. In diesem Kapitel werden erste Ergebnisse der Analytik von Abgasemissionen eines kleinen Benzinmotors

dargestellt. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf der Ermittlung des Mischungszustandes der Partikel, der chemischen Zusammensetzung einzelner Partikelklassen wie auch dem direkten Vergleich mit off-line gesammelten und resuspendierten Dieselemissionen.

9.2. Methodisches

Für die Abgasemissionsmessungen wurde ein handelsüblicher benzinbetriebener Stromgenerator verwendet (10 PS). Untersucht wurden die Partikelemissionen während der Anlaufphase kurz nach Inbetriebnahme des Generators (Kaltstart). Das Abgas wurde in einen Verdünnungstunnel geleitet um atmosphärische Verdünnung und Abkühlung zu simulieren. Dieselben Verdünnungseinstellungen wurden für die verschiedenen Messungen beibehalten, da die Verdünnungsbedingungen die physikalischen Eigenschaften von Verbrennungspartikeln beeinflussen können [195, 204, 205].

Die Partikel wurden direkt aus dem Verdünnungstunnel mit einem Aerosol time-of-flight Massenspektrometer (Modell 3800, TSI Inc., St. Paul, MN, USA) beprobt und analysiert.

Einzelne Partikelklassen wurden mit Hilfe eines Clusteralgorithmus aus dem Gesamtdatensatz extrahiert. Dieser beruht auf dem ART-2A-Algorithmus, der in verschiedenen Studien zur Zusammensetzung von Aerosolgemischen verwendet wurde und ausführlich in der Literatur beschrieben ist [156, 158, 206, 207].

Im Prinzip wird bei der Clusterung der Spektren die spektrale Information in eine vektorielle Information übertragen. Dazu werden die Massenspektren (jeweils positive und negative Spektren getrennt) als Vektoren in einem n-dimensionalen Raum aufgefasst, wobei der in Betracht gezogene Massenbereich (ganzzahlige Massen) die Dimension angibt und der jeweilige Signalwert eine Koordinate des Vektors im durch den Massenbereich aufgespannten Vektorraum darstellt. Als Signalwerte für die Clusterung können wahlweise die absolute Peakhöhe oder die Peakfläche verwendet werden. Nimmt man die spektrale Information des positiven Massenspektrums im Bereich von $m/z = 1$ bis $m/z = 350$ als Grundlage der Clusterung an, so stellt jedes Spektrum einen Vektor in einem 350-dimensionalen Raum dar. Unterschiede zwischen Spektren können über den Winkel zwischen den jeweiligen Vektoren repräsentiert werden. Der ART-2A-Algorithmus vergleicht nun nacheinander die Spektren in einem Datensatz und berechnet hierbei den Winkel zwischen den Vektoren. Ist dieser Winkel kleiner als ein vorher definierter Wert (hier verwendet: 45.7°) werden die Spektren als ähnlich gewertet und in einen einzigen Cluster zusammengefasst. Für diesen Cluster wird dann ein neuer Durchschnittsvektor berechnet, der als Vergleichsvektor für die im Folgenden betrachteten Spektren dient. Sind die Spektren

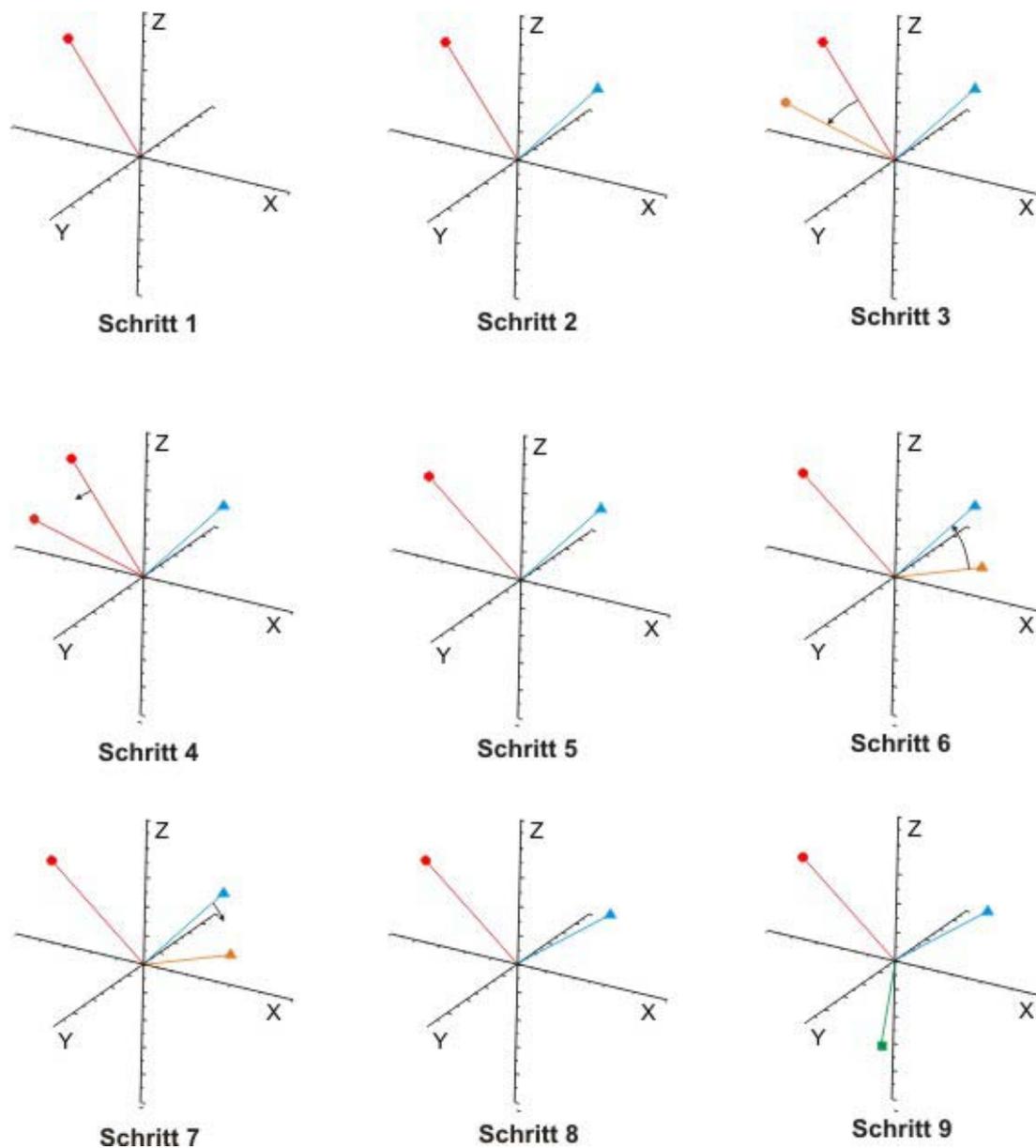


Abb. 9.1 Schematische Darstellung des Clusteralgorithmus. Das erste Partikelspektrum definiert einen ersten Cluster. Ein zweites Spektrum wird mit diesem vorhandenen Cluster verglichen. Ist der Winkel größer als ein voreingestellter Wert, wird mit diesem zweiten Spektrum ein weiterer Cluster definiert. Der Vergleich mit einem dritten Spektrum ergibt eine Ähnlichkeit zu Cluster 1. Für diesen Cluster wird nun ein neuer Vektor aus den beinhalteten Spektren berechnet. Dieser Prozess wird für alle Spektren der Probe wiederholt.

nicht ähnlich, wird mit dem zweiten Spektrum ein neuer Cluster eröffnet. Nacheinander werden nun alle Spektren eines Datensatzes mit den vorhandenen Clustervektoren

verglichen. Ist der Winkel kleiner als 45.7° wird das Spektrum dem Cluster zugehörig befunden und ein neuer Clustervektor berechnet. Ist der Winkel zwischen zwei verglichenen Vektoren größer als 45.7° , so gilt das Spektrum als dem Cluster nicht ähnlich und wird mit dem nächsten Cluster verglichen. Ist kein weiterer Cluster mehr vorhanden, wird mit dem Spektrum wiederum ein neuer Cluster definiert. Dieser Vorgang wird beim klassischen ART-2A Algorithmus separat sowohl für positive wie negative Spektren durchgeführt. Abbildung 9.1 veranschaulicht das prinzipielle Vorgehen bei der Clusterung. In dieser Arbeit wurde ein abgewandelter Algorithmus verwendet, der positive und negative Massenspektren der Partikel gemeinsam betrachtet. Hierbei ist das prinzipielle Schema des Algorithmus dasselbe, nur werden nach dem Vergleich der positiven Spektren auch noch zusätzlich die negativen verglichen. Nur wenn sowohl die positiven wie auch die negativen Spektren einen Winkel kleiner als 45.7° aufweisen, werden die Partikel als ähnlich gewertet (sogenannter bunched ART-2A – BART) [208]. Da die Peakfläche ein Maß für die Ionenanzahl auf einer bestimmten Masse ist, wurden alle Clusterungen in dieser Arbeit auf Grundlage der Peakflächen durchgeführt.

Zu beachten sind bei der Clusterung von Spektren jedoch mehrere Faktoren:

Erstens werden bei der Clusterung aufgrund des ART-2A Algorithmus Spektren, die ähnliche spektrale Eigenschaften aufweisen, in Gruppen eingeteilt. Bei der Aerosolmassenspektrometrie mit LDI als ionenerzeugendem Prozess kann die spektrale Intensität für Standardmaterialien jedoch signifikant voneinander abweichen. Dies gilt vor allem für Signale von Clusterionen und Fragmenten [209, 210]. Das generierte Einzelpartikelspektrum hängt dann zusätzlich zur chemischen Zusammensetzung auch noch von der Morphologie des Partikels und der aktuellen Leistungsdichte des Lasers ab [211].

Zweitens hängt die letztendliche Zusammensetzung der Partikelgruppen auch von dem Startpunkt der Clusterung ab, also von der spektralen Information des ersten Spektrums mit dem der Algorithmus gestartet wird. Werden die Spektren, wie oben dargestellt als Vektor in einem mehrdimensionalen Raum beschrieben, so hängt die Clusterung letztendlich von der Dichteverteilung in diesem Spektralraum ab. Ist nun im betrachteten Datensatz diese Dichteverteilung relativ gleichmäßig über den gesamten Vektorraum, werden durch den Algorithmus u.U. Gruppierungen erzeugt, die so im vorhandenen Datensatz nicht vorliegen [212].

Trotzdem stellt die Clusterung von großen ATOFMS-Datensätzen eine wertvolle Methode dar, um die Zusammensetzung von Aerosolproben aufzuklären.

9.3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 9.2 zeigt ein Mittelwertspektrum über 1020 Einzelpartikelspektren von Partikeln aus dem Abgas des Benzinmotors. Deutlich zu erkennen sind die typischen Kohlenstoffcluster im negativen Massenspektrum, die auch etwas weniger stark ausgeprägt im positiven Massenspektrum vorhanden sind. Weiterhin wird das positive Massenspektrum von Massen im Bereich von $m/z = 150 - 350$ dominiert. Diese Peaks können typischen PAK-Massen zugeordnet werden. Tabelle 9.1 gibt eine Zuordnung der prominentesten Peaks im gesamten Massenbereich an.

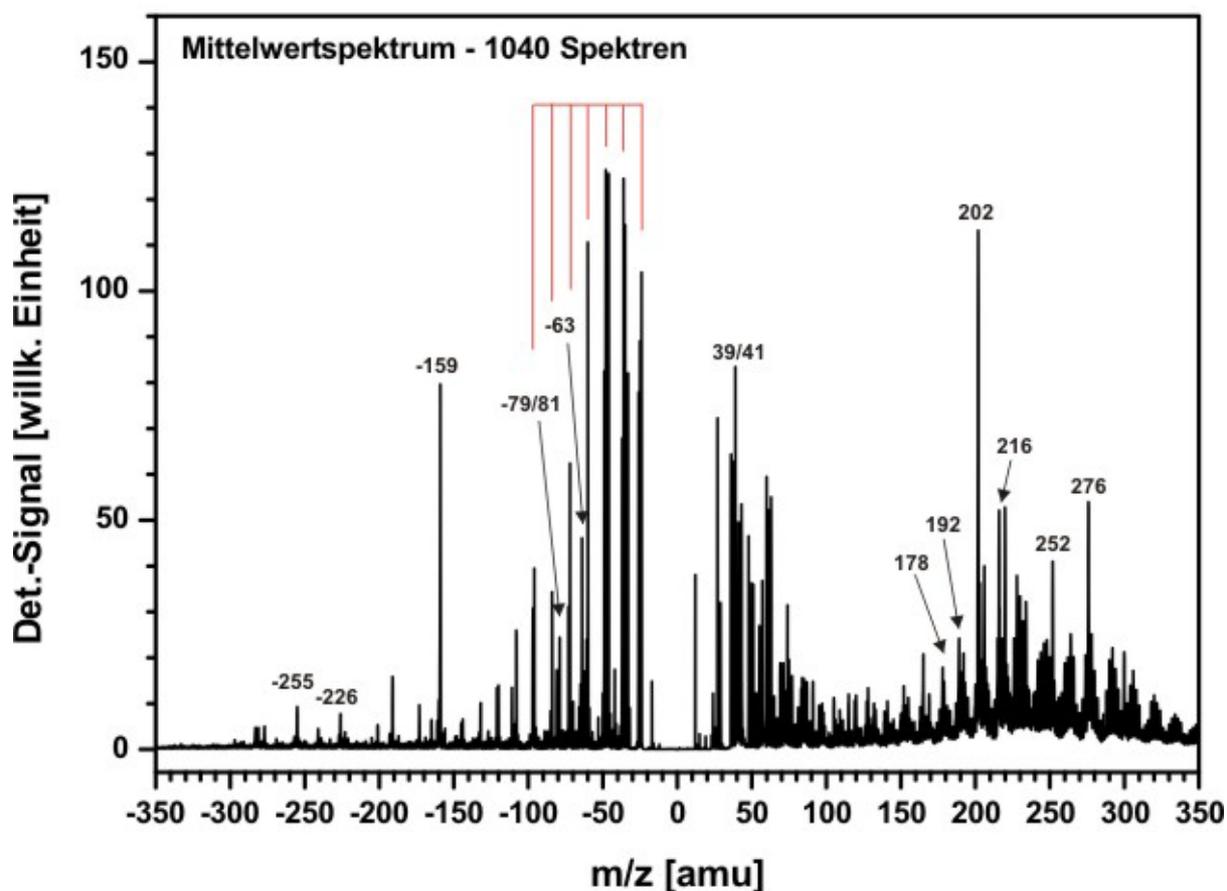


Abb. 9.2 ATOFMS-Mittelwertspektrum von 1020 Einzelpartikelspektren aus Benzinmotorabgas. Einige Kohlenstoffcluster im negativen Massenspektrum sind rot gekennzeichnet, prominente Peaks sind mit den entsprechenden Massenzahlen gekennzeichnet, eine Zuordnung ist in Tab. 9.1 zu finden.

Im negativen Spektrum treten neben den Kohlenstoffclustern zusätzliche Peaks auf, die typischen anorganischen Ionen wie $[\text{NO}_3]^-$ ($m/z = 63$), $[\text{HPO}_3]^-$ ($m/z = 79$) und $[\text{HSO}_3]^-$ ($m/z = 81$) zugeordnet werden können. Der dominante Peak bei $m/z = -159$ kann als Phosphatclusterion $[\text{HPO}_4\text{PO}_4]^-$ identifiziert werden. Auch die kleinen Peaks bei noch höheren

Massen im negativen Spektrum lassen sich auf Phosphatcluster zurückführen. In Tabelle 9.1 ist eine wahrscheinliche Peakzuordnung gegeben. Das Vorhandensein von Phosphorverbindungen in den emittierten Partikeln ist durch die Verwendung von Phosphaten als Additiven in Motorenöl [198] wie auch in Benzin [213] zu erklären.

Masse [m/z]	Summenformel	Verbindung
-255	$[\text{HPO}_2\text{:HPO}_2\text{:HPO}_2\text{:PO}_2]^-$	Phosphat-Clusterion
-226	$[\text{HPO}_4\text{:HPO}_4\text{:PO}_2]^-$	Phosphat-Clusterion
-191	$\text{HPO}_4\text{PO}_4^-$	Phosphat-Clusterion
-159	$[\text{HPO}_3\text{:PO}_3]^-$	Phosphat-Clusterion
-81	HSO_3^-	Hydrogensulfit
-79	HPO_3^-	Hydrogenphosphit
-63	NO_3^-	Nitrat
-46	CNO^-	Cyanat
-12*n	C_n^-	Kohlenstoff-Clusterionen
12*n	C_n^+	Kohlenstoff-Clusterionen
27	Al^+	Aluminium
39/41	K^+	Kalium
43	AlO^+	Aluminimoxid
56/57	$\text{CaO}^+/\text{CaOH}^+$	Calciumoxid/hydroxid
178	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	Phenanthren/Anthracen
192	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}$	Methylphenanthren
202	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	Pyren
216	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}$	Methylpyren
228	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	Chrysen Benzo-(c)-henanthren Triphenylen Benz-(a)-anthracen Naphthacen
252	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	Benzo-[a],[b]-pyren, Benzo-[a],[b],[j],[k]- fluoranthren, Perylen
266	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}$	Methylbenzo-[a]-pyren

Masse [m/z]	Summenformel	Verbindung
276	C ₂₂ H ₁₂	1,2-Benzoperylen Anthanthren, Benzo[ghi]perylen
292	C ₂₃ H ₁₄	Methylbenzo-(b)-chrysen
300	C ₂₄ H ₁₂	Coronen

Tab. 9.1

Zugeordnete Peaks in Massenspektren von Partikeln aus Benzinmotorabgas. Die Zuordnung der Phosphatcluster erfolgte analog der Nitratclusterbildung nach [193]

Generell auffallend ist der hohe Anteil an PAKs in den emittierten Partikeln. Dies liegt vor allem an der zu Beginn der Anlaufphase unvollständigen Verbrennung des Benzins aufgrund noch kalter Oberflächen und dadurch stark reduzierter Wärmestrahlung in der Brennkammer, wodurch die Verbrennung stark beeinflusst wird. Hohe Partikelemissionen sind für Kaltstarts aus Fahrzyklenuntersuchungen bekannt. Es kann angenommen werden, dass die PAKs als Produkte der unvollständigen Verbrennung im Verdünnungstunnel aus der Gasphase auf vorhandene Partikelkerne aufkondensieren, bevor es dann im weiteren Verlauf zu sekundären Reaktionen auf der Partikeloberfläche kommt (Partikelalterung). Die große Anzahl an PAKs ist somit eine direkte Folge der geringen Alterung der Partikel, die hier kurz nach ihrer Entstehung analysiert wurden.

Die Zusammensetzung des Partikelensembles hinsichtlich chemisch unterschiedlicher Partikel wurde durch Anwendung des BART-Algorithmus untersucht. Hierbei konnten im Wesentlichen 4 Partikelklassen unterschieden werden. Abbildung 9.3 zeigt die entsprechenden Mittelwertspektren der erhaltenen Cluster zusammen mit der relativen Häufigkeit in der Gesamtprobe an, Tabelle 9.2 gibt die typische Peakverteilung in den Clustern an. Den größten Anteil am gesamten Partikelensemble stellen hierbei Rußpartikel dar, die einen recht großen Anteil an PAKs aufweisen (514 Partikel), gefolgt von PAK-haltigen anorganischen Partikeln (310 Partikel). Diese relative Gleichverteilung zwischen Ruß- und anorganischen Partikeln, die PAKs aufweisen ist ein Indiz für die Kondensation von gasförmigen PAKs auf die Oberfläche von vorhandenen Partikelkernen. Würden PAKs im Verlauf der Abkühlung durch Umlagerung von graphitischen Strukturen entstehen, dürfte kein so großer Anteil an anorganischen Partikeln mit hohem PAK-Anteil nachweisbar sein. Der drittstärkste Cluster (167 Partikel) wird durch PAK-haltige Mischpartikel gestellt. Diese Partikel sind durch typische Peaks anorganischer Verbindungen im positiven Massenspektrum sowie auf Kohlenstoffcluster und auf Phosphate zurückzuführende Signale im negativen Massenspektrum charakterisiert.

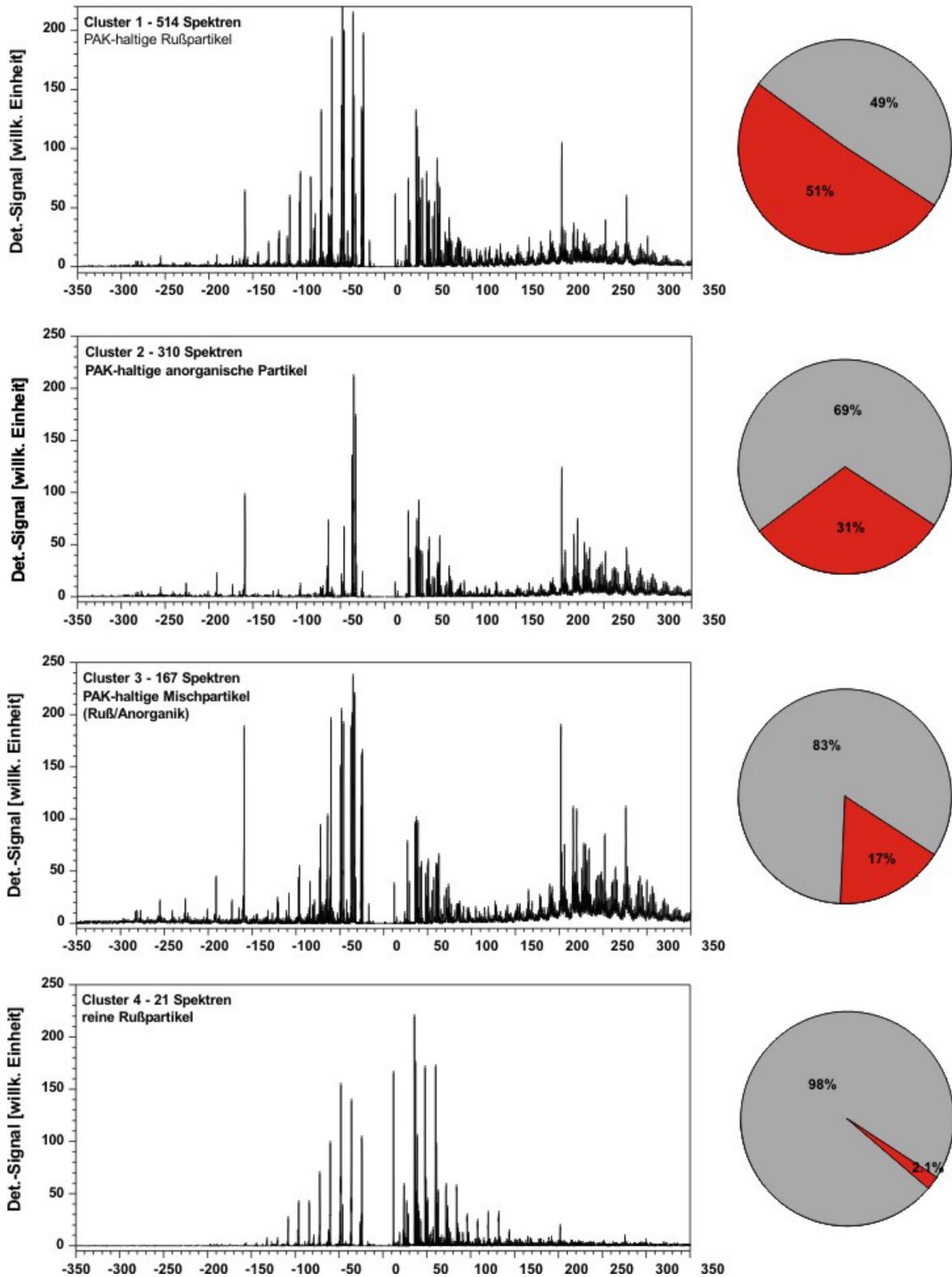


Abb. 9.3 Mittelwertespektren der mit BART erhaltenen Cluster der Partikel aus Benzinmotorabgas, Details s. Text

Damit handelt es sich um gemischte Partikel, die sowohl anorganische Bestandteile wie auch elementaren Kohlenstoff enthalten. Der kleinste Cluster schließlich besteht aus reinen Rußpartikeln (21 Partikel). Hier sind außer den typischen Kohlenstoffclusterpeaks keine wesentlichen Signale detektierbar.

Cluster	Typische Peaks
PAK-haltige Rußpartikel	<ul style="list-style-type: none"> • PAKs im Bereich m/z 178-300 • C-Cluster im positiven und negative Massenspektrum
PAK-haltige anorganische Partikel	<ul style="list-style-type: none"> • PAKs im Bereich m/z 178 – 300 • Metallspezies (Al, K, Ca) im positiven MS • Nitrat, Phosphatcluster im negativen MS
PAK-haltige Mischpartikel	<ul style="list-style-type: none"> • PAKs im Bereich m/z 178 – 300 • Metallspezies (Al, K, Ca) sowie C-Cluster im positiven MS • Nitrat und Phosphat sowie dominante C-Cluster im negativen MS
Rußpartikel	<ul style="list-style-type: none"> • C-Cluster im pos. und neg. MS

Tab. 9.2

Entscheidungskriterien für Clusterzuordnung der Einzelpartikelspektren des Benzinmotorabgases. Typische Eigenschaften der Cluster sind aufgelistet.

Diese Ergebnisse können mit Arbeiten von Reilly und Mitarbeitern [192] in Verbindung gebracht werden. Ihre Untersuchungen zur Entstehung von Rußpartikeln deuten auf die Entstehung von typischen Rußaggregaten aus PAKs hin. Hierbei entstehen die typischen Strukturen des Kohlenstoffrußes durch Nukleation von PAK-Tröpfchen und darauffolgende schnelle Dehydrogenierung und Umlagerungen (Carbonisierung). Diese Umlagerungen und der schnelle Wasserstoffaustausch könnten auch erklären, dass in den Spektren zwar viele methylierte PAK-Spezies nachgewiesen werden können, jedoch nicht immer eine eindeutige Zuordnung der Peaks zu Paaren von methylierten und unmethylierten Verbindungen möglich ist. So fehlt zum Beispiel für Methylbenzo-(b)-chrysen mit $m/z = 292$ die entsprechende unmethylierte Verbindung bei $m/z = 278$. In diesem Massenbereich ist hingegen $m/z = 276$ (Benzoperylen) die vorherrschende Spezies. Der schnelle Austausch von Wasserstoff in den PAK-Kondensaten könnte eine mögliche Erklärung für diesen Befund sein. Der hohe Anteil an PAK-haltigen Partikeln und der nur sehr geringe Anteil an reinen Rußpartikeln kann in diesem Zusammenhang dahingehend gedeutet werden, dass die Partikel noch keiner

starken Alterung ausgesetzt waren. Der Carbonisierungsprozess ist demnach noch nicht abgeschlossen. Der Cluster mit den gemischten Partikeln könnte hierbei den Teil der Partikel darstellen, bei dem die Carbonisierung schon etwas weiter fortgeschritten ist, da hier sowohl PAKs wie auch reiner Kohlenstoff in Form der typischen C-Cluster nachgewiesen werden können.

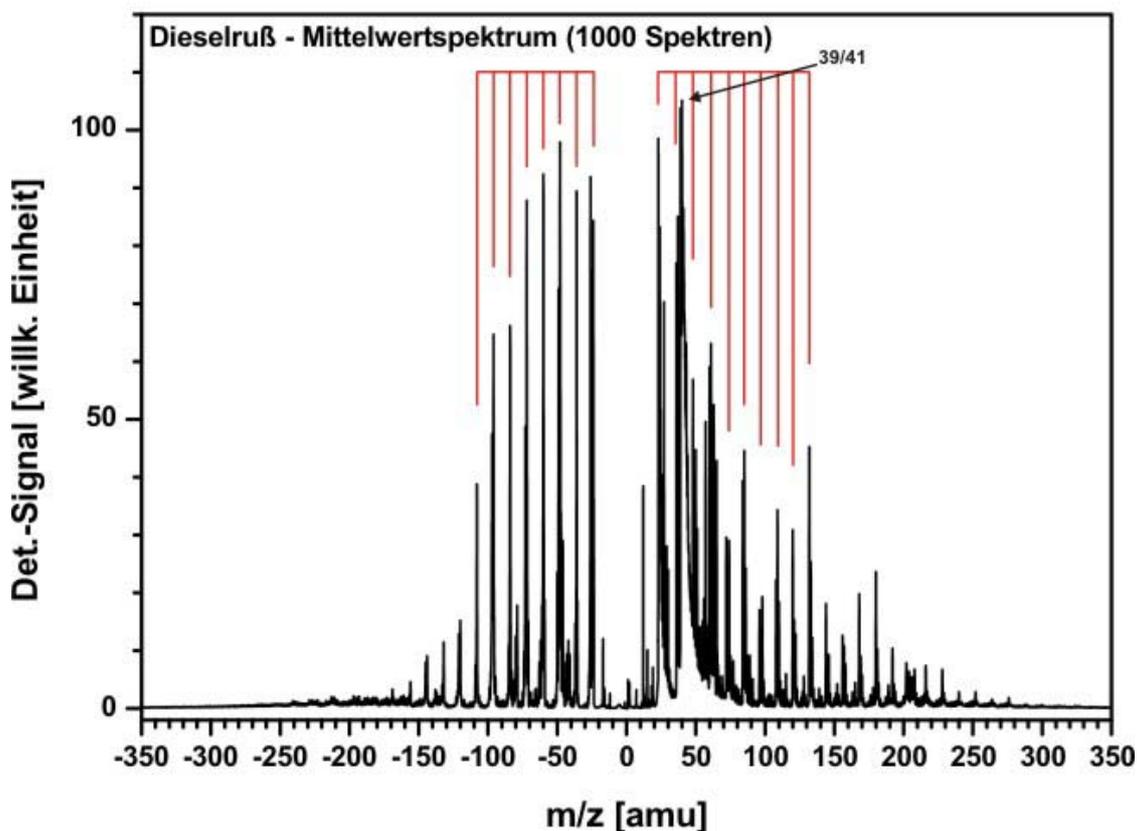


Abb. 9.4 Mittelwertspektrum aus 1000 Einzelspektren von Dieselrußpartikeln. Einige der typischen Kohlenstoffcluster mit $m/z = n \cdot 12$ sind im positiven und negativen Massenspektrum gekennzeichnet. Details s. Text.

Ein weiterer wichtiger Aspekt hinsichtlich der Identifikation von Partikeln aus Motorabgasen ist die Unterscheidung von Diesel- und Benzinmotoremissionen. Zwar bestand im Rahmen dieser Arbeit keine Möglichkeit frisches Dieselabgas mit ATOFMS zu analysieren, jedoch kann für einen qualitativen Vergleich der Standarddieselruß, der in Kapitel 8 im Zusammenhang mit EC/OC-Verhältnissen diskutiert wurde, als Vergleichssubstanz verwendet werden. Abbildung 9.4 zeigt das Mittelwertspektrum aller gemessenen Dieselrußpartikel, in Abbildung 9.5 sind die 4 vorwiegenden Partikeltypen, die nach Clusterung der Spektren offensichtlich werden, dargestellt. Im Wesentlichen können ähnliche Partikeltypen unterschieden werden wie beim Benzinmotor: reine Rußpartikel (101 Partikel),

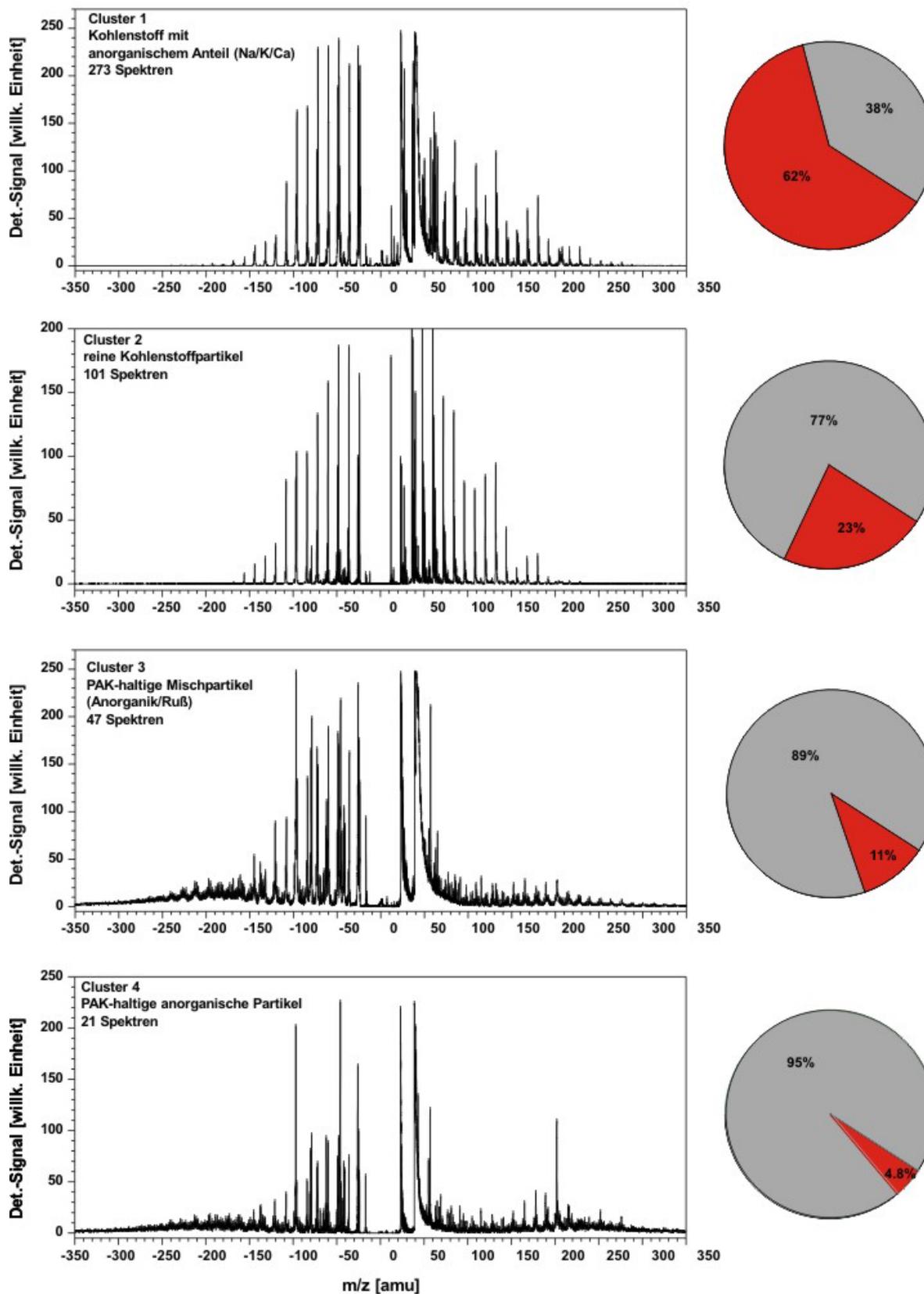


Abb. 9.5 Mittelwertespektren der mit BART erhaltenen Cluster der Dieselrußpartikel, Details s. Text

Mischpartikel (Ruß/Anorganik) mit einem geringen Anteil PAKs (47 Partikel) sowie PAK-haltige anorganische Partikel (21 Partikel). Statt der gemischten Rußpartikel, die sowohl elementaren und organischen Kohlenstoff und einen gewissen Anteil anorganischer Substanzen enthalten tritt im Dieselaabgas eine Klasse von Rußpartikeln mit anorganischem Anteil auf (273 Partikel). Abbildung 9.6 gibt diese Mengenverhältnisse für beide Emissionsarten graphisch wieder. Auf den ersten Blick fällt auf, dass der Anteil der Partikel, die Signale von organischen Verbindungen (PAKs) aufweisen im Dieselruß sehr viel geringer ist (schwarz, rot und grün gekennzeichnet). Auffallendes Merkmal der Dieselrußspektren ist dahingegen der hohe Anteil an Signalen, die reinen Kohlenstoffclustern zugeordnet werden können. Es ergibt sich somit aus dieser Darstellung schon qualitativ, dass im Dieselaabgas die Konzentration an organischem Kohlenstoff sehr viel niedriger als bei Benzinmotoremissionen ist. Die Partikel aus dem Benzinmotorabgas zeigen fast keine reinen EC-Partikel. Hier liegen fast alle Partikel als eine Mischung aus EC und OC sowie Anorganik in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen vor, wobei 98 % der Partikel Signale zeigen, die organischen Verbindungen (hier hauptsächlich PAKs) zugeordnet werden können (vgl. oben die Diskussion zu den Kaltstartbedingungen).

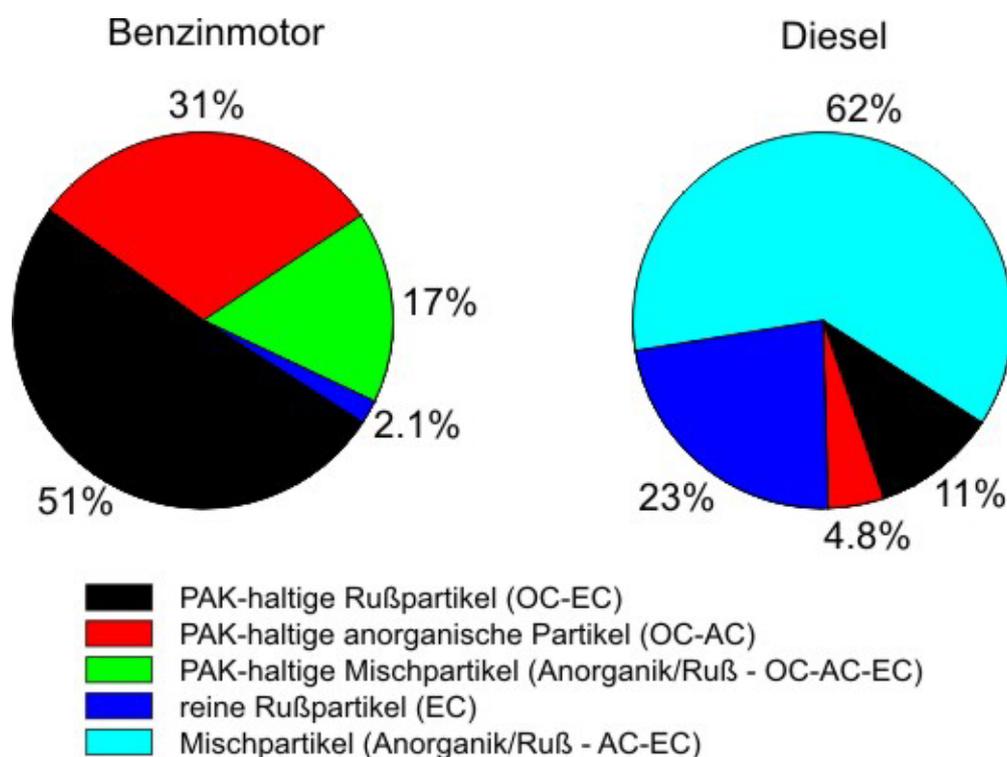


Abb. 9.6 Mengenverhältnisse der Partikelklassen in beiden Abgasproben. Auffallend ist, dass fast alle Partikel im Benzinmotorabgas einen organischen Anteil enthalten (schwarz, rot und grün gekennzeichnet), wohingegen im Dieselruß vorwiegend elementarer Kohlenstoff zu beobachten ist.

Berechnet man analog dem Vorgehen in Kapitel 8 EC/TC-Werte für die Partikel aus dem Benzinabgas und aus dem Dieselruß, wird ersichtlich, dass der Dieselruß einen sehr viel höheren Anteil an EC (EC/TC: 87.3%) besitzt als die Partikel aus dem Benzinmotorabgas (EC/TC: 45.5 %). Dies steht in Übereinstimmung mit Literaturwerten aus denen hervorgeht, dass Dieselmotoren einen größeren Anteil an EC emittieren als Benzinmotoren. Allgemein sind EC/TC-Werte für Dieselfahrzeuge größer als 0.5 und für Benziner im Allgemeinen kleiner als 0.5. Tabelle 9.3 gibt einen Vergleich der Ergebnisse verschiedener Studien. Die hier ermittelten Werte, die - wie in Kapitel 8 ausgeführt - sicherlich einem gewissen Fehler unterliegen, fügen sich recht gut in die Literaturdaten ein. Dieser Sachverhalt ist zusätzlich noch in Abbildung 9.7 dargestellt. Der obere Bereich der EC/TC-Skala ist typisch für Dieselruß (hoher EC-Gehalt – rot unterlegt), der untere Bereich (niedrige EC-Werte) ist typisch für Partikel aus Benzinmotorabgas (blau unterlegt). Auch wenn die Werte relativ nahe an der Grenze bei 0.5 liegen, scheint doch eine Unterscheidung über den Gehalt an elementarem und organischem Kohlenstoff plausibel zu sein.

Emission	EC/TC [%]	Referenz
Diesel	0.6	[200]
	0.65	[198]
	0.55	[214]
	0.7	[190]
	0.87	Diese Arbeit
Benzin	0.44	[198]
	0.37	Diese Arbeit

Tab. 9.3

EC/TC-Werte für Partikelemissionen von Diesel- und Benzinmotoren.

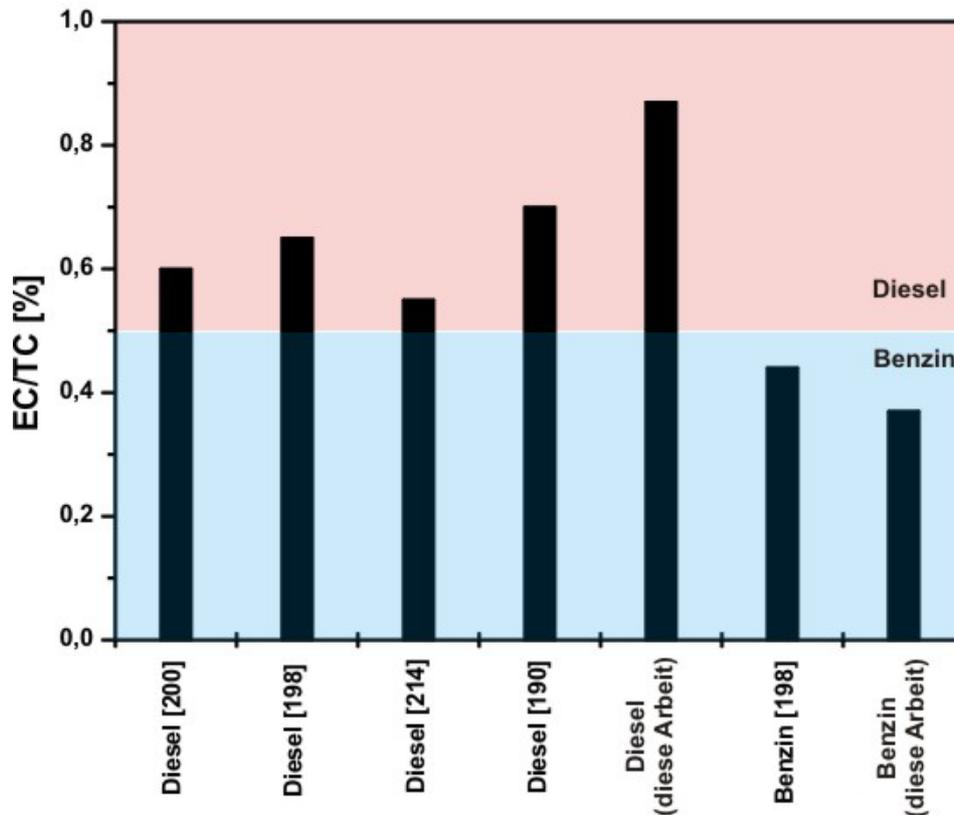


Abb. 9.7 Grafische Darstellung der erhaltenen EC/TC-Werte analog der Auswertung beschrieben in Kapitel 8. Klar abgegrenzt sind die typischen Bereiche der EC/TC-Werte für die beiden Partikeltypen.

9.4. Zusammenfassung

Wie in diesem Kapitel dargestellt wurde, ist eine Charakterisierung von Abgaspartikeln mit ATOFMS auf Einzelpartikelbasis möglich. Ebenso kann der Mischungszustand des Partikelensembles charakterisiert werden. Eine Unterscheidung zwischen Diesel- und Benzinabgaspartikeln erscheint aufgrund der bestimmten EC/TC-Werte und der Mengenanteile an den ermittelten Partikelklassen als prinzipiell möglich. Es gelten jedoch die in Kapitel 8 beschriebenen Einschränkungen. Eine große Anzahl an Spektren ermöglicht aber eine sinnvolle EC/TC-Bestimmung. Für eine wirkliche on-line Unterscheidung einzelner Partikel bezüglich ihrer Emissionsquelle im Umweltaerosol sind allerdings noch weitere Arbeiten nötig, um bestimmte eindeutige Markerverbindungen zu charakterisieren, die typisch für die jeweiligen Quellen sind. Dies kann dann eine eindeutige Quellenzuordnung auch im komplexen Umweltaerosol ermöglichen.

Die Möglichkeit auch in gemischten Aerosolensembles – wie das Umweltaerosol – eine eindeutige Zuordnung der Partikelklassen und damit ihres Ursprungs zu erreichen, ist Thema

des nächsten Abschnittes dieser Arbeit, in dem die Klassifizierung biogener Partikel in Mischung mit Verbrennungsaerosolen untersucht wird. Bestimmte Markerpeaks können hierbei eine Klassifizierung ermöglichen.

10. Aerosol time-of-flight Massenspektrometrie zur Analytik von Biopartikeln

10.1. Einleitung

Die Analytik von biogenen Partikeln in der Umgebungsluft besitzt einen großen Anwendungsbereich in der Umweltanalytik und medizinischen Forschung. Die schnelle und exakte Identifizierung von Mikroorganismen in der Luft ist gerade hinsichtlich der Überwachung der Luftqualität von besonderer Bedeutung. Hier kann zum Einen an Anwendungen in Kliniken gedacht werden, zum Anderen ist vor dem Hintergrund einer wachsenden weltweiten Bedrohung durch biologische Kampfstoffe auch die Überwachung sensibler Orte wie Flughäfen oder politischen Einrichtung eine mögliche Anwendung. Als Beispiel kann hierbei der Nachweis von Bakteriensporen in der Umgebungsluft gelten. Wenn solche Partikel erkannt und korrekt identifiziert werden, können angemessene Gegenmaßnahmen rechtzeitig eingeleitet werden.

Üblicherweise werden Bioaerosole auf Kulturmedien gesammelt und über Kolonienwachstum und Reaktion auf verschiedene biologische wirksame Agenzien identifiziert [243]. Es besteht jedoch Interesse an der Entwicklung von Analysetechniken, die zum Einen eine schnellere Bestimmung erlauben und zusätzlich die Unterscheidung von nicht biologischen Materialien erlauben. Solche Techniken können in zwei Hauptklassen eingeteilt werden: Zum Einen hochspezifische Antigen-Antikörperreaktionen oder Hybridisierung von Gensonden an DNA oder RNA, zum Anderen konventionelle chemische Analytik. Die chemischen Methoden können dabei in Einzelpartikelanalytik und Analytik von größeren Proben aufgeteilt werden [244]. Am weitesten verbreitet sind bei den Einzelpartikelmethoden Emissionsspektrometrie und Massenspektrometrie.

Die Einzelpartikelmassenspektrometrie ist geeignet zur schnellen chemischen Analyse von individuellen Aerosolteilchen. Da mit dieser Technik luftgetragene Partikel ohne die Verwendung von chemischen Reagenzien oder aufwendige Probenvorbereitung in Bruchteilen von Sekunden analysiert werden können [37], weist diese Technik ein großes Potential als schneller Detektor biologischer Schadstoffe in der Atmosphäre auf. Da die chemische Zusammensetzung der Partikel analysiert wird, ist eine Identifizierung solcher biogener Partikel auch in Anwesenheit anderer Aerosole denkbar. Solche Anwendungen müssen die Einzelpartikel auf Basis eines einzelnen Massenspektrums identifizieren, wobei nicht die Möglichkeit der Mittelung vieler Spektren besteht um das Signal-Rausch Verhältnis zu verbessern und damit mögliche Charakteristika deutlicher herauszustellen. Bisherige Arbeiten im Bereich der Lasermassenspektrometrie von biologischen Partikeln wurden

bisher mit MALDI durchgeführt [245-247]. Ebenso wurden neuere Techniken entwickelt um MALDI-ähnliche Einzelpartikelmessungen durchzuführen. Hierbei werden die biologischen Partikel vor der Analytik mit einer Matrix bedeckt, die die Analytik von charakteristischen Substanzen ermöglicht [248-250]. Da autonome Detektionssysteme möglichst wenig apparativen Aufwand erfordern sollen, gehen neuere Arbeiten dahin, dass Biopartikel ohne Matrix direkt mit ATOFMS analysiert werden [168, 208]. Die Ergebnisse dieser Studien scheinen sehr viel versprechend zu sein, da bei entsprechend eingestellten Laserparametern mögliche Variationen von Spektrum zu Spektrum weitgehend unterbunden werden können [168] und aufgrund bestimmter Markerpeaks biologische Partikel sowohl untereinander unterschieden werden können (Speziesunterscheidung) wie auch von anderen Testmaterialien abgegrenzt werden können [208]

Eine noch weitgehend ungeklärte Frage ist, inwieweit Wechselwirkungen in der Atmosphäre Einfluss auf die erhältlichen Peakmuster in den Massenspektren von biologischen Partikeln haben. Denkbar sind Einflüsse auf die spektralen Signaturen von beispielsweise Bakteriensporen durch Kondensation von gasförmigen Luftschadstoffen oder Koagulation mit anderen partikulären Schadstoffen in stark belasteten Atmosphären wie städtischen Gegenden. Um solche Einflüsse zu untersuchen, wurden in der vorliegenden Arbeit Bakteriensporen der Gattung *Bacillus subtilis var. niger* in einer stark belasteten Atmosphäre untersucht. Zu diesem Zweck wurden aerosolisierte Sporen mit Abgas eines benzinbetriebenen Stromgenerators gemischt und die resultierende Mischung mittels ATOFMS analysiert.

10.2. Methodisches

Eine Sporenlösung wurde mit einem Nebulizer (Model 9302A, TSI Inc., St. Paul, MN, USA) in einem Luftstrom von ~2.5 l/min aerosolisiert. Das feuchte Bioaerosol wurde mit einem Diffusionstrockner getrocknet, in dem als Trocknungsmittel aktiviertes Silicagel enthalten war. Das so getrocknete Bioaerosol wurde dann in eine Mischkammer geleitet, die aus Edelstahlrohren aufgebaut war. Das Aerosol wurde mit einer Probenahmepumpe (5 l/min) durch die Mischkammer gezogen und nach der Mischkammer über Kupferrohre direkt zum ATOFMS geleitet.

Zur Mischung mit Verbrennungspartikeln wurde das Abgas eines benzinbetriebenen Stromgenerators für kurze Zeit (90 Sekunden) über ein zusätzliches Ventil in die Mischkammer zugeführt. Der Bioaerosolstrom wurde während der gesamten Zeit konstant gehalten. Um eine bessere Durchmischung der Bakteriensporen mit dem Abgas zu gewährleisten war die Mischkammer s-förmig aufgebaut, da durch diese Anordnung der Gesamtstrom durch die beiden Biegungen eine bessere Durchmischung erfährt. Die

Messungen mit dem ATOFMS wurden ab dem Zeitpunkt zu dem das Abgas zugeführt wurde kontinuierlich durchgeführt und erst beendet wenn die Partikelgrößenverteilung wieder ein klares Maximum bei ca. $0.9 \mu\text{m}$ (typische Größe von Bakteriosporen) aufwies und die Massenspektren keine Anzeichen von Rußpartikeln oder PAK-Signalen mehr aufwiesen, da dann davon ausgegangen werden konnte, dass die gesamte Luft in der Mischkammer durch gefilterte Umgebungsluft ausgetauscht worden war.

Die Bakteriosporen hatten mit diesem Aufbau eine durchschnittliche Verweilzeit von 2 Minuten in der Mischkammer um mit dem Benzinabgas in Wechselwirkung zu treten.

10.3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 10.1 zeigt ein Massenspektrum einer reinen Bakteriospore (*Bacillus subtilis var. niger*). Typische Markerpeaks sind sowohl im positiven wie auch negativen Massenspektrum zu erkennen. Eine genaue Zuordnung ist in Tabelle 10.1 gegeben. Besonders typische Signale sind die Peaks bei $m/z = -173$ (Arginin), $m/z = -167$ und -122 (Dipicolinsäure - DPA) sowie $m/z = -146$ (Glutaminsäure). Dipicolinsäure wird fast ausschließlich in sporenbildenden Bakterien gefunden, Glutaminsäure ist speziell in Bazillussporen vorhanden. Die Signale bei $m/z = -97$ und -79 können Phosphaten zugeordnet werden, die typischerweise in Zellmembranen und Nukleinsäuren gefunden werden. Im positiven Spektrum können die Peaks hauptsächlich Calciumverbindungen

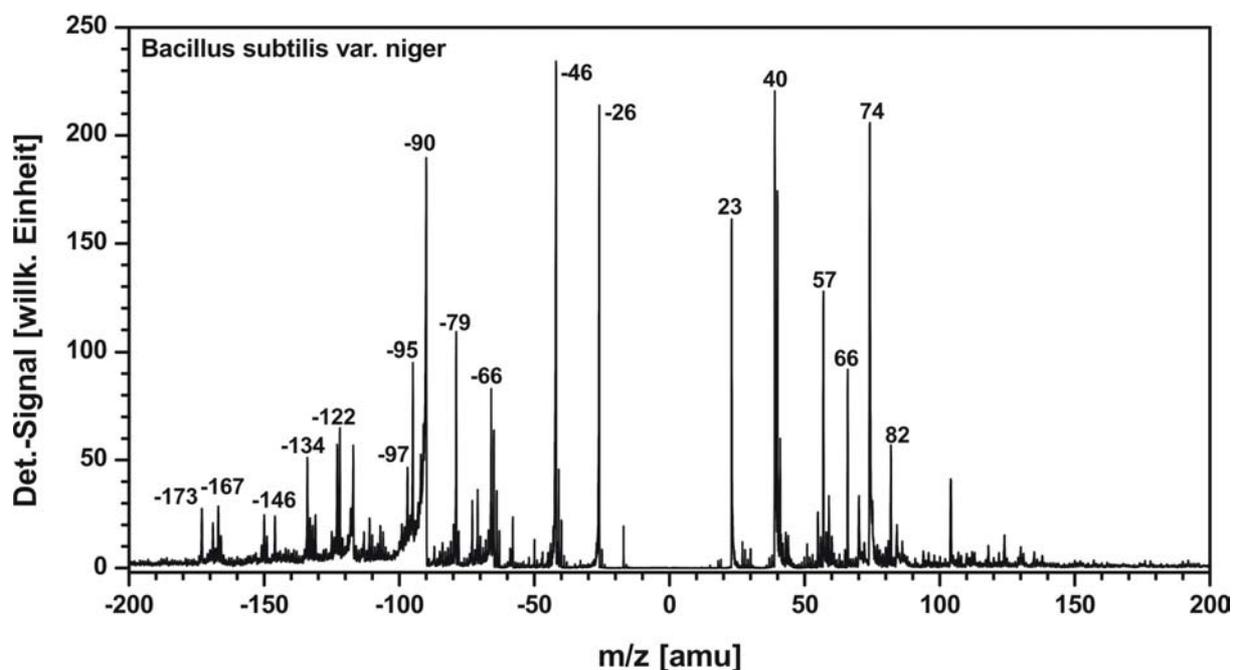


Abb. 10.1 Typisches ATOFMS-Spektrum einer einzelnen Bakteriospore (*B. subtilis var. niger*). Eine Peakzuordnung ist in Tab. 10.1 gegeben.

zugeordnet werden, da die Dipicolinsäure in Sporen normalerweise mit Calciumionen assoziiert ist. Gerade die Peaks im negativen Spektrum, die mit Arginin und DPA identifiziert werden können, eignen sich zur Identifizierung von Bakteriensporen in massenspektrometrischen Anwendungen. Die Zuordnung dieser Peaks ist sicherlich als mutmaßlich anzusehen, entspricht jedoch der Zuordnung von Steele und Mitarbeitern [168] wie auch einigen Peaks, die in Massenspektren von *B.subtilis* Sporen gefunden und zugeordnet werden konnten [251].

m/z [amu]	Summenformel	Verbindung
-173		Arginin
-167		Dipicolinsäure (DPA)
-146		Glutaminsäure
-134		Asparaginsäure
-122		DPA-Fragment
-95/97	$\text{PO}_4^-/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	Phosphat/ Hydrogenphosphat
-90	unbekannt	unbekannt
-79	PO_3^*	Phosphit
-42	CNO^-	Cyanat
-26	CN^-	Cyanid
23	Na^+	Natrium
40	Ca^+	Calcium
57	CaOH^+	Calciumhydroxid
66	CaCN^+	Calciumcyanid
74	Unbekannt	Unbekannt
82	CaCNO^+	Calciumcyanat

Tab. 10.1

Zuordnung der detektierten Massenpeaks für Einzelpartikelspektren von Sporen der Gattung *B. subtilis* var. *niger*.

Das in Massenspektren von reinen Sporenpartikeln vorhandene Peakmuster unterscheidet sich deutlich von dem Muster typischer Abgaspartikel aus Benzinmotorabgas (vgl. Kap. 9).

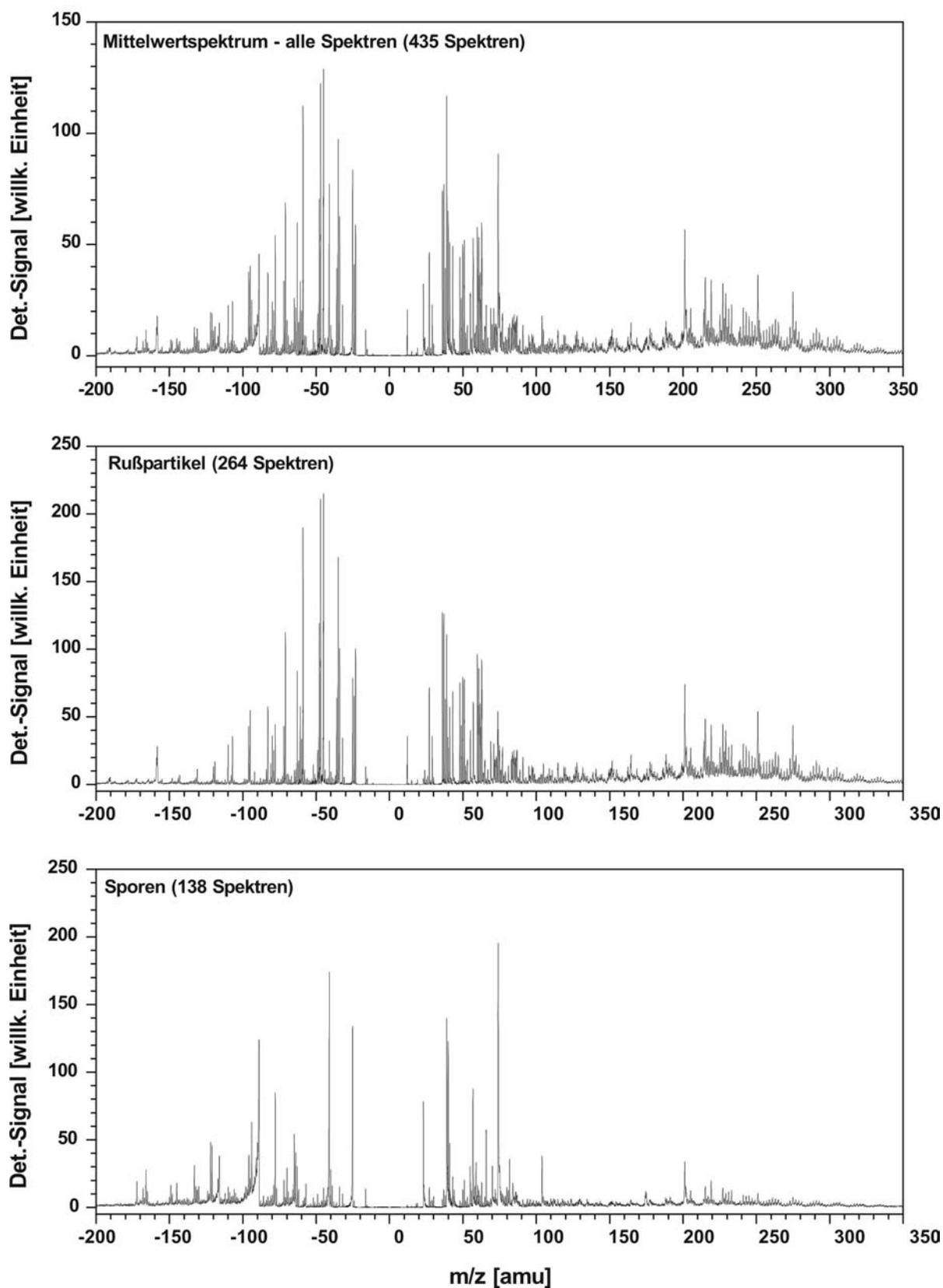


Abb. 10.2 Mittelwertspektren der erhaltenen Cluster nach BART-Analyse der Mischungen aus Motorabgaspartikeln und Bakteriensporen. Details s. Text.

Somit sollte über entsprechende Clusteralgorithmen eine Unterscheidung von Sporen gegenüber anderen luftgetragenen Partikeln möglich sein. Um Wechselwirkungen zwischen den Bakteriosporen und anderen atmosphärischen Bestandteilen zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit Sporen mit Benzinmotorabgas gemischt und die resultierenden Partikel analysiert. Die gesamten erhaltenen Massenspektren wurden mit dem BART-Algorithmus (vgl. Kap. 9) geclustert und die resultierenden Cluster anhand ihrer Mittelwertspektren klassifiziert. In Tabelle 10.2 sind die Messungen mit den entsprechenden Anzahlen an erhaltenen Massenspektren detailliert aufgeführt.

Messung (laufende Nummer)	Anzahl analysierter Spektren	Anzahl Spektren als Rußpartikel identifiziert	Anzahl Spektren als Sporen identifiziert	Nicht klassifizierte Spektren	False negatives nach erster Clustering	False positives nach erster Clustering
1	432	202	209	21	0	0
2	367	151	198	18	6	0
3	291	135	125	41	1	0
4	435	264	138	33	0	1
5	393	252	107	34	0	1
6	474	127	313	34	0	2
7	393	120	244	29	4	1

Tab. 10.2

Übersicht über die durchgeführten Messungen mit Spektrenanzahl der resultierenden Cluster und fehlgeclusterten Partikeln.

Abbildung 10.2 zeigt beispielhaft das Ergebnis einer solchen Clustering (Messung 4 – Tab. 10.2, die Mittelwertspektren der anderen Messungen finden sich im Anhang, Kap. 15.1). Das obere Spektrum zeigt das Mittelwertspektrum über alle Spektren, die analysiert wurden. Sowohl charakteristische Peaks von Sporen (im negativen Massenspektrum) wie auch für Benzinmotorabgas (PAK-Peaks im positiven Massenspektrum) sind deutlich sichtbar. Die beiden unteren Spektren zeigen Mittelwertspektren über alle Cluster, die jeweils als Abgas- oder Sporenpartikel klassifiziert werden konnten. Die Abgaspartikelspektren beinhalten einerseits die typischen Kohlenstoffcluster und anorganischen Peaks wie beispielsweise Phosphate ($m/z = -79, -159$), andererseits das typische PAK-Muster im positiven

Massenspektrum (vgl. Kap. 9). Die Sporenpartikel zeigen im negativen Spektrum das typische Muster der Peaks, wie sie für reine Sporen zu finden sind. Zusätzlich tauchen jedoch im positiven Massenspektrum Massensignale im Bereich oberhalb $m/z = 170$ auf, die mit PAK-Signalen identifiziert werden können und vom Signalmuster her weitgehend den PAK-Mustern der reinen Abgaspartikel entsprechen. Die PAK-Signaturen können somit nicht als alleiniges Entscheidungskriterium für die Zuordnung von Partikeln als aus dem Benzinmotorabgas stammend verwendet werden. Trotz dieser Einschränkung wurde für alle Messungen eine Clusteranalyse durchgeführt um zu untersuchen inwieweit diese PAK-Signale die Mustererkennung beeinflussen.

Die Clusterung in Sporen und Abgaspartikel konnte erfolgreich für alle durchgeführten Messungen erfolgen. Alle resultierenden Cluster konnten über die Peakmuster als Sporen- bzw. Abgaspartikelcluster identifiziert werden. Ein entscheidender Punkt bei solchen Unterscheidungen ist jedoch inwieweit noch fehlgeclusterte Spektren in den jeweiligen Gruppen auftauchen. Um diese Frage zu klären wurden die erhaltenen Cluster nach möglichen abweichenden Spektren durchsucht. Tabelle 10.2 gibt einen Überblick über die durchgeführten Messungen, die analysierten Spektren und die in den jeweiligen Clustern vorhandene Anzahl an Partikeln. Zusätzlich sind die Anzahlen der fehlgeclusterten Partikel gegeben.

Zum Aufspüren fehlgeclusterter Partikel wurde jeweils eine weitere Kombination möglichst eindeutiger Kriterien wie spektrale Information und Partikelgröße verwendet. Um Partikel, die irrtümlicherweise als Rußpartikel geclustert wurden (sog. false negatives) zu finden, wurde im entsprechenden Größenbereich von $0.8 \mu\text{m}$ bis $1.1 \mu\text{m}$ (dem typischen Größenintervall von Bakteriensporen) innerhalb der Rußpartikel nach Spektren gesucht, die im negativen Massenspektrum typische Signale bei $m/z = -173$ und -167 aufweisen. Zur Suche nach Rußpartikeln, die als Sporen geclustert wurden (sog. false positives) wurde ebenfalls die Größe als Entscheidungskriterium einbezogen. Partikel, die aufgrund ihrer Größe nicht als Spore in Frage kamen wurden als false positives gezählt. Innerhalb der verbleibenden Partikel wurde dann auf die Anwesenheit von typischen Kohlenstoffclustern ($m/z = n \cdot 12$) geprüft. Mit diesen zusätzlichen Suchkriterien konnte in den ersten erhaltenen Clustern noch eine geringe Zahl an abweichenden Spektren gefunden werden.

Die Abbildungen 10.3 und 10.4 zeigen jeweils beispielhaft zwei Einzelpartikelspektren solcher fehlgeclusterter Partikel. Die Spektren in Abbildung 10.3 sind mit der zweiten Datenanalyse als false negatives erkannt worden. Die für eine Zuordnung als Spore ausschlaggebenden Massenpeaks im negativen Spektrum sind markiert. Die Zuordnung als Spore allein aufgrund der Signale bei $m/z = -173$ und -167 wird im oberen Spektrum durch

das Vorhandensein anderer typischer Peaks gestützt, wie $m/z = -145$, -134 und -122 .

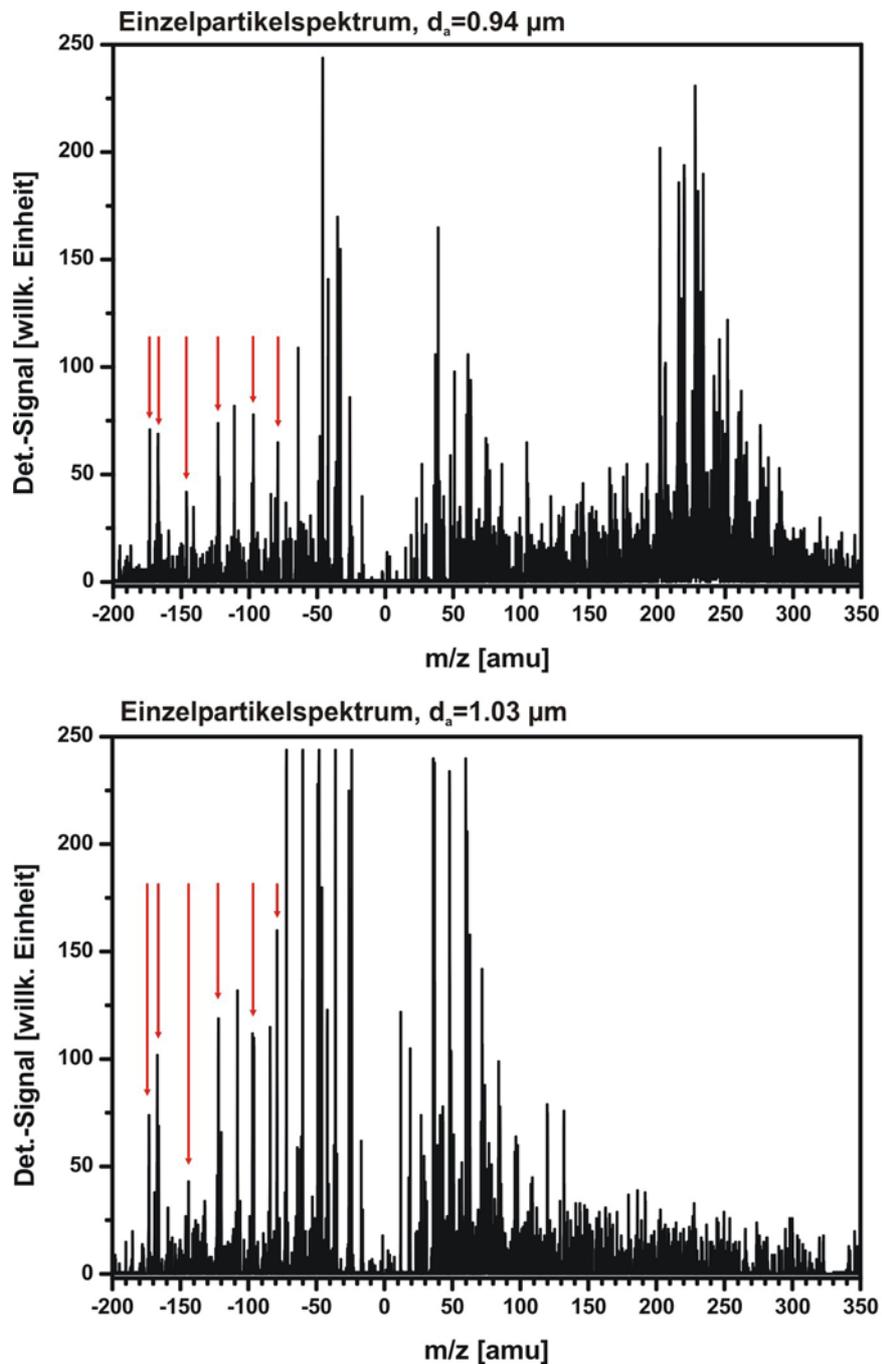


Abb. 10.3 Als false negatives erkannte Partikel. Die typischen Markerpeaks für Bakteriensporen im negativen Massenspektrum sind markiert.

Zusätzlich sind noch die für Sporen typischen Peaks $m/z = -97$ (H_2PO_4^-) und -79 (PO_3^-) markiert. Diese können jedoch als Unterscheidungsmerkmal allein nicht herangezogen werden, da in reinen Abgaspartikeln Phosphate ebenso prominente Peaks darstellen (vgl.

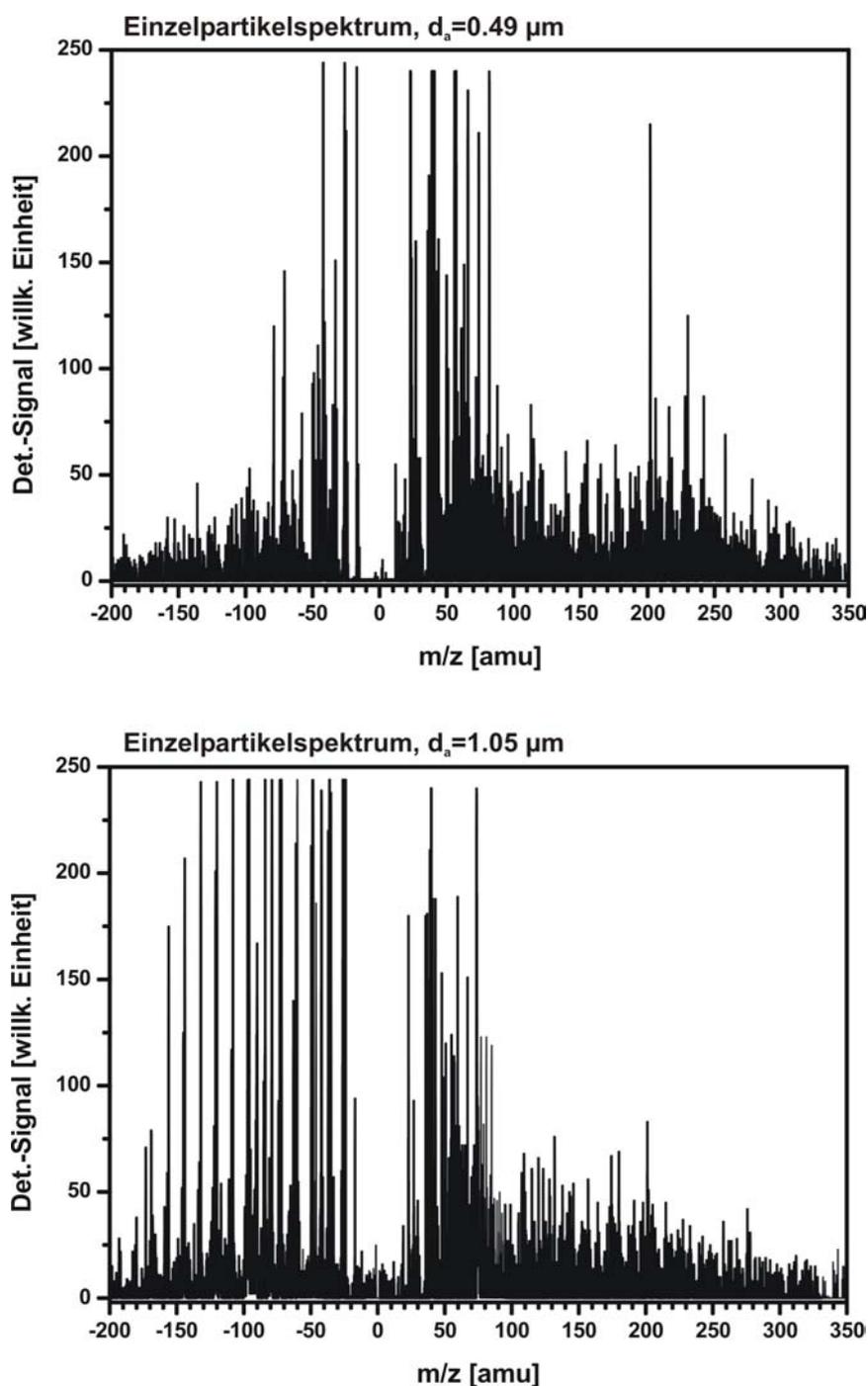


Abb. 10.4 Als false positives erkannte Partikel. Das obere Spektrum wurde aufgrund der Größe ($d_a = 0.49 \mu\text{m}$) als Spore verworfen. Typische Kohlenstoffcluster im unteren Spektrum sind klar zu erkennen, diese führten zur letztendlichen Klassifizierung als Rußpartikel.

Kap. 9). Im positiven Massenspektrum ist eine Entscheidung noch viel schwieriger bzw. nicht möglich, da alle Peaks im positiven Massenspektrum, die typisch für Bakteriensporen sind (vgl. Tab. 10.1), prinzipiell auch Bestandteil von Abgaspartikeln oder sonstigen Umweltaerosolen sein können. Das untere Spektrum in Abbildung 10.3 verdeutlicht die

Schwierigkeit bei der Zuordnung von Massenspektren. Das Spektrum wurde aufgrund der im positiven und negativen Massenspektrum deutlich sichtbaren Kohlenstoffcluster als Rußpartikel klassifiziert. Bei der zweiten Analyse fiel es jedoch wegen des Vorhandenseins der Massensignale bei $m/z = -173$ und -167 als mutmaßliche Spore auf. Eine eindeutige Zuordnung ist hier jedoch noch schwieriger.

Der umgekehrte Fall von Spektren, die als Spore geclustert wurden und sich bei der Zweitanalyse als Rußpartikel herausstellten (false positives) ist in Abbildung 10.4 verdeutlicht. Das obere Spektrum konnte aufgrund der Größeninformation ($d_a = 0.49 \mu\text{m}$) als Spore verworfen werden und somit als Rußpartikel identifiziert werden. Aus dem Spektrum auf den ersten Blick nicht offensichtlich ist der Grund, warum bei der ersten Clusterung dieses Spektrum als Spore klassifiziert wurde. Betrachtet man jedoch die Peakflächen (hier nicht gezeigt) sind die Signale mit dem größten Einfluss auf den resultierenden Vektor im negativen Spektrum bei $m/z = -42$ und -26 sowie im positiven Spektrum bei $m/z = 23, 40, 57$ und 82 . Diese entsprechen genau den anorganischen Peaks, die für Bakteriensporen typisch sind (Tab. 10.1). Das untere Spektrum weist ein typisches Muster von Kohlenstoffclusterpeaks im negativen Massenspektrum auf. Auch hier ist der Grund für die Clusterung als Spore im ersten Durchgang der Analyse nicht sofort ersichtlich. Hier gilt jedoch ebenso, dass die Peakflächen, die für die Clusterung verwendet wurden einige beherrschende Peaks offenbaren ($m/z = -97, -90, 74$), die typisch für Sporen sind. Aufgrund der Kohlenstoffclusterpeaks wurde dieses Spektrum jedoch im zweiten Durchlauf als Rußpartikel gezählt.

Die Spektren in Abbildung 10.3 zeigen auch die möglichen Wechselwirkungen zwischen den Bakteriensporen und dem Abgas auf. Zum Einen kommt es zur Kondensation von PAKs auf die Sporen (oberes Spektrum), zum Anderen scheint das untere Spektrum auf die Anlagerung von einer gewissen Anzahl primärer Rußpartikel hinzudeuten. Dies ist jedoch eine höchst spekulative Aussage, die erst durch weitere Messungen untermauert werden müsste.

Die Beispiele zeigen deutlich die Möglichkeiten wie auch die Limitierungen bei der Zuordnung von Einzelpartikelmassenspektren auf. Gerade die diskutierten Beispiele machen deutlich, dass eine eindeutige Zuordnung von Spektren im Fall von gemischten Partikeln die Verarbeitung von möglichst vielen unabhängigen Parametern erfordert. Im Falle der Wechselwirkung von Bakteriensporen mit Abgas von Benzinmotoren - wie in städtischen Räumen sicherlich vorhanden - können verschiedene Wechselwirkungen der einzelnen Bestandteile auftreten: Zum Einen Kondensation von gasförmigen Bestandteilen auf Partikel,

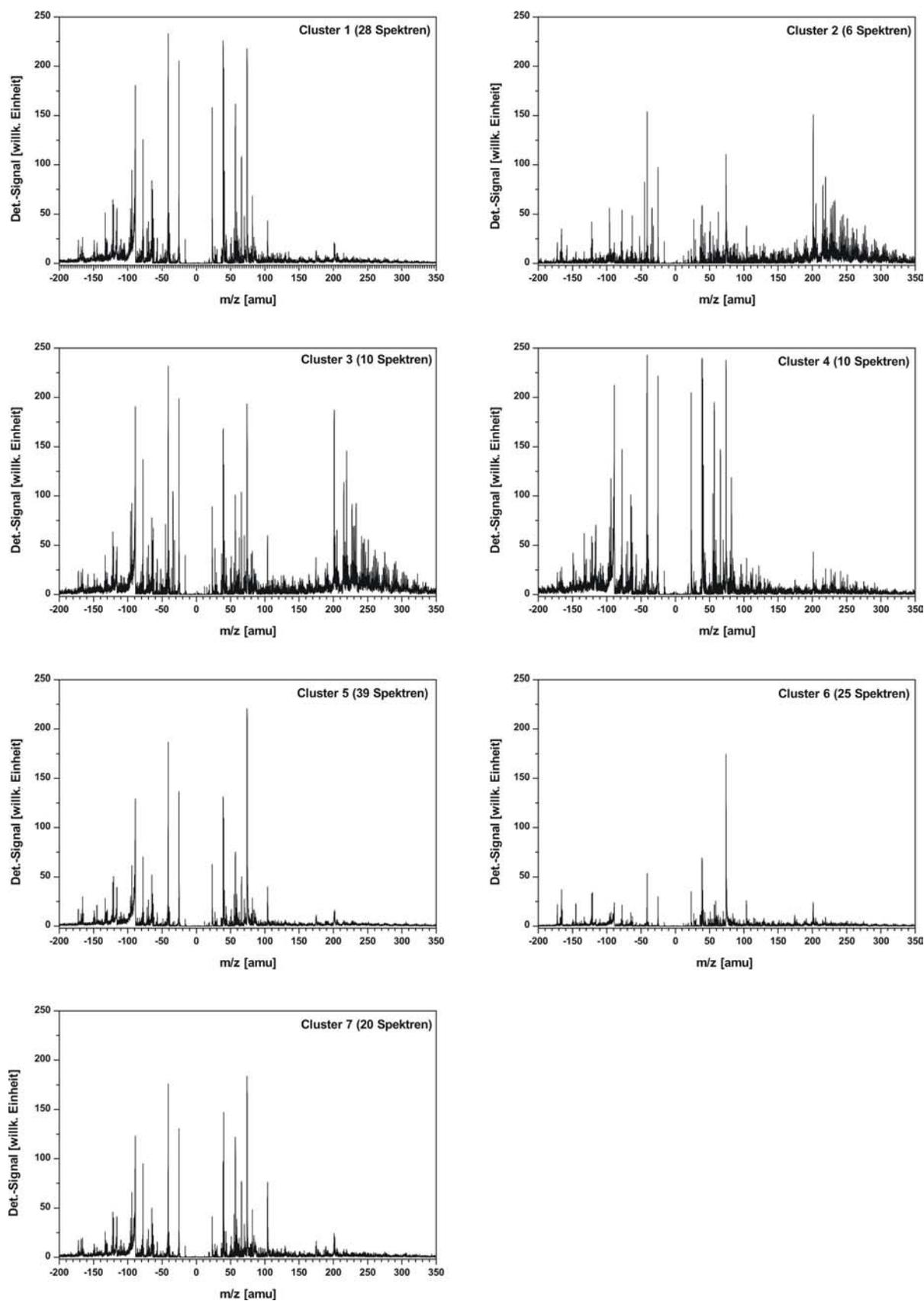


Abb. 10.5 Mittelwertspektren der mit BART-Analyse erhaltenen Cluster der als Sporen identifizierten Partikel aus einem Mischungsexperiment. Details s. Text.

wie im Fall der PAKs in den hier beschriebenen Experimenten, zum Anderen Koagulation von Partikeln unterschiedlicher Herkunft. Während Koagulation von Partikeln unter den Konzentrationsbedingungen in der Atmosphäre nur eine untergeordnete Rolle spielt [2, 3], ist die Kondensation sicherlich ein Vorgang, der bei der Veränderung von Partikeln eine große Rolle spielt. Eine Methode, die Partikel in Umgebungsluft detektieren und identifizieren soll, muss also Merkmale der Partikel analysieren, die von solchen Vorgängen unbeeinflusst bleiben.

Aus diesem Grund wurden für die einzelnen Messungen, die identifizierten Sporenspektren einer nochmaligen Clusterung unterworfen um mögliche Einflüsse der Belegung mit PAKs zu untersuchen. Von den jeweils resultierenden Clustern der einzelnen Messungen wurden Mittelwertspektren ermittelt. Abbildung 10.5 zeigt die erhaltenen Mittelwertspektren für die Clusterung der Messung 4 (vgl. Abb. 10.2, die entsprechenden Mittelwertspektren der resultierenden Cluster finden sich für alle Messungen im Anhang, Kap. 15.2). Insgesamt zeigen nur 26 der insgesamt 138 Spektren ein ausgeprägtes PAK-Muster (Cluster 2-4). Die restlichen Spektren weisen nur geringfügige Signale in diesem Massenbereich auf. Auf den ersten Blick scheint es keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen den Massensignalen der kondensierten PAKs und den Markerpeaks im negativen Massenspektrum zu geben. Für eine genauere Analyse wurden jeweils die aufsummierten Peakflächen der typischen Markerpeaks ($m/z = -173, -167, -144, -136$ und -122) mit den Peakflächen der PAKs ($m/z = 178, 202, 228, 252$) sowie die aufsummierten Peakflächen der PAK-Signale ($m/z = 178, 192, 202, 216, 228, 242, 252, 266$) mit den entsprechenden Peakflächen der Markerpeaks im negativen Massenspektrum korreliert. Die Abbildungen 10.6 und 10.7 zeigen diese Korrelationen. In keinem Fall kann eine eindeutige Korrelation festgestellt werden. Dies bedeutet, dass eine Aufkondensation von gasförmigen Bestandteilen die spektrale Information in den erhaltenen Partikelspektren nicht in eindeutiger Weise verändert. Dies ist auch mit ein Grund, warum die Clusterung entsprechend der Peakmuster, wie oben dargestellt, sehr gut auch für die gemischten Partikel gut funktioniert.

Da für die Entscheidung, ob es sich bei den analysierten Partikeln um Sporen oder Abgaspartikel handelt, die Muster der typischen Sporenpeaks verwendet werden sowie die Zweitanalyse möglicher fehlgeclusterter Spektren auf das Vorhandensein einzelner Peaks gestützt wird, sind hier noch einige kritische Worte angebracht. Die spektrale Information, die mit LDI-ATOFMS zugänglich ist, hängt entscheidend von den gewählten Laserparametern ab. Hierzu zählt vor allem die Energiedichte des Laserstrahls am Ort der Ionisation. Erst ab einer Schwelle von etwa 10^6 W/cm^2 werden Ionen gebildet (vgl. Kap. 7 und [41]), hohe Energiedichten führen jedoch zu starker Fragmentierung der in oder auf den Partikeln vorhandenen Verbindungen. Typischerweise besitzt das Energieprofil eines Laserstrahls die

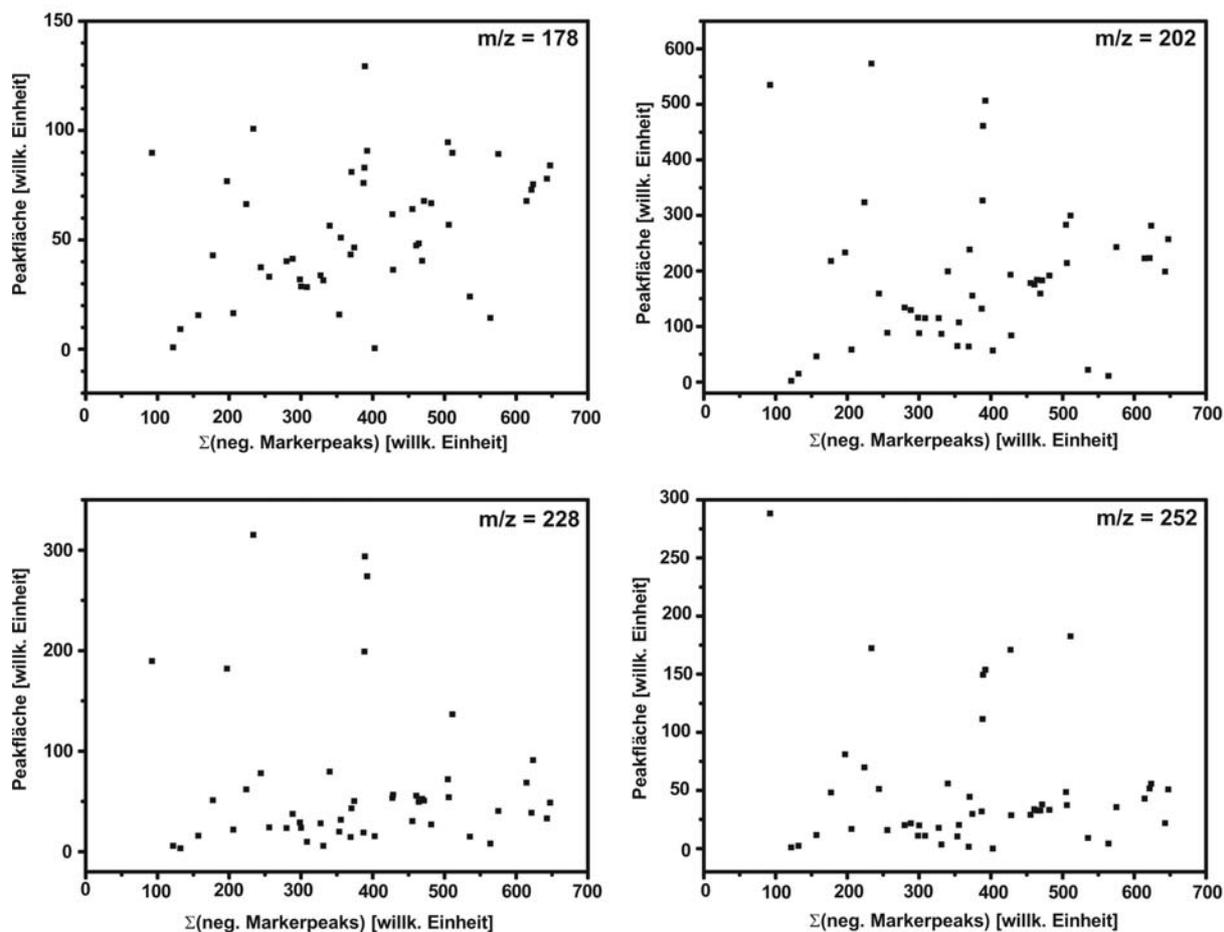


Abb. 10.6 Korrelation der PAK-Peakflächen mit den summierten Peakflächen der organischen Markerpeaks im negativen Massenspektrum der Bakteriensporen.

Form einer Gauskurve. Daraus folgt, dass die Energiedichte, der ein Partikel ausgesetzt ist, entscheidend davon abhängt, wo im Laserfokus es getroffen wird. Somit können auch bei niedrigen Laserenergien im Fokus Bedingungen auftreten, die eine starke Fragmentierung hervorrufen [168]. Diese starke Fragmentierung führt damit zum Verschwinden der für die Identifizierung von Partikeln wichtigen Peaks, wie beispielsweise die Signale bei $m/z = -173$ und -167 . Etwaige gemischte Partikel, die durch Kondensation oder Koagulation in der Atmosphäre chemisch verändert wurden können dann u.U. nicht mehr zweifelsfrei zugeordnet werden oder werden aufgrund fehlender Information falsch klassifiziert. Eine Möglichkeit solche Schwankungen aufgrund des Laserstrahlprofils zu umgehen, ist die Verwendung eines flat-top Lasers, bei dem das Strahlprofil so angepasst wird, dass die Energieverteilung im Strahl homogen ist [212].

Noch deutlicher wird das Problem der Sporenidentifizierung, wenn man beachtet, dass das Signalpaar bei $m/z = -173$ und -167 so nur in Sporen der Gattung *B. subtilis var. niger* vorkommt.

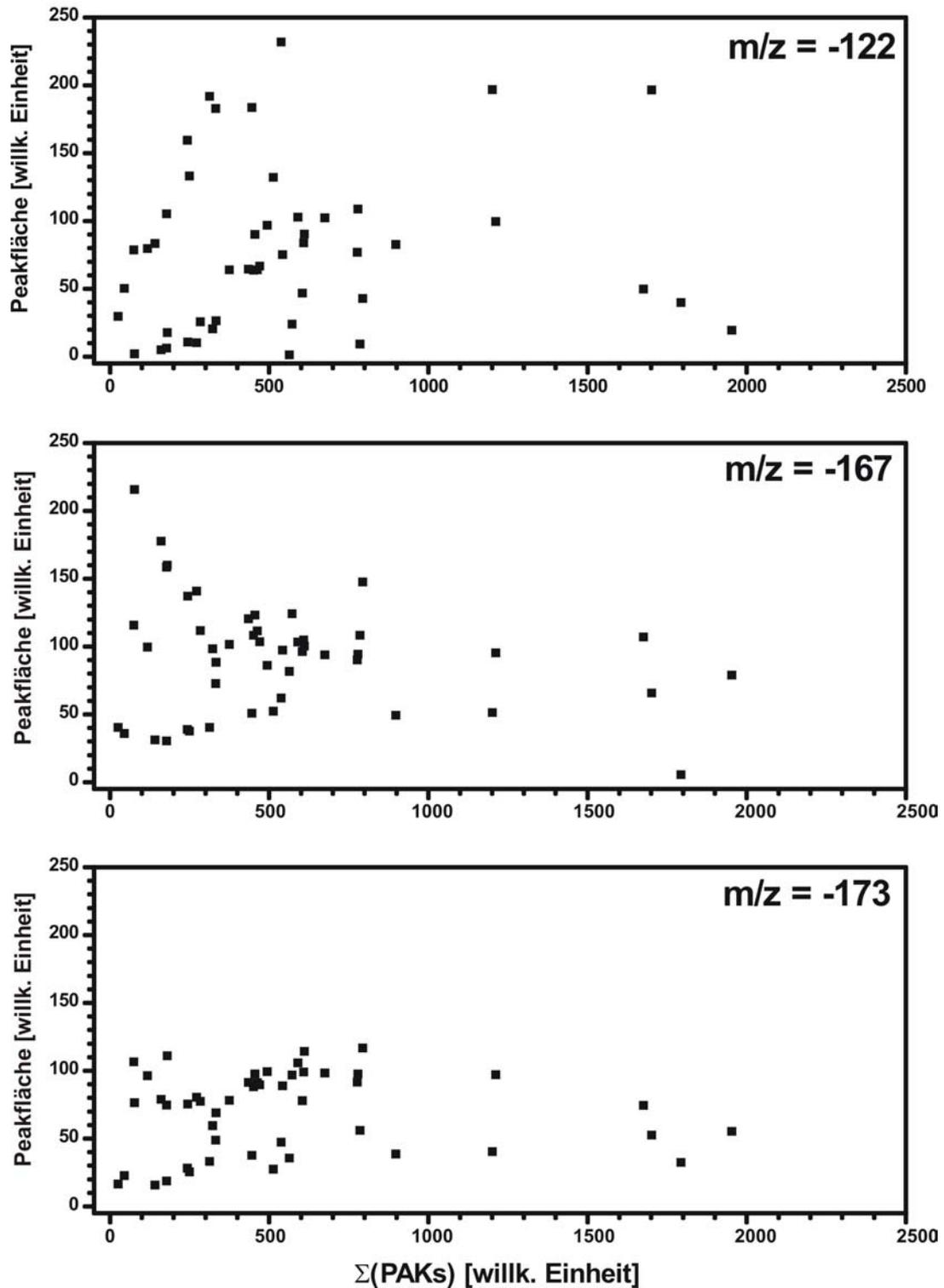


Abb. 10.7 Korrelation der Peakflächen der organischen Markerpeaks mit den summierten Peakflächen der PAK Peaks im positiven Massenspektrum der als Bakteriensporen identifizierten Partikel.

Arginin, das für den Peak bei $m/z = -173$ verantwortlich ist kann in anderen Bacillussporen (z.B. *Bacillus thuringiensis*) nicht nachgewiesen werden [208]. Auch wenn die Ergebnisse dieser Arbeit viel versprechende Hinweise auf die mögliche Identifizierung von biogenen Partikeln geben, ist gerade hinsichtlich der Wechselwirkung mit und der Quereinflüsse von anderen Partikelquellen weitere Arbeit notwendig, um die Anzahl eindeutiger Marker für die korrekte Partikelklassifizierung zu erhöhen.

10.4. Zusammenfassung

Die Analytik von Biopartikeln im Gemisch mit Aerosolteilchen aus Verbrennungsprozessen wie hier diskutiert einem Benzinmotor, kann über für die jeweilige Partikelorte typische Markerpeaks zu einer Klassifizierung und Identifizierung von Einzelpartikeln dienen. Mittels intelligenter Clusteralgorithmen lassen sich die einzelnen Partikel definierten Gruppen zuordnen und erlauben damit eine Quellenzuordnung. Zu beachten ist allerdings, dass bei der Klassifizierung über Markerpeaks die Güte entscheidend von der Art der Partikel abhängt. So ist eine Unterscheidung zwischen Rußpartikeln und Bakteriosporen recht eindeutig zu bewerkstelligen, da es jeweils typische Massensignale für die jeweiligen Partikelklassen gibt.

Eine Klassifizierung sehr ähnlicher Partikel ist jedoch mit den hier beschriebenen LDI-Methoden nur schwierig zu erreichen. Gerade vor dem Hintergrund einer Speziesklassifizierung verschiedener Biopartikel müssen hier verfeinerte Analysetechniken entwickelt werden. Eine Möglichkeit dafür stellt die Trennung der Desorption und Ionisation dar. Hierbei können neutrale organische Moleküle in die Gasphase desorbiert werden, die dann erst in einem zweiten Schritt ionisiert werden. Dadurch sollte eine genauere Information über die organische Zusammensetzung der Partikel zugänglich sein. Erste Untersuchungen zur Anwendung dieser Technik werden im letzten Kapitel dieser Arbeit an Filterproben von Umweltaerosolproben dargestellt. Auch wenn diese Technik noch eine off-line Analytik darstellt, ist eine Übertragung auf on-line Methoden durch Kombination der Geräte denkbar und eröffnet daher interessante Aspekte für weitergehende Arbeiten.

11. Zweistufige Laserdesorption/ionisation (L2MS) zur Analytik von Umweltaerosolproben

11.1. Einleitung

Die Aufklärung der chemischen Zusammensetzung der organischen Phase in Partikeln aus dem Umweltaerosol spielt in der Aerosolanalytik eine zentrale Rolle. Gerade hinsichtlich des vermuteten, aber weitgehend unbekanntes, Einflusses von Organika auf die menschliche Gesundheit sind analytische Techniken notwendig, die Zugang zur organischen Fraktion der Aerosolpartikel ermöglichen. Wie in den vorigen Kapiteln schon angesprochen, ist aufgrund der Ionisationsbedingungen bei LDI-Methoden wie ATOFMS die Analytik von organischen Verbindungen schwierig bis unmöglich. Dies gilt insbesondere, wenn in komplexen Proben wie dem Umweltaerosol Einzelverbindungen analysiert werden sollen. Aus diesem Grund müssen für eine speziesspezifische Analytik andere Methoden verwendet werden. Übliche Standardmethoden wie GC-MS können zwar einen gewissen Teil der organischen Fraktion auflösen, jedoch bleiben viele Verbindungen unter einem großen nicht aufgelösten – für das Umweltaerosol typischen – Peak verborgen. Abbildung 11.1 zeigt die mit GC-MS bisher identifizierten Verbindungen des Umweltaerosols [172]. Wie leicht zu erkennen ist, stellt diese Fraktion den geringsten Anteil dar. Innerhalb der identifizierten Verbindungen stellen Alkane und andere aliphatische Verbindungen die weitaus größte Fraktion.

Eine neue Technik, mit der die Identifizierung der nicht aufgelösten Spezies bewerkstelligt werden kann, ist die zweidimensionale Gaschromatographie, die sogenannte „comprehensive GCxGC-MS [215, 216]. Hier werden zwei chromatographische Trennmechanismen (Flüchtigkeit und Polarität) verwendet um die Komponenten in zwei verschiedenen gekoppelten chromatographischen Säulen zu trennen. In jüngster Zeit wurden zahlreiche Beispiele für die Anwendung von GCxGC für die Analytik von petrochemischen Mischungen [217] und flüchtigen organischen Verbindungen in der Atmosphäre [218] veröffentlicht. Ebenso über die Kopplung mit time-of-flight Massenspektrometrie (GCxGC-TOFMS) wurde berichtet [219-221]. Gerade im Bereich der zweidimensionalen Gaschromatographie können sehr viele Verbindungen getrennt und mit der massenspektrometrischen Kopplung identifiziert werden.

Diese Techniken sind allerdings recht zeitaufwendig und erfordern einen hohen Aufwand an Probenvorbereitung. Für eine relativ schnelle Analytik rücken daher wiederum laserbasierte Methoden in den Mittelpunkt des Interesses. Aufgrund der oben und in den vorangehenden Kapiteln besprochenen Probleme sind die einfachen LDI-Methoden jedoch für eine Analytik

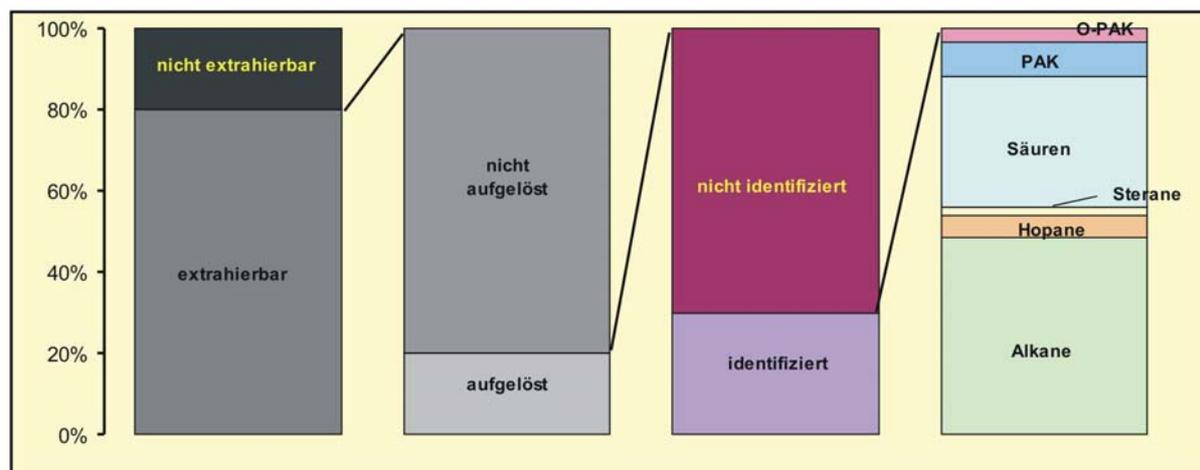


Abb. 11.1 Ungerösten Analytik der organischen Fraktion im Umweltaerosol nach [172].

der organischen Fraktion von komplexen Proben nur bedingt geeignet. Eine Möglichkeit dies zu umgehen, ist die Trennung des Desorptions- und Ionisationsschrittes (zweistufige Laserdesorption/ionisation – L2MS). Hierbei wird durch die Verwendung von 2 Lasern die Desorption von der Ionisation zeitlich getrennt. Dies ermöglicht zum Einen die separate Einstellung der Laserparameter für Desorptions- und Ionisationsvorgang je nach spezifischen Anforderungen, wie auch die Verwendung verschiedener Laserwellenlängen für die Ionisation und damit unterschiedliche Selektivitäten und Sensitivitäten.

Im Bereich der Laserdesorptionsmethoden sind in den letzten Jahren viele Arbeiten zur organisch chemischen Analytik durchgeführt worden. So konnten beispielsweise Biomoleküle fragmentfrei desorbiert werden und mit einem UV-Laser resonant ionisiert werden [222]. Ähnliche Arbeiten wurden auch zum quantitativen Nachweis von Aminosäuren angewendet [223]. Weiterer Schwerpunkt bisheriger Arbeiten zu L2MS war die Analytik von PAKs in unterschiedlichsten Proben von Meteoritenmaterie [224], kontaminierten Bodenproben [225], Wasserproben [43] bis hin zu Aerosolen [226]. Auch Einzelpartikelanalytik wurde mit L2MS durchgeführt, wobei die Partikel entweder auf einem Probenträger gehalten waren [227, 228] oder direkt die zweistufige Laserdesorption/ionisation in die ATOFMS-Technik implementiert wurde [170, 229]. Einen ausführlichen Überblick über die Technik sowie Anwendungen in verschiedensten Bereichen der analytischen Chemie findet man in [44].

REMPI als Ionisationsmethode ist sehr selektiv und empfindlich für aromatische Verbindungen (vgl. Kap. 2.7.1). Für eine Analytik von aliphatischen Verbindungen wie Aldehyden und Ketonen sowie langkettigen Kohlenwasserstoffen ist jedoch die REMPI-Technik nicht geeignet. Eine Möglichkeit stellt hier die Einphotonenionisation mit Vakuum-

UV-Photonen dar (vgl. Kap. 2.7.2). Mit der VUV-SPI Technik sind auch aliphatische organische Kohlenwasserstoffe einer Analytik mittels lasermassenspektrometrischen Methoden zugänglich [56-58], so dass eine Kopplung dieser Ionisationsmethode mit der Laserdesorption eine viel versprechende analytische Technik darstellt.

In unserer Arbeitsgruppe wurde ein mobiles L2MS-TOFMS entwickelt [45, 46] und mit einer VUV-Zelle ausgestattet um über die Erweiterung des Wellenlängenbereiches hin zu kurzen Wellenlängen (SPI@118 nm) die Ionisation von aliphatischen Verbindungen zu ermöglichen. Erste Untersuchungen an Umweltaerosolproben sollten zeigen, inwieweit diese lasermassenspektrometrische Technik zur Analytik der organischen Fraktion des Umweltaerosols geeignet ist.

11.2. Methodisches

PM 2.5 - Umweltaerosolproben wurden mit einem handelsüblichen PM 2.5 Sammler auf Quarzfaserfiltern (Munktell T293, Grycksbo, SE) gesammelt. Die Probenahmestelle befand sich in unmittelbarer Nähe einer stark befahrenen Straße (Ingolstädter Landstr., München). Proben wurden in 24-stündigen Intervallen genommen. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden an einem Freitag und einem Samstag genommen, zwei Tagen, die sich aufgrund des Verkehrsaufkommens stark unterscheiden. Für die L2MS-Messungen wurden kleine Stücke (Durchmesser 6 mm) aus dem Probenfilter ausgestanzt und mit doppelseitigem Klebeband auf den Probenhalter aufgeklebt [45]. Die so vorbereiteten Proben wurden dann in das Gerät eingeführt und sofort analysiert. Eine weitergehende Probenaufbereitung fand nicht statt.

Für die einzelnen Untersuchungen wurde jeweils die Ionisationslaserenergie wie auch die Energie des Desorptionlaser angepasst, um etwaige Einflüsse der Laserenergien auf die erhaltenen Spektren zu ermitteln. Die Spektren, die über den Zeitraum einer vollständigen Umdrehung des Probenellers (1 Minute) aufgenommen wurden, wurden vor der weiteren Auswertung gemittelt um etwaige Effekte unterschiedlich starker Filterbelegung auszugleichen. Die gerätespezifischen Parameter sind - soweit nicht anders angegeben - in Kapitel 2.7 zu finden.

11.3. Ergebnisse und Diskussion

Die genommenen Aerosolproben wurden zuerst mit GCxGC-FID auf ihre Zusammensetzung hin untersucht, um einen ersten Überblick auf zu erwartende Unterschiede und Gemeinsamkeiten zu erhalten [230]. Abbildung 11.2 zeigt die erhaltenen zweidimensionalen Chromatogramme der beiden Proben. Auf den ersten Blick wird deutlich, dass die

Gesamtmenge an organischem Material in der Freitagsprobe höher ist als in der Samstagprobe. Dies war aufgrund des stark erhöhten Verkehrsaufkommens am Freitag zu erwarten. Die Hauptunterschiede zwischen den beiden Proben zeigen sich in spezifischen Verbindungsklassen. Im unteren Bereich der Chromatogramme finden sich die Alkane, Alkene und Cycloalkane. In der Freitagsprobe weisen diese Verbindungen eine stark erhöhte Intensität auf, was durch die stärkere Rotfärbung der Peaks wie auch den insgesamt stärkeren Untergrund (stärkere Blaufärbung) gekennzeichnet ist. Die am Freitag genommene Probe weist somit deutlich größere Mengen an aliphatischen Verbindungen auf als die Samstagprobe. Da die Zusammensetzung des Aerosols an dieser Probenahmestelle (in unmittelbarer Nachbarschaft einer stark befahrenen Straße) stark von der Emission aus Benzin- und Dieselmotoren bestimmt wird, ist der hohe Gehalt an Kohlenwasserstoffen erklärbar.

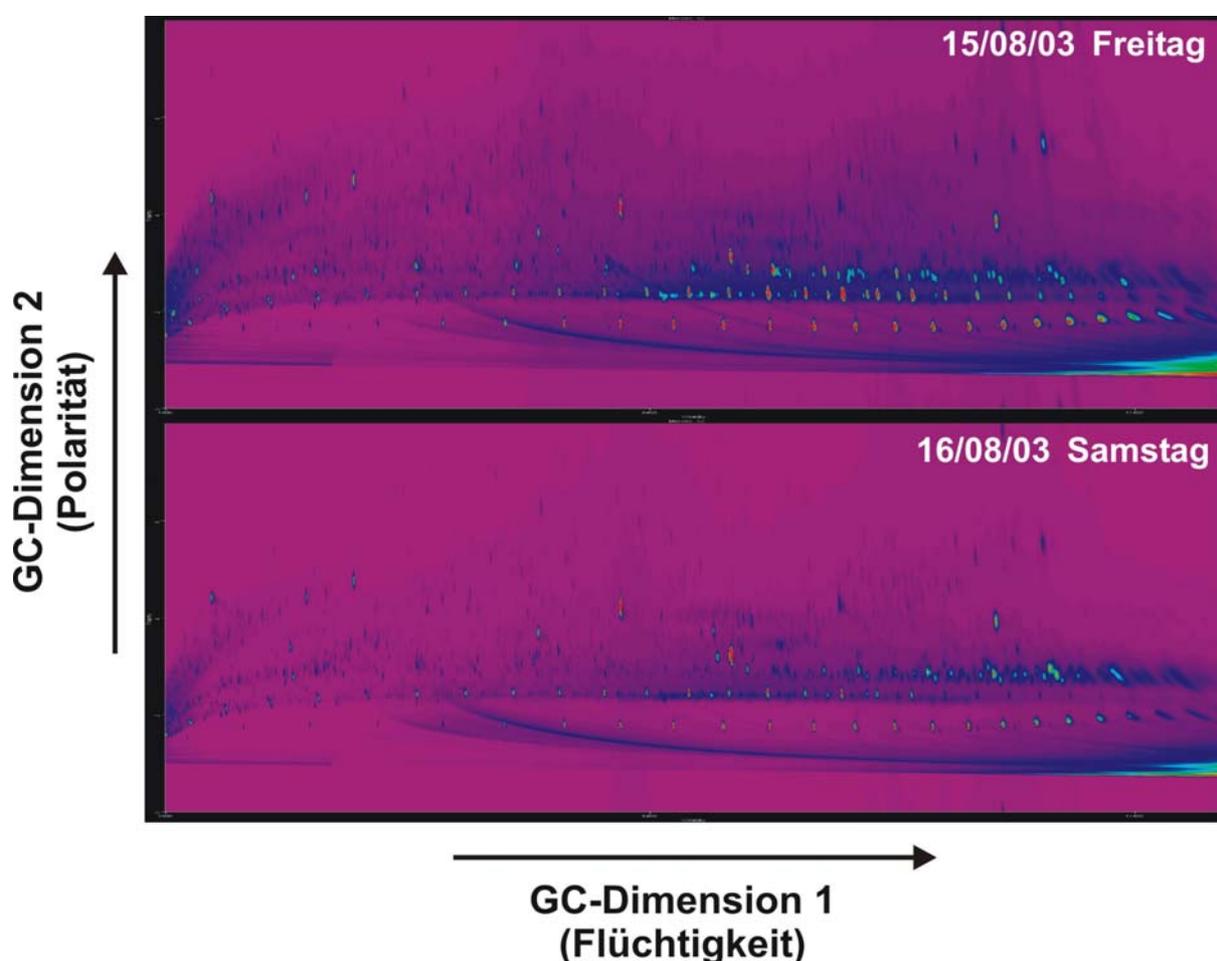


Abb. 11.2 Zweidiemsnionale Gaschromatogramme (GCxGC-FID) der untersuchten Umweltaerosolproben. Deutliche Unterschiede im Muster sind erkennbar.

Im oberen Bereich der 2D-Chromatogramme kommen die aromatischen Verbindungen zu liegen. Einkernige Aromaten (Benzol und Benzolderivate) sowie Naphthalinderivate liegen

auf Linien oberhalb der aliphatischen Verbindungen, der obere Bereich der Chromatogramme wird von den mehrkernigen Aromaten dominiert. Auch hier weisen die Proben Unterschiede bezüglich der Menge an detektierten Substanzen auf, allerdings sind die Unterschiede in diesen Substanzgruppen nicht so stark ausgeprägt wie bei den Aliphaten.

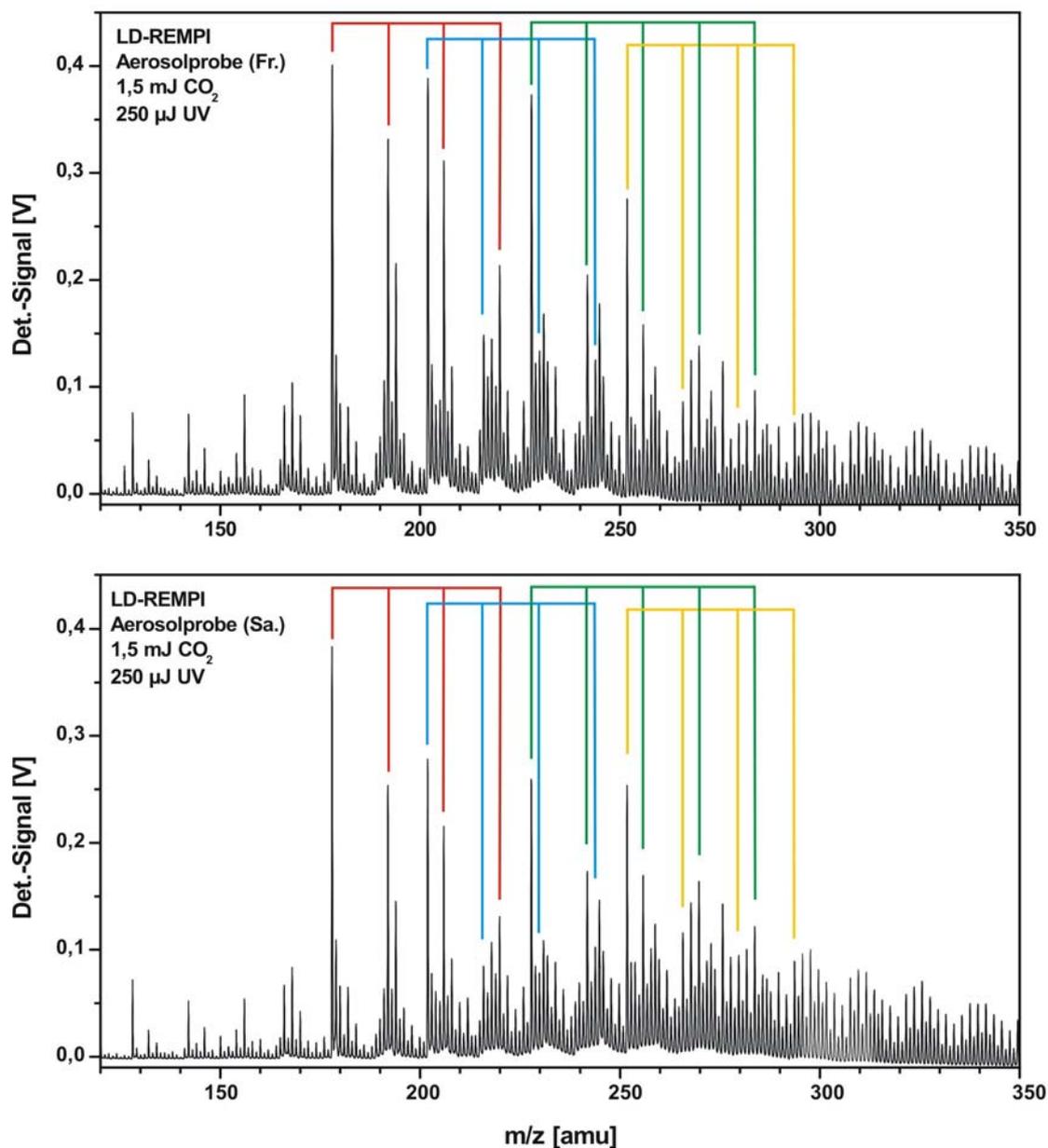


Abb. 11.3 LD-REMPI Spektren derselben Umweltaerosolproben. Die Reihen der methylierten Aromaten sind farblich gekennzeichnet.

Abbildung 11.3 zeigt LD-REMPI Spektren von den entsprechenden Filterproben. Die CO_2 -Energie betrug jeweils 1.5 mJ ($1.9 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$), die Energie des Ionisationslasers 250 μJ .

Das obere Spektrum zeigt das LD-REMPI Spektrum der Freitagsprobe, das untere dasjenige der Samstagsprobe. Wie aus den GCxGC-Chromatogrammen zu erwarten war ist kein großer Unterschied feststellbar. REMPI als Ionisationsmethode ist sehr selektiv für aromatische Verbindungen, speziell mehrkernige Aromaten werden sehr effizient durch Laserlicht der verwendeten Wellenlänge von 266 nm ionisiert. Man erkennt in beiden Spektren die prominenten Grundgerüste der drei-, vier- und fünfkernigen Aromaten und ihrer methylierten Derivate. In rot gekennzeichnet sind Phenanthren ($m/z = 178$) und entsprechende methylierte Derivate, in blau dargestellt Pyren ($m/z = 202$) und Derivate, Chrysen ($m/z = 228$) und Methylchrysene sind grün markiert sowie in orangegelb Benzo-(a)-pyren ($m/z = 252$) und Derivate. Die beiden Proben weisen keine signifikanten Unterschiede auf, was aus den 2D-Chromatogrammen zu erwarten war. Die Zusammensetzung der Proben ist damit bezüglich der aromatischen Bestandteile im Wesentlichen sehr ähnlich.

LD-REMPI eignet sich sehr gut für die Analytik von aromatischen Verbindungen in Aerosolproben [43, 170, 226, 231]. Durch die Art des Ionisationsprozesses ist allerdings die Analytik von aliphatischen Verbindungen nicht möglich. Gerade diese organische Fraktion ist jedoch hinsichtlich der Zusammensetzung des Umweltaerosols von großem Interesse, wie es auch die 2D-Chromatogramme zeigen.

Wie oben angesprochen stellt die VUV-SPI Technik eine Möglichkeit zur Ionisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe dar (vg. Kap. 2.6.2). Da es sich bei der VUV-Ionisation um eine weiche und daher fragmentfreie Ionisationsmethode handelt, sollten daher auch die aliphatischen Verbindungen für die Analytik zugänglich sein.

Abbildung 11.4 zeigt LD-VUV Spektren derselben Aerosolproben. Die CO_2 -Energie wurde wie bei den LD-REMPI Spektren auf 1.5 mJ eingestellt ($1.9 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$). Die VUV-Zelle wurde mit 355 nm Strahlung mit einer Leistung von 300 mW gepumpt. Aus Gasphasenmessungen mit einer vergleichbaren Zelle ist bekannt, dass mit dieser Pumpleistung und Geometrie eine ausreichend hohe Empfindlichkeit erreicht werden kann (Nachweisgrenze 45 ppb für Benzol bei Mittelung über 5 Spektren [232, 233]).

Trotz der relativ geringen Desorptionsenergie von 1.5 mJ, was einer Leistungsdichte von ca. $1.9 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ im Desorptionsfokus entspricht, kommt es zu einer starken Fragmentierung der Kohlenwasserstoffe. Alkylfragmente ($m/z = 43, 57, 71, 85$ und 99) mit dem üblichen Peakmuster sind der beherrschende Hauptbestandteil der Spektren. Diese Muster entsprechen den Alkylmustern, die bei thermischer Desorption und daraufhin folgender Fragmentierung zu erwarten sind [234].

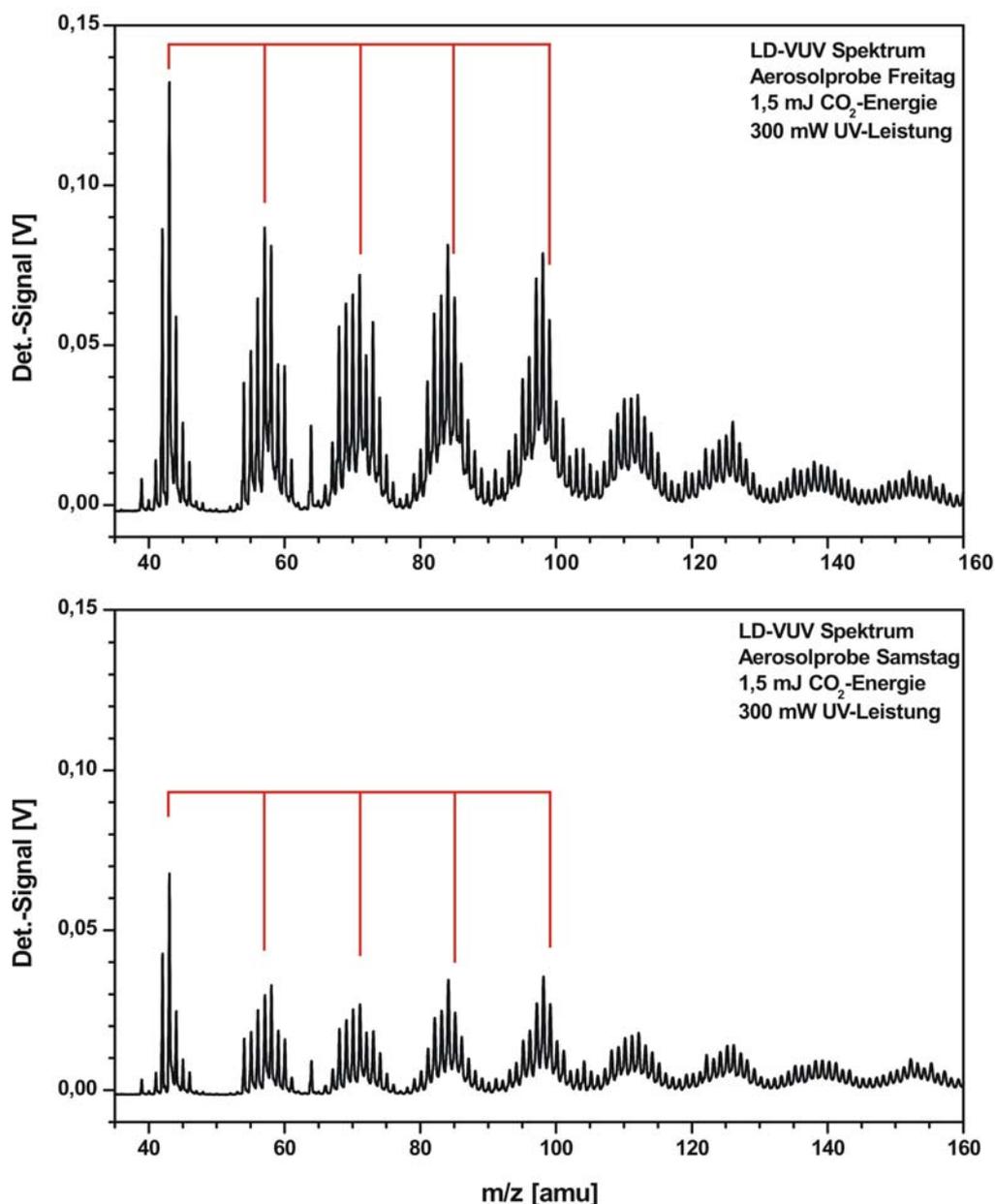


Abb. 11.4 LD-VUV Spektren der Umweltaerosolproben aus Abb. 10.2 und 10.3. Beide Spektren werden durch typische Alkylfragmentmuster beherrscht, wobei die Freitagprobe eine stärkere Signalintensität aufweist.

Obwohl die Spektren keine molekulare Information über die Zusammensetzung der Aerosolproben ermöglichen, zeigen sie dennoch den signifikanten Unterschied zwischen den Proben auf, wie auch aus den GCxGC Chromatogrammen hervorgeht. Die Signalintensität der Alkylfragmente und damit deren absolute Menge sind für die Samstagprobe sehr viel geringer als für Freitag. Da die Zusammensetzung des Aerosols aufgrund der Straßennähe von Fahrzeugemissionen dominiert wird, ist dieser Unterschied eindeutig auf die veränderte Emissionssituation an den beiden Tagen zurückzuführen. Eine genaue Beschreibung der Zusammensetzung ist allerdings mit den fragmentüberladenen Spektren nicht möglich.

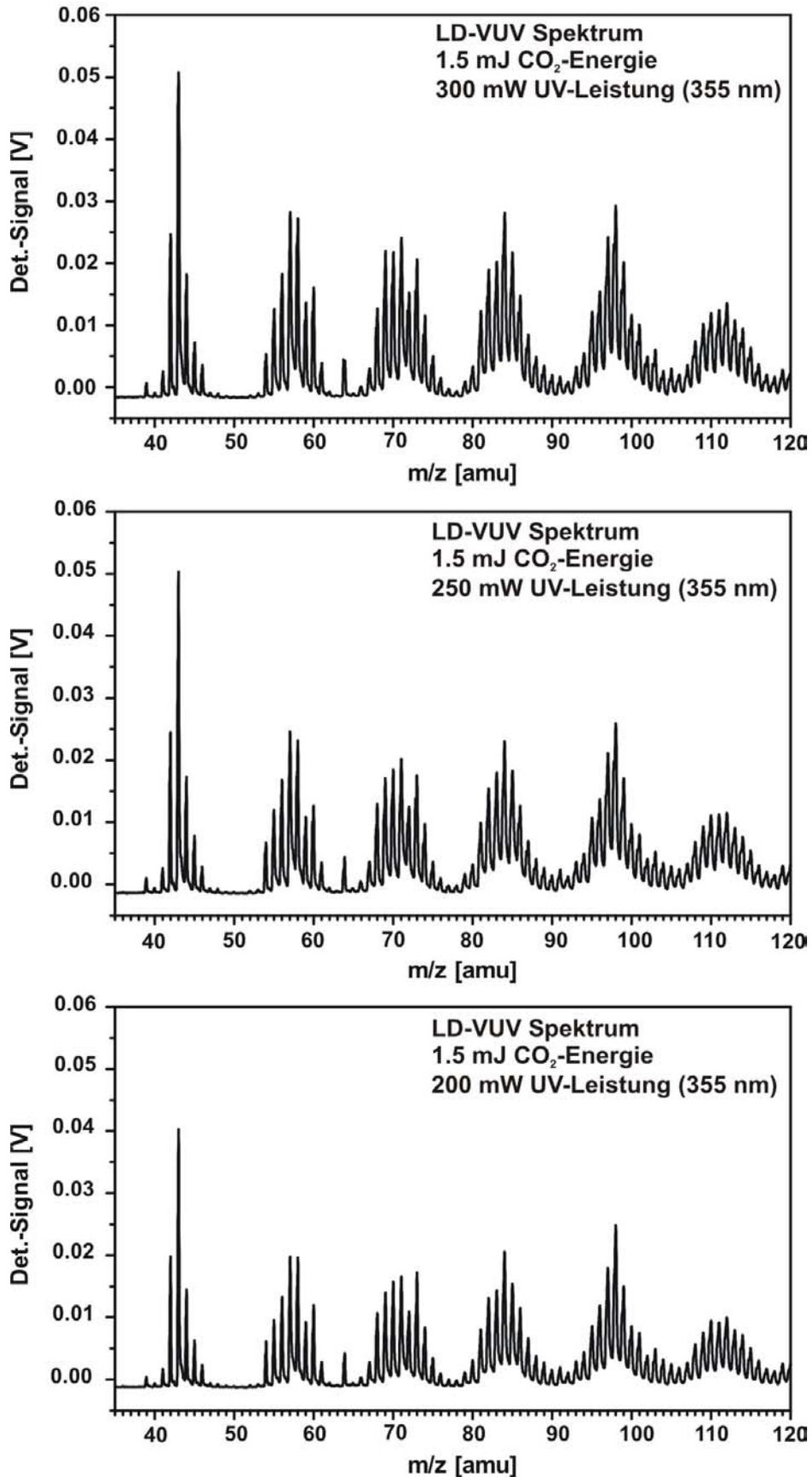


Abb. 11.5 Abhängigkeit der LD-VUV Spektren von der Pumpenergie des UV-Lasers zur Erzeugung der 118 nm Strahlung.

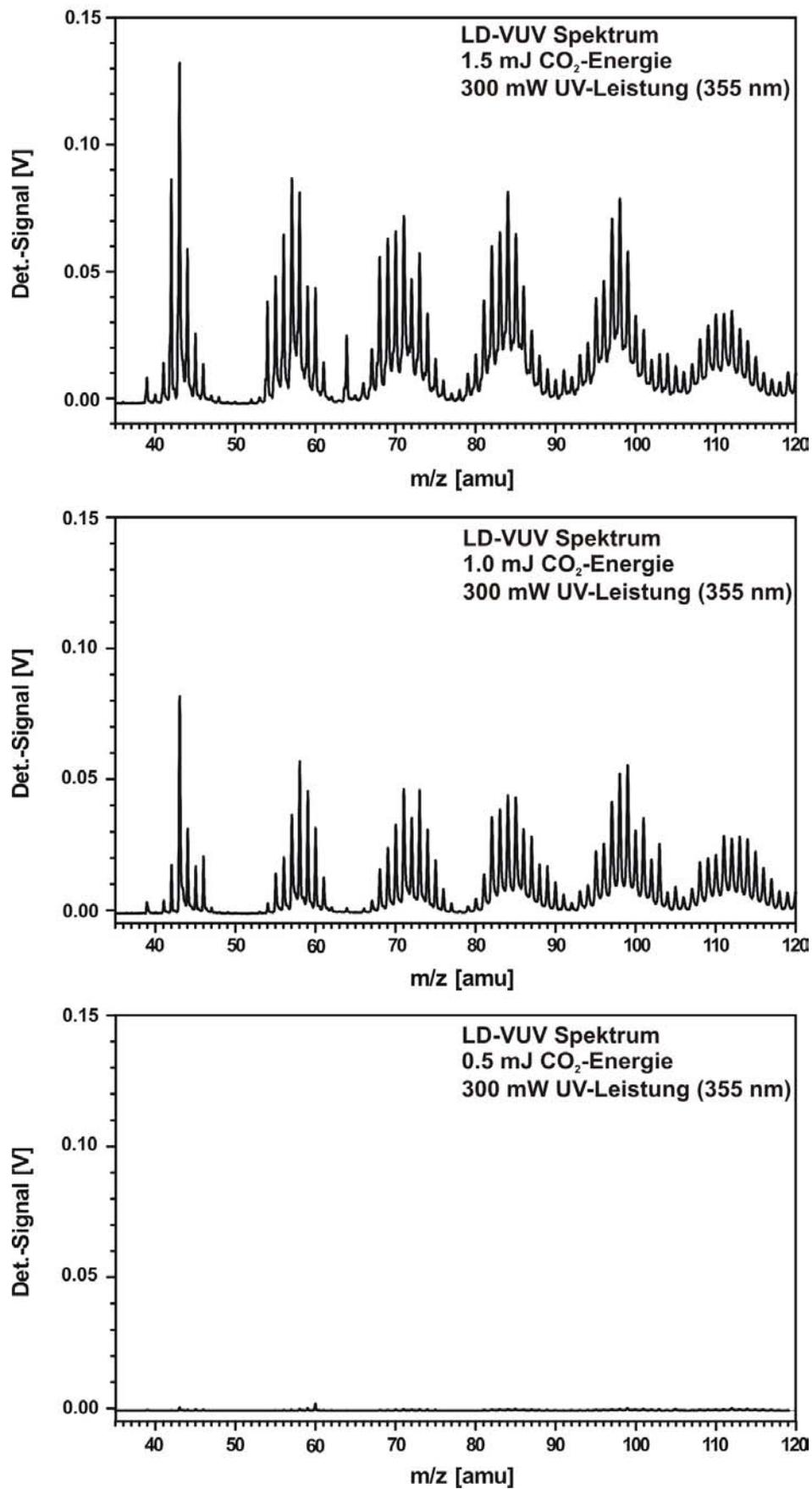


Abb. 11.6 Abhängigkeit der LD-VUV Spektren von der verwendeten Energie des CO₂-Desorptionslasers.

Um zu überprüfen, inwieweit die Laserenergien Einfluss auf die Spektren haben, um etwaige Fragmentierung der langkettigen Aliphaten zu verhindern, wurden Messungen mit unterschiedlichen CO₂-Energien wie auch unterschiedlichen Pumpleistungen des 355 nm Lasers zur Generierung der VUV-Strahlung durchgeführt. Abbildungen 11.5 zeigt die erhaltenen Spektren in Abhängigkeit der Pumpleistung des UV-Lasers, Abbildung 11.6 stellt die Spektren der entsprechenden Proben mit unterschiedlicher verwendeter Desorptionsenergie dar. Auffallend ist, dass bei Verringerung der VUV-Energie die Signalintensität abnimmt, nicht jedoch das erhaltene Fragmentierungsmuster. Entsprechendes gilt für die Verringerung der Desorptionsenergie. Hier sinkt die Signalintensität des Gesamtspektrums ebenso ab, die Fragmentierungsmuster bleiben jedoch erhalten. So sind bei einer CO₂-Energie von 0.5 mJ (6.4×10^5 W/cm²) kaum noch Massensignale detektierbar. Dies weist auf einen Schwellenwert hin, ab dem die Desorptionsenergie erst ausreicht um Material aus der Matrix thermisch zu desorbieren und für eine Ionisierung zugänglich zu machen. Allerdings scheint die mit dieser Energie erreichbare Heizrate schon so hoch, dass bei Verbindungen wie langkettigen Alkanen Fragmentierung auftritt. Dass eine solche starke Fragmentierung - wie in den Spektren der Aerosolproben - nicht von der Ionisationsmethode sondern tatsächlich am Desorptionsprozess liegt, zeigen vergleichende Messungen mit LD-VUV an mit Zigarettenrauch belegten Cambridgefiltern. Hier handelt es sich um Quarzfaserfilter, die in der Tabakanalytik eingesetzt werden um den Tabakrauch vor der Analyse von Partikeln und teerigen Substanzen zu befreien. Abbildung 11.7 zeigt LD-REMPI und LD-VUV Spektren von solchen Cambridgefilterproben. Beide Spektren wurden mit einer CO₂-Energie von 1.5 mJ aufgenommen. Die Leistung des 355 nm Lasers zur Generierung von VUV-Photonen wurde auf 300 mW eingestellt, die Energie des UV-Lasers für REMPI@266 nm betrug 250 µJ. Wie bei den Aerosolproben fällt die unterschiedliche spektrale Information als erstes ins Auge. Während im LD-REMPI Spektrum hauptsächlich aromatische Verbindungen größer $m/z = 100$ detektiert werden (Hydrochinone, Indane, Indole, Theobromin ($m/z = 180$) – eng verwandt mit Koffein, das in Kaffeeröstgas mit REMPI nachgewiesen werden kann [235]) sind im LD-VUV Spektrum wiederum Alkylfragmente im Massenbereich unter $m/z = 120$ zu sehen. Zusätzlich können jedoch auch die homologe Reihe der Hydrochinone sowie das Nikotin ($m/z = 162$) im Spektrum identifiziert werden. Einige Peaks im Bereich unter $m/z = 100$ können nur unter Vorbehalt zugeordnet werden, wie Acetaldehyd ($m/z = 58$), Cyclohexan ($m/z = 84$) und Dimethylpyrrol ($m/z = 95$). Die prominenten Peaks bei $m/z = 60$ und 73 bleiben noch ungeklärt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Fragmentierung durch den CO₂-Lasepuls nur bestimmte Molekülarten betrifft. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um langkettige aliphatische

Verbindungen, die somit nur aufgrund ihres Fragmentierungsmusters als in der Probe vorhanden nachgewiesen werden können. In Abbildung 11.8 ist die Abhängigkeit des Gesamtionenstroms im LD-VUV Spektrum von der CO₂-Energie für die Cambridgefilter- und Aerosolproben dargestellt.

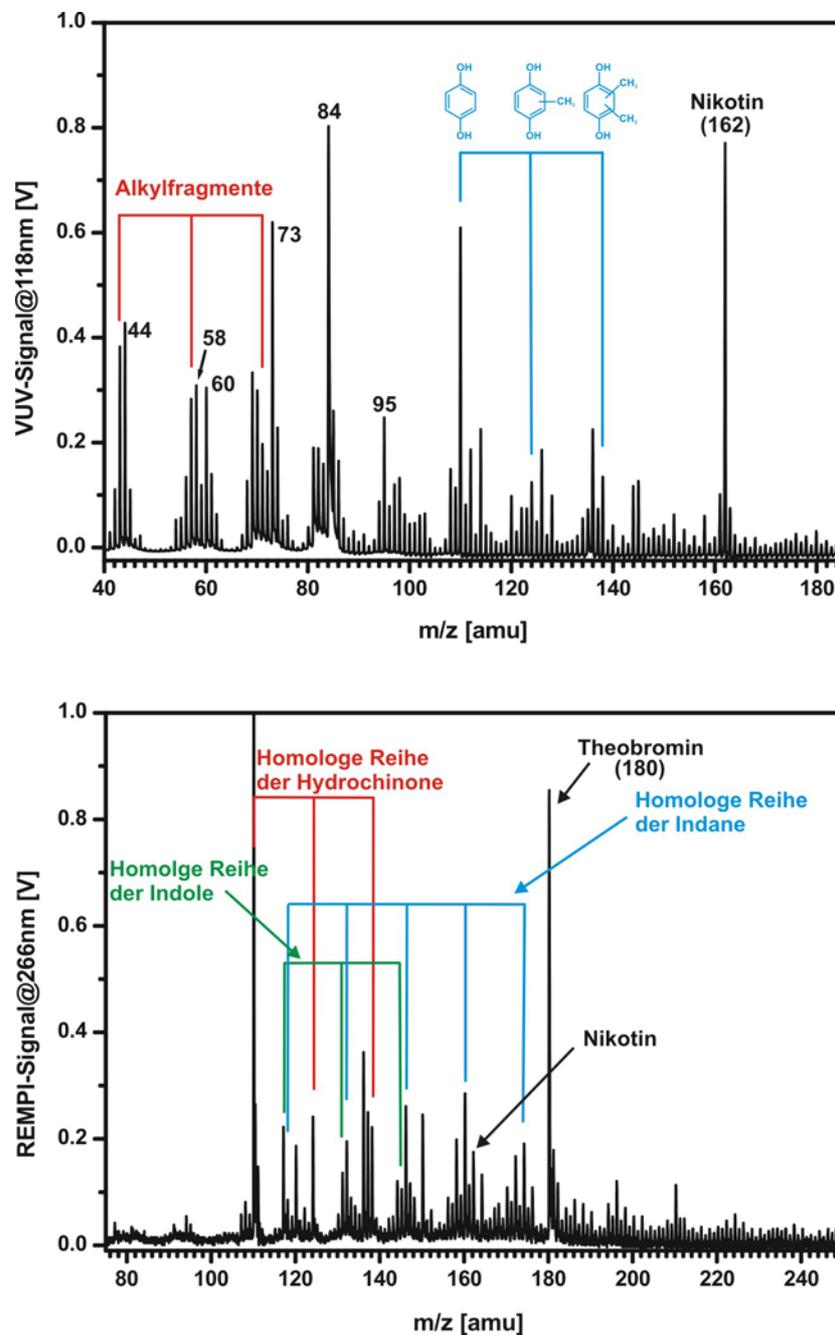


Abb. 11.7 LD-VUV und LD-REMPI Spektren von Tabakrauch auf Cambridgefilter. Details s. Text.

Es zeigt sich deutlich, dass Material vom Cambridgefilter sehr viel leichter desorbiert wird als aus der Aerosolprobe. Dies hängt sicherlich auch mit der Art der Probenahme für die

jeweiligen Filterproben zusammen. Bei den Camebridgefiltern kommt es zu einer Kondensation gasförmiger Spezies auf die Filteroberfläche, die dann bei thermischer Desorption durch den CO₂-Laser sehr leicht desorbiert werden. Bei den Aerosolproben hingegen ist der Gehalt an organischen Verbindungen an die abgeschiedenen Partikel adsorbiert und nach einer Beprobungszeit von 24 Stunden sicherlich stärker in die Matrix eingebunden, wodurch die höhere benötigte Desorptionsenergie erklärt werden kann.

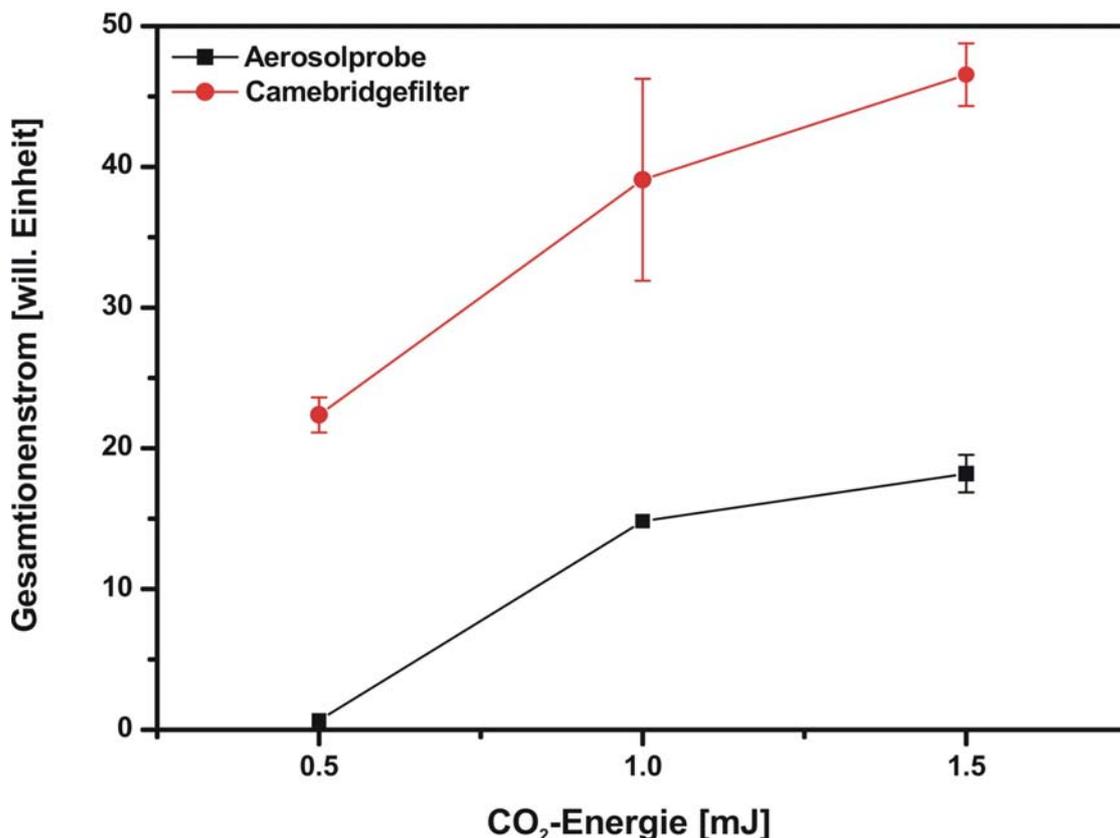


Abb. 11.8 Zusammenhang zwischen Desorptionsenergie und Gesamtionenstrom im LD-VUV Spektrum für die verschiedenen untersuchten Proben.

Da die Fragmentierung gerade der langkettigen Alkane bei der Desorption durch die hohe Heizrate bedingt ist, muss in Zukunft versucht werden diesen Desorptionsprozess weicher zu gestalten. Dies kann bei Verwendung des CO₂-Lasers durch Aufweitung des Desorptionsfokus gelingen, wodurch die Energiedichte verringert wird. Ebenso ist eine genauere Bestimmung der Schwellenenergie für eine erfolgreiche Desorption vonnöten, da in Nähe dieser Schwelle u.U. ein enges Energiefenster besteht, in dem eine Fragmentierung bei ausreichender Desorptionsrate unterbunden werden kann. Dazu sind jedoch weitere ausführliche Messungen an speziell generierten Testsubstanzen vonnöten. Hierbei kann beispielsweise an auf Filtern abgeschiedene Testpartikel gedacht werden, auf die vor der Abscheidung bestimmte organische Substanzen aufkondensiert wurden.

Eine weitere interessante Möglichkeit für die Analytik von langkettigen Alkanen ist kürzlich in der Literatur beschrieben worden. Die fragmentfreie Überführung in die Gasphase wird hierbei durch laserinduzierte photoakustische Desorption (LIAD) bewerkstelligt [236-238]. Dazu wird die auf eine dünne Folie aufgebrachte Probe von der Rückseite mit gepulster Nd:YAG-Laserstrahlung der Wellenlänge 532 nm bestrahlt. Die intensiven Laserpulse lösen Schockwellen im Substrat aus. Diese deponierte Energie reicht aus, um Verbindungen von der Folienoberfläche zu desorbieren ohne dass die Probe thermisch behandelt wird und dadurch Fragmentierung induziert wird. Damit ist es möglich auch langkettige Alkane fragmentfrei zu desorbieren und nachträglich mit entsprechender Laserstrahlung zu ionisieren [239].

Trotz der Einschränkungen die bezüglich der LD-VUV Spektren gemacht werden müssen, kann die Technik als ein vielversprechender Ansatz zur Analytik von organischen Substanzen auf Aerosolpartikeln gelten. Weitere Arbeit ist jedoch nötig, um den Desorptionsvorgang möglichst fragmentfrei zu gestalten.

Zusätzlich ist gerade hinsichtlich der Einzelpartikelanalytik die Implementierung der LD-VUV Technik in Aerosol time-of-flight Massenspektrometer eine interessante Ausrichtung weiterer Arbeiten. Erste Untersuchungen zu dieser Thematik in der Gruppe um Thomas Baer zeigen vielfältige Möglichkeiten der Analytik von einzelnen Aerosolpartikeln bezüglich ihrer organisch chemischen Zusammensetzung auf [171, 240, 241]. Interessante Entwicklungen sind hierbei auch die Verwendung anderer Desorptionsmethoden wie der thermischen Desorption durch Verdampfen von Partikelproben auf beheizten Flächen und nachfolgender Ionisation mit VUV-Laserstrahlung [234, 242]. Die Ergebnisse dieser Arbeiten zeigen ähnliche Fragmentierungsmuster, weisen jedoch ebenso darauf hin, dass die Verwendung von VUV-Licht zur Analytik aliphatischer Verbindungen eine sehr gute Methode zur weiteren Aufklärung der Zusammensetzung des Umweltaerosols darstellt.

11.4. Zusammenfassung

Erste Arbeiten auf dem Gebiet der zweistufigen Laserdesorption/Ionisation haben gezeigt, dass mit dieser Technik die organische Phase von Aerosolproben prinzipiell einer Analytik zugänglich ist. Bei der Ionisation mit REMPI können vor allem polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Derivate nachgewiesen werden. Aliphatische Verbindungen, die einen sehr großen Teil des Umweltaerosols ausmachen sind im Prinzip durch Verwendung der Einphotonenionisation (SPI) zugänglich. In den hier diskutierten ersten Untersuchungen stellte sich eine starke Matrixabhängigkeit der Desorption heraus, die eine relativ hohe Energiedichte bei der Desorption notwendig macht. Diese hohe Desorptionsenergie führt

aber gerade bei langkettigen aliphatischen Verbindungen zu starker thermischer Fragmentierung der Moleküle. Somit ist mit dem bisherigen Stand der Technik nur ein Summsignal des aliphatischen Anteils über das Fragmentmuster zugänglich. Um Informationen über die molekulare Zusammensetzung zu erhalten, ist eine Weiterentwicklung der Technik notwendig. Erste sondierende Arbeiten weisen darauf hin, dass mit relativ niedriger Energiedichte organische Moleküle fragmentfrei desorbiert werden können, allerdings für Umweltaerosolproben die Empfindlichkeit nicht ausreicht, um verwertbare Molekularpeaks im Massenspektrum zu erhalten.

Trotz dieser noch vorhandenen Einschränkungen stellt die LD-VUV Massenspektrometrie eine vielversprechende Methode zur Analytik der organischen Fraktion des Umweltaerosols dar.

12. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden on-line Partikelmessungen an anthropogenen Emissionsquellen von Verbrennungsaerosolen durchgeführt. Hierbei konnten sowohl ein kleiner Versuchsreaktor betrachtet werden, der sich sehr gut als Modell für die Beschreibung großindustrieller Rostfeuerungen eignet, wie auch Messungen an Hausmüllverbrennungsanlagen durchgeführt werden. Desweiteren wurden verschiedene Abgasreinigungssysteme bezüglich ihrer Partikelemissionen in Abhängigkeit bestimmter Betriebsparameter untersucht.

Untersuchungen zur chemischen Analytik von Aerosolen wurden mit lasermassenspektrometrischen Methoden durchgeführt. Hierbei wurden Verbrennungsaerosolproben aus Industrieanlagen, Partikelemissionen aus Benzin- und Dieselmotoren und labortechnisch generierte Rußpartikel untersucht. Hierbei konnten verschiedenen Partikeltypen aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften voneinander unterschieden werden. Letztendlich gelang mit diesen laserbasierten Methoden auch die Unterscheidung von biogenen und anthropogenen Partikeln.

Versuchsreaktor

Die Messungen an einem kleinen Versuchsreaktor zeigten, dass die Wahl des Brennstoffes wie auch der eingestellten Prozessparameter sehr großen Einfluss auf die Partikelemissionen haben. Holz als Brennstoff weist dabei bei stabilen Verbrennungsbedingungen recht hohe Emissionen sehr feiner Partikel auf, die hauptsächlich anorganischer Natur sind. Dies kann auf den hohen Gehalt an Alkaliverbindungen in Holz zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu ist die Partikelemission bei Beimischung von Müll verändert. Die Anzahlkonzentration ist sehr viel größer und die Größenverteilung weist ein Maximum bei größeren Partikeln auf. Wegen der veränderten Zusammensetzung des Brennstoffes kommt es somit zur Bildung unterschiedlicher Partikeltypen, die deutlich unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

Wichtig für die Verwendung als Modellsysteme für die großtechnische Rostfeuerung ist das zeitliche Verhalten einer solchen Verbrennung, die mit der Bewegung des Brennstoffes über den Rost in den Industriefeuerungen verglichen werden kann. Starke Unterschiede wurden für die verschiedenen Brennphasen sowohl in der Zusammensetzung der Gasphase in der primären Brennzone, wie auch in der Partikelgrößenverteilung nach Ende der sekundären Brennzone gefunden. Die flammende Verbrennung ist gekennzeichnet durch vergleichsweise niedrige Emissionen großer organischer Moleküle (wie PAKs) in die Gasphase. Hingegen weist der Schwelbrand ein umgekehrtes Emissionsmuster auf; hier beherrschen gerade PAKs das Gasphasenspektrum. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in

den Partikelemissionen wieder. Hierbei verschieben sich die Maxima der gemessenen Partikelkonzentration hin zu größeren Partikeln bei gleichzeitiger Zunahme der Anzahlkonzentration.

Kurzzeitige Störungen der Brennbedingungen haben einen sehr starken Einfluss auf die Emission von gasförmigen Verbindungen und Partikeln. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass diese kurzzeitigen Störungen einen erheblichen Einfluss auf die Emissionen auch nach Ende einer solchen Periode unvollständiger Verbrennung haben. Ebenso scheint die Art der Emissionsmuster von den herrschenden Bedingungen und den Mechanismen abzuhängen, die zu diesen Perioden unvollständiger Verbrennung führen (heißer und kalter CO-Peak).

Messungen im Kesselraum einer Müllverbrennungsanlage

Im Rahmen der Messungen an den großtechnischen Anlagen konnten Probleme, die bei der Hochtemperaturprobenahme auftreten, charakterisiert werden und ihre Einflüsse auf die Messergebnisse extrapoliert werden. Desweiteren wurden Konzepte erarbeitet, durch technische Verbesserungen solche Messartefakte weitgehend zu unterbinden. Durch entsprechende Wahl der Verdünnung des Probenstromes und der Art der Verdünnung (porous tube diluter) können ungewünschte Kondensationseffekte wie auch Nukleation vermieden werden.

Das Partikelwachstum im Laufe des Abgaskanals konnte nachgewiesen werden und über Korrelation mit den Konzentrationen verschiedener Gasphasenspezies auf Kondensationseffekte zurückgeführt werden. Dies entspricht im Wesentlichen den Modellvorstellungen aus Laborexperimenten, wobei jedoch im Falle der großtechnischen Anlagen die Zeitkonstanten eine völlig andere Größenordnung besitzen.

Charakterisierung von Abgasreinigungstechnologien

Die Abhängigkeit der Staubabscheidung von herrschenden Betriebsbedingungen konnte sowohl für einen Trocken-E-Filter wie auch einen Nass-E-Filter untersucht werden.

Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Abscheideeffizienz und des Partikelwiedereintrages beim Trocken-E-Filter in Abhängigkeit vom angewendeten Abreinigungszyklus. Trocken-E-Filter werden mechanisch abgeklopft, wodurch aufgewachsene Staubschichten regelmäßig entfernt werden. Je nach Dauer dieser Reinigungszyklen (Klopfung und Wartezeit zwischen den Klopfungen) kommt es in den gebildeten Staubschichten zu unterschiedlich starker Agglomeration der Partikel, was vor allem den Wiedereintrag in den Abgaskanal stark beeinflusst.

Bei der Untersuchung des Nass-E-Filters konnten abschnittsweise kurzzeitige Perioden stark erhöhter Emissionen von ultrafeinen Partikeln gefunden werden. Diese korrelieren mit der

Zusammensetzung der Gasphase, speziell mit der im Reingas gemessenen SO_2 -Konzentration. Durch Abschaltung des Sprühabsorbers und NaOH-Wäschers, die dem E-Filter vorgeschaltet sind, konnten in einigen Versuchen kurzzeitig künstlich stark erhöhte SO_2 -Konzentration erzeugt werden. Bei eingeschaltetem E-Filter konnten in diesen Zeitabschnitten in Abhängigkeit von der SO_2 -Konzentration stark erhöhte UFP-Emissionen beobachtet werden. Diese waren bei ausgeschaltetem E-Filter nicht vorhanden. Grund dafür ist die Bildung von Ozon und Radikalen im feuchten Arbeitsgas des E-Filters durch die Coronaentladung, die im Normalbetrieb zur Aufladung der Partikel führt. Diese Verbindungen reagieren mit vorhandenem SO_2 zu SO_3 welches mit Wasser zu Schwefelsäure abreagiert. Die Schwefelsäure kann entweder bei den herrschenden Temperaturen zu Schwefelsäuretröpfchen auskondensieren oder aber mit vorhandenem NH_3 aus der SNCR-Eindüsung zur NO_x -Reduktion zu Ammoniumsulfat reagieren, welches bei den im Abgaskanal herrschenden Bedingungen ebenfalls zu ultrafeinen Partikeln nukleiert.

Bei ausgeschaltetem E-Filter geschieht dies nicht, da dann genügend Partikel im Gasstrom vorhanden sind, die als Kondensationskerne dienen können und durch die fehlende Coronaentladung die Oxidation von Schwefeldioxid nicht sehr effektiv stattfinden kann.

Chemische Analytik mit ATOFMS

Mit der ATOFMS-Technik wurden verschiedene Untersuchungen zur chemischen Analytik von Aerosolpartikeln durchgeführt.

So wurden Rußpartikel, die aus einer technischen Holzverbrennungsanlage beprobt wurden, mit ATOFMS analysiert und die Ergebnisse direkt mit einer FT-LMMS-Studie derselben Proben verglichen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass mit ATOFMS die chemische Analytik ohne weiteres auf Einzelpartikel ausgeweitet werden kann. Allerdings sind die erhaltenen Ergebnisse sehr stark von den gewählten Parametern abhängig, die bei der Laseranalytik benutzt werden. So zeigt sich, dass die Laserenergie einen erheblichen Einfluss auf die erhaltenen Ergebnisse hat, da nur in einem relativ engen Energiefenster eine weitgehend fragmentfreie Ionisation auch von organischen Verbindungen möglich ist. Dies gilt streng genommen allerdings nur für PAKs, aliphatische Verbindungen können nur über Fragmentmuster im Spektrum nachgewiesen werden. Trotzdem können mit ATOFMS Partikelensembles hinsichtlich ihres Mischungszustandes (als interne oder externe Mischungen) charakterisiert und unterschieden werden.

Die exakte Identifizierung von organischen Verbindungen ist aufgrund der Fragmentierung nur für einige wenige vergleichsweise stabile Spezies mit dem üblichen Einlaser-System möglich. Trotzdem können über die Peakmuster und eine Zuordnung der Signale zu kohlenstoffhaltigem oder anorganischem Material auch mit ATOFMS Aussagen über den

Gehalt an elementarem und organischem Kohlenstoff gemacht werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass diese Vorgehensweise für Rußpartikel sehr gut funktioniert. Die Unterscheidung wird jedoch schwieriger, je größer der Anteil leicht ionisierbarer Spezies wie beispielsweise Metallsalze ist. Da in den LDI-Spektren die Signalintensitäten sehr stark von den IPs der enthaltenen Verbindungen wie auch von Matrixeffekten abhängen, ist bei hohem Gehalt an anorganischem Material die Bestimmung auch von Relativmengen zunehmend schwierig. Trotzdem können in den allermeisten Fällen Verhältnisse gefunden werden, die sehr gut mit Ergebnissen, die über standardisierte Methoden erhalten wurden, übereinstimmen.

Die chemische Information, die über die Massensignale in den LDI-Spektren vorhanden ist, kann auch zur Unterscheidung verschiedener Partikelklassen in Emissionen aus Verbrennungsmotoren verwendet werden. Deren Mischungsverhältnisse, die bestimmten Partikelklassen und die chemischen Eigenschaften geben einerseits Hinweise auf die Art der Emission, andererseits auch Hinweise auf die Prozesse, die zur Bildung von Partikeln führen. So weisen die chemische Zusammensetzung eines Großteils der Partikel auf Kondensation von PAKs im Abgas hin, die im kondensierten Zustand bei weiterer Abkühlung carbonisieren und gealterte Rußpartikel bilden. Durch intelligente Gruppierungsmethoden (Clusteralgorithmen) können unterschiedliche Partikelklassen im Abgas unterschieden werden.

Diese Klassifizierung wurde über die Analytik von Partikeln, die sich aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung stark unterscheiden validiert. Bei der Analytik von Biopartikeln mit ATOFMS konnte gezeigt werden, dass über die chemische Information in den Einzelpartikelspektren eine solche Klassifizierung von Biopartikeln möglich ist. Dies gilt auch wenn die Partikel in stark verschmutzten Atmosphären untersucht werden. Um dies zu simulieren, wurden Bakteriensporen mit Abgas eines Benzinmotors gemischt und anschließend mit ATOFMS analysiert. Durch Clusterung der Spektren mit lernfähigen Algorithmen war eine weitgehende Unterscheidung der Partikelklassen möglich. Selbst Sporenpartikel, die eine starke Aufkondensation von PAKs aus dem Abgas zeigten, konnten in den meisten Fällen korrekt zugeordnet werden.

Durch Zuhilfenahme weiterer Entscheidungskriterien, d.h. zusätzlicher Informationen wie Partikeldurchmesser, Vorhandensein bestimmter Peakpaarungen usw. konnten selbst zu Beginn falsch klassifizierte Partikel letztendlich der richtigen Gruppe zugeordnet werden.

Zu beachten ist jedoch, dass je nach Umgebung viele Peaks, die als Marker für biologische Partikel dienen, von für bestimmte Aerosolsorten typischen Verbindungen überlagert werden können. Deshalb muss der bei den Messungen verwendete LDI-Prozess weiter verbessert

werden, um eine größere Anzahl unabhängiger Markerverbindungen für Bioaerosole zu finden.

Untersuchungen zur zweistufigen Laserdesorption/ionisation

Für eine weitergehende Analytik der organischen Bestandteile des Umweltaerosols muss statt der LDI-Technik mit einem einzelnen Laser ein anderer Weg gegangen werden. In dieser Arbeit wurde ein zweistufiger Prozess für die Desorption und Ionisation verwendet. Die Desorption erfolgt dabei mit einem CO₂-Laser, die Ionisation mit VUV-Licht der Wellenlänge 118 nm (SPI). Durch die SPI-Technik können gerade aliphatische Verbindungen, die im LDI-Prozess nur als Fragmente im Spektrum auftauchen, fragmentfrei ionisiert werden. Bei den Versuchen an verschiedenen Proben stellte sich allerdings heraus, dass für eine effektive Desorption eine gewisse Schwellenergie im Desorptionsschritt erreicht werden muss. Diese Schwellenenergie ist zum Einen matrixabhängig, zum Anderen im Falle von Umweltaerosolproben schon so hoch, dass gerade langkettige aliphatische Verbindungen während des Desorptionsschrittes fragmentieren. Eine Identifizierung einzelner Substanzen im Umweltaerosol war daher nicht möglich. Eine generelle Unterscheidung verschiedener Proben über die Gesamtintensität der Fragmentpeaks ist jedoch möglich, da diese als Summenwert für die aliphatischen Verbindungen in der Probe betrachtet werden können.

Ausblick

Das Konzept des in Kapitel 4 kurz diskutierten porous-tube diluters stellt eine interessante Weiterentwicklung der Aerosolprobenahme dar, die in dieser Form auch für Gasphasenmessungen interessant ist. Da in Hochtemperaturprobenahmen gerade durch Nukleation und Kondensation die Partikel- und Gasphase gegenseitig beeinflusst sind, ist eine Probenahmetechnik, die solche Effekte weitgehend vermeidet ein wertvolle Weiterentwicklung für alle möglichen Bereiche der Abgasanalytik.

Im Bereich der chemischen Analytik mit lasermassenspektrometrischen Methoden müssen weitere Arbeiten auf die Art der Desorption und Ionisation ausgerichtet sein. Für eine genauere und möglichst umfassende Beschreibung der organischen Verbindungen ist eine Weiterentwicklung der bisherigen LDI-Prozesse notwendig. Dies beinhaltet zum Einen die Implementierung der zweistufigen Laserdesorption/-ionisation in die ATOFMS-Technik, sowie zum Anderen die weitere Untersuchung des Desorptionsprozesses im Hinblick auf die Analytik langkettiger Aliphaten. Hier könnte die laserinduzierte akustische Desorption eine interessante Möglichkeit für eine Analytik darstellen.

Im Bereich der Bioanalytik scheint ebenso die Entkopplung der Desorption und Ionisation zur Identifizierung weiterer charakteristischer Marker eine Möglichkeit zu sein, um eine effektivere Klassifizierung zu erreichen.

Die Erkenntnisse über Standardaerosolproben wie auch die Vor- und Nachteile der LDI-Methoden zur Analytik von Aerosolen können somit auch auf die Analytik des Umweltaerosols übertragen werden. Eine Kombination verschiedener on-line Techniken, die sowohl die physikalischen wie auch chemischen Eigenschaften der Aerosolpartikel charakterisieren, können zusammengenommen das Wissen über das Umweltaerosol, Quellenzuordnung und Transportvorgänge sowie chemische Umwandlungsprozesse in der Atmosphäre drastisch erweitern. Eine solche Messstation, deren Ausstattung auch auf den Erfahrungen mit den in dieser Arbeit dargestellten Ergebnissen beruht, ist gegenwärtig in Augsburg im Aufbau.

Eine solche Kombination verschiedener Messmethoden zur Charakterisierung von Emissionen und Immissionen wird in der Zukunft zu einem tieferen Verständnis der verantwortlichen Bildungs- und Transportprozesse wie auch der relevanten Wirkparameter in Hinblick auf gesundheitliche Auswirkungen führen.

13. Literaturverzeichnis

1. Seinfeld, J.H., *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*, 1st ed. **1986**, New York, Weinheim: Wiley VCH.
2. Willeke, K. and Baron, P.A., *Aerosol measurement: principle, techniques and applications*. **1993**, New York: Van Nostrand.
3. Hinds, W.C., *Aerosol technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles*, 2 ed, ed. A.W.-I. Publication. Vol. 1. **1999**, New York: John Wiley & Sons, Inc.
4. Harrison, R.M. and Yin, J., *Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?*, *Science of the Total Environment*, **2000**, 249, 85-101.
5. Spurny, K.R., *On the physics, chemistry and toxicology of ultrafine anthropogenic, atmospheric aerosols (UAAA): new advances*, *Toxicology Letters*, **1998**, 96,97, 253-261.
6. Winkler, K. and Kaminski, U., *Increasing submicron particle mass concentration in Hamburg*, *Atmospheric Environment*, **1988**, 22, 2871-2883.
7. Hitzenberger, R., Fohler-Norek, C., Dusek, U., Galambos, Z., and Sidla, S., *Comparison of recent (1994) black carbon data with those obtained in 1985 and 1986 in the urban area of Vienna, Austria*, *Science of the Total Environment*, **1996**, 189/190, 275-280.
8. Pope, C.A., Thun, M.J., Namboodiri, M.M., Dockery, D.W., Evans, J.S., Speizer, F.E., and Heath, C.W., *Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults*, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, **1995**, 151(3), 669-674.
9. Pope, C.A., *Particulate pollution and health. A review of the Utah valley study*, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, **1995**, 6, 23-43.
10. Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., and Speizer, F.E., *An association between air pollution and Mortality in six U.S. cities*, *New England Journal of Medicine*, **1993**, 329, 1753-1759.
11. Schwartz, J., Dockery, D.W., and Neas, L.M., *Is daily mortality associated specifically with fine particles?*, *Journal of the Air & Waste Management Association*, **1996**, 46, 927-939.

12. Cheng, K.H. and Swift, D.L., *Calculation of total deposition of ultrafine aerosols in human extrathoracic and intrathoracic regions*, Aerosol Science and Technology, **1995**, 22, 194-201.
13. Peters, A., Wichmann, H.E., Tuch, T., Heinrich, J., and Heyder, J., *Respiratory Effects are associated with the number of ultrafine particles*, American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, **1997**, 155, 1376-1383.
14. Finnlayson-Pitts, B.J. and Pitts, J.N., *Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons and particles*, Science, **1997**, 276, 1045-1052.
15. Baron, P.A. and Willeke, K., *Aerosol measurement : principles, techniques and applications*, 2 ed, ed. W. Interscience. Vol. 1. **2001**, New York: John Wiley and Sons, Inc.
16. TSI Inc., *model 3320 - user manual*, St.Paul, MN, USA.
17. TSI Inc., *model 3800 - user manual*, St.Paul, MN, USA.
18. Wiedensohler, A., Lütkeemeier, E., Feldpausch, M., and Helsper, C., *Investigation of the bipolar charge distribution at various gas conditions*, Journal of Aerosol Science, **1986**, 17, 413-416.
19. Keady, P.B., Quant, F.R., and Sem, G.J., *Differential mobility particle sizer: A new instrument for high resolution aerosol size distribution measurement below 1 μm* , TSI Quarterly, **1983**, 9(2), 3-11.
20. Stolzenburg, M.R. and McMurry, P.H., *An ultrafine aerosol condensation nucleus counter*, Aerosol Science and Technology, **1991**, 14, 48-65.
21. TSI Inc., *model 3025A - user manual*, St.Paul, MN, USA.
22. Keskinen, J., Pietarinen, K., and Lehtimäki, M., *Electrical Low Pressure Impactor*, Journal of Aerosol Science, **1992**, 23(4), 353-360.
23. Burtcher, H. and Schmidt-Ott, A., *In situ measurement of adsorption and condensation of a polyaromatic hydrocarbon on ultrafine C particles by means of photoemission*, Journal of Aerosol Science, **1986**, 17(4), 699-703.
24. Niessner, R., *The chemical response of the photo-electric aerosol sensor (PAS) to different aerosol systems*, Journal of Aerosol Science, **1986**, 17, 705-714.
25. Niessner, R., *In-situ Photoemission an PAH-beschichteten Aerosolen*, Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, **1987**, 329, 406-409.

-
26. Burtscher, H., Schmidt-Ott, A., and Siegmann, H.C., *Monitoring particulate emissions from combustion by photoemission*, Aerosol Science and Technology, **1988**, 8, 125-132.
 27. Burtscher, H. and Schmidt-Ott, A., *Surface enrichment of soot particles in photoelectrically active trace species*, Science of the Total Environment, **1984**, 36, 233-238.
 28. EcoChem, *model PAS2000 - user manual*, Überlingen, Deutschland.
 29. de Hoffmann, E. and Stroobant, V., *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, 2nd ed. **2001**, New York, Weinheim: Wiley and Sons.
 30. Heger, H.J., Zimmermann, R., Dorfner, R., Beckmann, M., Griebel, H., Kettrup, A., and Boesl, U., *On-line Emission Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons down to pptv Concentration Levels in the Flue Gas of an Incineration Pilot Plant with a Mobile Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer*, Analytical Chemistry, **1999**, 71, 46-57.
 31. Johnston, M.V. and Wexler, A.S., *Analytical Chemistry*, **1995**, 67, A721-A726.
 32. Murphy, D.M. and Thomson, D.S., *Laser Ionization Mass Spectrometry of Single Aerosol Particles*, Aerosol Science and Technology, **1995**, 22, 237-249.
 33. Hinz, K.-P., Kaufmann, R., and Spengler, B., *Laser induced mass analysis of single particles in the airborne state*, Analytical Chemistry, **1994**, 66, 2071-2076.
 34. Hinz, K.-P., Kaufmann, R., and Spengler, B., *Simultaneous detection of positive and negative ions from single airborne particles by real-time laser mass spectrometry*, Aerosol Science and Technology, **1996**, 24, 233-242.
 35. Lazar, A.C., Reilly, P.T.A., Whitten, W.B., and Ramsey, J.M., *Real-time surface analysis of individual airborne environmental particles*, Environmental Science and Technology, **1999**, 33(22), 3993-4001.
 36. Gard, E., Mayer, J.E., Morrical, B.D., Dienes, T., Ferguson, D.P., and Prather, K.A., *Real-Time Analysis of Individual Atmospheric Aerosol Particles: Design and Performance of a Portable ATOFMS*, Analytical Chemistry, **1997**, 69, 4083-4091.
 37. Suess, D.T. and Prather, K.A., *Mass Spectrometry of Aerosols*, Chemical Reviews, **1999**, 99, 3007-3035.
 38. Liu, P., Ziemann, P.J., Kittelson, D.B., and McMurry, P.H., *Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: I. Theory of Particle Motion in*

- Aerodynamical Lenses and Nozzle Expansions*, *Aerosol Science and Technology*, **1995**, 22, 293-313.
39. Liu, P., Ziemann, P.J., Kittelson, D.B., and McMurry, P.H., *Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: II. Experimental Evaluation of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions*, *Aerosol Science and Technology*, **1995**, 22, 314-324.
40. Heinen, H.J., *On ion formation in laser desorption mass spectrometry with LAMMA*, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, **1981**, 38(2-3), 309-322.
41. Silva, P.J. and Prather, K.A., *Interpretation of Mass Spectra from Organic Compounds in Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry*, *Analytical Chemistry*, **2000**, 72, 3553-3562.
42. Dale, M.J., A. C. Jones, A.C., Pollard, S.J.T., and Langridge-Smith, P.R.R., *Direct determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental matrices using laser desorption laser photoionization time-of-flight mass spectrometry*, *Analyst*, **1994**, 119(4), 571-578.
43. Dale, M.J., Downs, O.H.J., Costello, K.F., Wright, S.J., Langridge-Smith, P.R.R., and Cape, J.N., *Direct analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in cloud-water aerosol filtrates using laser desorption mass spectrometry*, *Environmental Pollution*, **1995**, 89(2), 123-129.
44. Zenobi, R., *In situ analysis of surfaces and mixtures by laser desorption mass spectrometry*, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **1995**, 145, 51-77.
45. Hauler, T., *Ein Lasermassenspektrometer zum Nachweis aromatischer Spurenstoffe: Meßinstrumententwicklung und Anwendungen zur Charakterisierung von Rauchgasen und Aerosolpartikeln aus Biomasseverbrennungsprozessen*, PhD Thesis, TU München, München, **2003**.
46. Hauler, T., Kaesdorf, S., Boesl, U., and Zimmermann, R., *A novel mass spectrometer for characterization of organic components in gas and particulate phase of combustion aerosols*, *Journal of Aerosol Science*, **2003**, *Abstracts of the EAC 2003*, S943-S944.
47. Boesl, U., Neusser, H.J., and Schlag, E.W., *Two-Photon Ionization of Polyatomic Molecules in a Mass Spectrometer*, *Zeitschrift für Naturforschung*, **1978**, 33 a, 1546-1548.

-
48. Boesl, U., Neusser, H.J., and Schlag, E.W., *Multi-Photon Ionization in the Mass Spectrometry of Polyatomic Molecules: Cross Sections*, Chemical Physics, **1981**, 55, 193-204.
 49. Boesl, U., Zimmermann, R., and Nagel, H., *Resonante Laser-Massenspektrometrie: Neue Möglichkeiten für die schnelle chemische Analytik*, in *Analytiker Taschenbuch*, H. Günzler, Editor, **1998**, Springer: Berlin. 163-213.
 50. Hager, J.W. and Wallace, S.C., *Two-Laser Photoionization Supersonic Jet Mass Spectrometry of Aromatic Molecules*, Analytical Chemistry, **1988**, 60, 5-10.
 51. Butcher, D.J., *Vacuum ultraviolet radiation for single-photoionization mass spectrometry: a review*, Microchemical Journal, **1999**, 62, 354-362.
 52. Becker, U. and Shirley, D.A., eds. *VUV and Soft X-Ray Photoionization*, Physics of atoms and molecules. **1996**, Plenum Press: New York, Pages
 53. Vidal, C.R., *Four-Wave Frequency Mixing in Gases*, in *Tunable Lasers*, L.F. Mollenauer and White, J.C., Editors, **1987**, Springer Verlag: Berlin. 56-113.
 54. Maker, A.D. and Terhune, R.W., *Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength*, Physical Review, **1965**, 137, Number 3A, 801-818.
 55. Bjorklund, G.C., *Effects of Focusing on Third-Order Nonlinear Processes in Isotropic Media*, IEEE Journal of Quantum Electronics, **1975**, QE-11, No. 6, 287-296.
 56. Mühlberger, F., Zimmermann, R., and Kettrup, A., *A Mobile Mass Spectrometer for Comprehensive On-Line Analysis of Trace and Bulk Components of Complex Gas Mixtures: Parallel Application of the Laser-Based Ionization Methods VUV Single-Photon Ionization, Resonant Multiphoton Ionization, and Laser-Induced Electron Impact Ionization*, Analytical Chemistry, **2001**, 73(15), 3590-3604.
 57. Mühlberger, F., Wieser, J., Ulrich, A., and Zimmermann, R., *Coupling of a novel Electron Beam Pumped Rare Gas-Excimer VUV-Light Source for Single Photon Ionization (SPI) to a Mobile Time-of-Flight Mass Spectrometer: A New Concept for a Robust and Compact On-Line Real-Time Industrial Process Gas Analyzer*, Analytical Chemistry, **2002**, 74(15), 3790-3801.
 58. Dorfner, R., Ferge, T., Yeretian, C., Kettrup, A., and Zimmermann, R., *Laser mass spectrometry as on-line sensor for industrial process analysis: Process control of coffee roasting*, Analytical Chemistry, **2004**, 76(5), 1368-1402.

59. Oberdörster, G., Gelein, R.M., Ferin, J., and Weiss, B., *Association of Particulate Air Pollution and Acute Mortality: Involvement of Ultrafine Particles?*, Inhalation Toxicology, **1995**, 7, 111-124.
60. Oberdörster, G., Ferin, J., Gelein, R.M., Sonderholm, S.C., and Finkelstein, J., *Role of the alveolar macrophage in lung injury: Studies with ultrafine particles*, Journal of Environmental Health Perspectives, **1992**, 97, 193-199.
61. El-Fadel, M. and Massoud, M., *Particulate matter in urban areas: health-based economic assessment*, The Science of the Total Environment, **2000**, 257, 133-146.
62. Ebel, S., Brauer, M., Cyrys, J., Tuch, T., Kreyling, W.G., Wichmann, H.E., and Heinrich, J., *Air quality in postunification Erfurt, East Germany: Associating changes in pollutant concentrations with changes in emissions*, Environmental Health Perspectives, **2001**, 109(4), 325-333.
63. Donaldson, K., Stone, V., and MacNee, W., *The toxicology of ultrafine particles.*, in *Particulate Matter: Properties and Effects upon Health*, H.C. Maynard RL, Editor, **1999**, Bios Scientific publishers: Oxford, England.
64. Nevalainen, J. and Pekkanen, J., *The effect of particulate air pollution on life expectancy*, Science of the Total Environment, **1998**, 217, 137-141.
65. Umweltbundesamt, *Jahresbericht 1999*, **1999**, Berlin.
66. United States Environmental Protection Agency, *National Air Pollution Emission Trends 1900-1998, 1998 Emissions*, **2000**, Triangle Park.
67. Avakian, M.D., Dellinger, B., Fiedler, H., Gullet, B.K., Koshland, C.P., Marklund, S., Oberdörster, G., Safe, S., Sarofim, A.F., Smith, K.R., Schwartz, D., and Suk, W.A., *The origin, fate, and health effects of combustion by-products: A research framework*, Environmental Health Perspectives, **2002**, 110(11), 1155-1162.
68. Denissenko, M.F., Pao, A., Tang, M., and Pfeiffer, G.P., *Preferential formation of benzo[a]pyrene adducts at lung cancer mutational hotspots in P53*, Science, **1996**, 274, 430-432.
69. Schnelle, J., Gebefügi, I., Welzl, G., Jänsch, T., and Kettrup, A., *Occurrence of particle associated polycyclic aromatic compounds in ambient air in the city of Munich*, Atmospheric Environment, **2001**, 35, S71-S81.
70. Lighty, J.S., Veranth, J.M., and Sarofim, A.F., *Combustion Aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health.*, Journal of the Air & Waste Management Association, **2000**, 50, 1565-1618.

-
71. Johansson, L.S., Tullin, C., Leckner, B., and Sjövall, P., *Particle emissions from biomass combustion in small combustors*, Biomass and Bioenergy, **2003**, 25, 435-446.
 72. Andersson, P. and Marklund, S., *Emissions of organic compounds from biofuel combustion and influence of different control parameters using a laboratory scale incinerator-*, Chemosphere, **1998**, 36, 1429-1443.
 73. Gullett, B.K., Touati, A., and Hays, M.D., *PCDD/F, PCB, HxCBz, PAH, and PM emission factors for fireplace and woodstove combustion in the San Francisco Bay Region*, Environmental Science and Technology, **2003**, 37(9), 1758-1765.
 74. Christensen, K.A., Stenholm, M., and Livbjerg, H., *The formation of submicron aerosol particles, HCl and SO₂ in straw-fired boilers*, Journal of Aerosol Science, **1998**, 29(4), 421-444.
 75. Strand, M., Pagels, J., Szpila, A., Gudmundsson, A., Swietlicki, E., Boghard, M., and Sanati, M., *Fly Ash Penetration through Electrostatic Precipitator and Flue Gas Condenser in a 6 MW Biomass Fired Boiler*, Energy and Fuels, **2002**, 16, 1499-1506.
 76. Lillieblad, L., Szpila, A., Strand, M., Pagels, J., Rupar-Gadd, K., Gudmundsson, A., Swietlicki, E., Bohgard, M., and Sanati, M., *Boiler operation influence on the emissions of submicrometer-sized particles and polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass-fired grate boilers*, Energy & Fuels, **2004**.
 77. Kaufmann, H., *Chlorine-compounds in emissions and residues from the combustion of herabceous biomass*, Zürich, Switzerland, **1997**.
 78. Valmari, T., Kauppinen, E.I., Kurkela, J., Jokiniemi, J.K., Sfiris, G., and Revitzer, H., *Fly ash formation and deposition during fluidized bed combustion of willow.*, Journal of Aerosol Science, **1998**, 29, 445-459.
 79. Lind, T., Kauppinen, E.I., Sfiris, G., Nilsson, K., and Maenhaut, W., *Volatilization of the heavy metals during circulating fluidized bed combustion of forest residue*, Environmental Science and Technology, **1999**, 33, 496-502.
 80. Obernberger, I., Brunner, T., and Jöller, M. *Characterisation and formation of aerosols and fly-ashes from fixed-bed biomass combustion*. in *International Seminar of IEA Bioenergy Task 32: Aerosols from Biomass Combustion*, **2001**, Zürich, Switzerland, 69-74.
 81. Olsson, J.G., Jäglid, U., and Petterson, J.B.C., *Alkali Metal Emission during Pyrolysis of Biomass*, Energy & Fuels, **1997**, 11(4), 779-784.

82. Davidsson, K.O., Stojkova, B., and Petterson, J.B.C., *Alkali emission from birchwood particles during rapid pyrolysis*, *Energy & Fuels*, **2002**, 16(5), 1033-1039.
83. Oser, M., Nussbaumer, T., Schweizer, B., Mohr, M., and Figi, R. *Influences on aerosol formation in an automatic wood furnace*. in *International Seminar of IEA Bioenergy Task 32: Aerosols from Biomass Combustion*, **2001**, Zürich, Switzerland, 59-64.
84. Gaegauf, C., Wieser, U., and Macquat, Y. *Field investigation of nanoparticle emissions from various biomass combustion systems*. in *International Seminar of IEA Bioenergy Task 32: Aerosols from Biomass Combustion*, **2001**, Zürich, Switzerland, 81-85.
85. Hueglin, C., Gaegauf, C., Künzel, S., and Burtscher, H., *Characterization of Wood Combustion Particles: Morphology, Mobility, and Photoelectric Activity*, *Environmental Science and Technology*, **1997**, 31(12), 3439-3447.
86. Svane, M., Stojkova, B., Hagström, M., and Petterson, J.B.C. *Characterization of the emission from biomass fired combustion facilities*. in *Sixth International Aerosol Conference*, **2002**, Taipeh, Taiwan, 263-264.
87. Nussbaumer, T. and Hasler, P., *Bildung und Eigenschaften von Aerosolen aus Holzfeuerungen*, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **1999**, 57, 13-22.
88. Maguhn, J., Karg, E., Kettrup, A., and Zimmermann, R., *On-line Analysis of the Size Distribution of Fine and Ultra-Fine Aerosol Particles in Flue and Stack Gas of a Municipal Waste Incineration Plant: Effects of Dynamic Process Control Measures and Emission Reduction Devices*, *Environmental Science and Technology*, **2003**, 37(20), 4761-4770.
89. Zimmermann, R., Van Vaeck, L., Davidovic, M., Beckmann, M., and Adams, A., *Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Adsorbed on Soot Particles by Fourier Transform Laser Microprobe Mass Spectrometry (FT LMMS): Variation of the PAH Patterns at Different Positions in the Combustion Chamber of an Incineration Plant*, *Environmental Science and Technology*, **2000**, 34(22), 4780-4788.
90. Zimmermann, R., Ferge, T., Gälli, M., and Karlsson, R., *Application of single particle laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry for detection of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot particles originated from an industrial combustion process*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **2003**, 17, 851-859.
91. Cool, T.A., *Combustion Species Detection by Resonance-Enhanced Ionization*, in *Lasers and Mass Spectrometry*, D.M. Lubman, Editor, **1990**: New York.

-
92. Williams, B.A., Tanada, T.N., and Cool, T.A., *Resonance Ionization Detection Limits for Hazardous Emissions*, in *24th Symposium (International) on Combustion*, **1992**, The Combustion Institute: Pittsburgh. 1587-1596.
 93. Oser, H., Thanner, R., and Grotheer, H.-H., *Jet-REMPI for the detection of trace gas compounds in complex gas mixtures, a tool for kinetic research and incinerator process control*, *Combustion Science and Technology*, **1996**, 116-117, 567-582.
 94. Gittins, C.M., Castaldi, M.J., Senkan, S.M., and Rohlfing, E.A., *Real-Time Quantitative Analysis of Combustion-Generated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry*, *Analytical Chemistry*, **1997**, 69(3), 286-293.
 95. Boesl, U., Nagel, H., Weickhardt, C., Frey, R., Schlag, E. W., ed. *Vehicle Exhaust Emission Time-resolved Multicomponent Analysis by Laser Mass Spectrometry*, *The Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*, ed. R.A. Meyers. **1998**, John Wiley & Sons, Pages
 96. Zimmermann, R., Heger, H.J., Kettrup, A., and Nikolai, U., *Direct observation of the formation of aromatic pollutants in waste incineration flue gases by on-line REMPI-TOFMS laser mass spectrometry*, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **2000**, 366, 368-374.
 97. Boesl, U., *Laser mass spectrometry for environmental and industrial chemical trace analysis*, *Journal of Mass Spectrometry*, **2000**, 35, 289-304.
 98. Grotheer, H.-H., Nomayo, M., Pokorny, H., Thanner, R., and Gullett, B.K., *Wavelength-resolved REMPI mass spectrometry for the monitoring of toxic incineration trace gases*, *Trends in Applied Spectroscopy*, **2001**, 3, 181-206.
 99. Cao, L., Mühlberger, F., Adam, T., Streibel, T., Wang, H.Z., Kettrup, A., and Zimmermann, R., *Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization and VUV-Single Photon Ionization as Soft and Selective Laser Ionization Methods for On-Line Time-of-Flight Mass Spectrometry: Investigation of the Pyrolysis of Typical Organic Contaminants in the Steel Recycling Process*, *Analytical Chemistry*, **2003**, 75(21), 5639-5645.
 100. Hüglin, C., *New Applications of Aerosol Photoemission: Characterization of Wood Combustion Particles and Time Resolved Thermal Desorption Studies*, ETH, Zürich, **1996**.

101. Niessner, R. and Walendzik, G., *The photoelectric aerosol sensor as a fast-responding and sensitive detection system for cigarette smoke analysis*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **1989**, 333, 129-133.
102. Niessner, R. and Wilbring, P., *Ultrafine particles as trace catchers for polycyclic aromatic hydrocarbons: The photoelectric aerosol sensor as a tool for in situ sorption and desorption studies*, Analytical Chemistry, **1989**, 61, 708-714.
103. Zimmermann, R., Heger, H.J., and Kettrup, A., *On-Line monitoring of traces of aromatic-, phenolic- and chlorinated components in flue gases of industrial scale incinerators and cigarette smoke by direct-inlet laser ionization-mass spectrometry (REMPI-TOFMS)*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **1999**, 363, 720-730.
104. Zimmermann, R., Heger, H.J., Blumenstock, M., Dorfner, R., Schramm, K.-W., Boesl, U., and Kettrup, A., *On-Line Monitoring of Chlorobenzene in Waste Incineration Flue Gas as a Surrogate for the Emission of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Furans (I-TEQ) Using Mobile Resonance Laser Ionization Time-of-flight Mass Spectrometry*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, **1999**, 13, 307-314.
105. Hafner, K., *Untersuchungen zur Bildung brennstoffabhängiger Stickoxide bei der Abfallverbrennung mittels on-line analytischer Methoden*, PhD Thesis, TU München, München, **2004**.
106. Simoneit, B.R.T., *A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution*, Environmental Science and Pollution Research, **1999**, 6(3), 159-169.
107. Simoneit, B.R.T., Rogge, W.F., Lang, Q., and Jaffe, R., *Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (Pinus elliottii)*, Chemosphere:Global Change Science, **2000**, 2, 107-122.
108. Ohlemiller, T.J., *Smoldering combustion*, in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, P.J. DiNenno, Drysdale, D., Beyler, C.L., and Walton, W.D., Editors, **2002**. 2/200-2/210.
109. Evans, R.J. and Milne, T.A., *Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals*, Energy & Fuels, **1987**, 1(2), 123-137.
110. Zimmermann, R., Blumenstock, M., Heger, H.J., Schramm, K.-W., and Kettrup, A., *Emission of Nonchlorinated and Chlorinated Aromatics in the Flue Gas of Incineration Plants during and after Transient Disturbances of Combustion Conditions: Delayed Emission Effects*, Environmental Science and Technology, **2001**, 35(6), 1019-1030.

-
111. Wikström, E., Ryan, S., Touati, A., and Gullet, B.K., *In situ formed soot deposits as a carbon source for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans*, Environmental Science and Technology, **2004**, 38(7), 2097-2101.
 112. Bockhorn, H., *Soot Formation in Combustion*, in *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, H. Bockhorn, Editor, **1994**, Springer-Verlag: Berlin. 3-7.
 113. Siegmann, K. and Siegmann, H.C., eds. *Molecular Precursors of Soot and Quantification of the Associated Health Risk*, Current Problems in Condensed Matter, ed. Morán-López. **1998**, Plenum Press: New York, Pages
 114. Hepp, H. and Siegmann, K., *Mapping of Soot Particles in a Weakly Sooting Diffusion Flame by Aerosol Techniques*, Combustion and Flame, **1998**, 115, 275-283.
 115. Bundesgesetzblatt, *Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes: Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe*. **1990**. 2545-2553.
 116. Schaefer, D.W. and Hurd, A.J., *Growth and Structure of Combustion Aerosols*, Aerosol Science and Technology, **1990**, 12, 876-890.
 117. Siegmann, K., *Soot Formation in Flames*, Journal of Aerosol Science, **2000**, 31(Suppl. 1), S217-S218.
 118. Akademie für Technikfolgenabschätzung in Baden-Württemberg, *Organische Spurenstoffe als Emissionen aus Verbrennungsanlagen und deren humantoxikologische und ökotoxikologische Einordnung, Teil 1: Organische Emissionen*, **1998**, Stuttgart.
 119. Blumenstock, M., *Identifikation von Indikatorverbindungen für die on-line Überwachung der industriellen Altholz- und Abfallverbrennung mittels REMPI-Lasermassenspektrometrie sowie Untersuchungen zur Bildung chloraromatischer Verbindungen*, PhD Thesis, Technische Universität München, Munich, **2002**.
 120. Ahrens, J., Keller, A., Kovacs, R., and Homann, K.-H., *Large Molecules, Radicals, Ions, and Small Soot Particles in Fuel-Rich Hydrocarbon Flames*, Berichte der Bunsengesellschaft - Physical Chemistry Chemical Physics, **1998**, 102, 1823-1839.
 121. Knutson, E.O. and Whitby, K.T., *Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus, Theory, and Applications*, Journal of Aerosol Science, **1975**, 6, 443-451.
 122. Fissan, H., Helsper, C., and Thielen, H.J., *Determination of Particle Size Distribution by Means of an Electrostatic Classifier*, Journal of Aerosol Science, **1983**, 14, 354.

123. Wang, S.C. and Flagan, R.C., *Scanning electrical mobility spectrometer*, *Aerosol Science and Technology*, **1990**, 13, 230-240.
124. Valmari, T., Lind, T.M., Kauppinen, E.I., Sfiris, G., Nilsson, K., and Maenhaut, W., *Field study on ash behavior during circulating fluidized-bed combustion of biomass. 1. Ash formation*, *Energy & Fuels*, **1999**, 13(2), 379-389.
125. Ohlström, M.O., Lehtinen, K.E.J., Moisio, M., and Jokiniemi, J.K., *Fine-particle emissions of energy production in Finland*, *Atmospheric Environment*, **2000**, 34, 3701-3711.
126. Mikkanen, O., Kauppinen, E.I., Pyykönen, J., Jokiniemi, J.K., Aurela, M., Vakkilainen, E.K., and Janka, K., *Alkali salt formation in four finnish industrial recovery boilers*, *Energy & Fuels*, **1999**, 13(4), 778-795.
127. Bockhorn, H., *Soot Formation in Combustion*, Springer Series in Chemical Physics, ed. F.P. Schäfer. Vol. 59. **1994**, Berlin: Springer-Verlag.
128. Kim, S.H. and Lee, K.W., *Experimental study of electrostatic precipitator performance and comparison with existing theoretical prediction models*, *Journal of Electrostatics*, **1999**, 48, 3-25.
129. Kim, S.H., Park, H.S., and Lee, K.W., *Theoretical model of electrostatic precipitator performance for collecting polydisperse particles*, *Journal of Electrostatics*, **2001**, 50, 177-190.
130. Chang, C.L. and Bai, H., *An experimental study on the performance of a single discharge wire-plate electrostatic precipitator with back corona*, *Journal of Aerosol Science*, **1999**, 30(3), 325-340.
131. Huang, S.H. and Chen, C.C., *Ultrafine aerosol penetration through electrostatic precipitators*, *Environmental Science and Technology*, **2002**, 36, 4625-4632.
132. Elayyan, H.S.B., Bouziane, A., and Waters, R.T., *Theoretical and experimental investigation of a pulsed ESP*, *Journal of Electrostatics*, **2002**, 56, 219-234.
133. Zhuang, Y., Kim, Y.J., Lee, T.G., and Biswas, P., *Experimental and theoretical studies of ultra-fine particle behavior in electrostatic precipitators*, *Journal of Electrostatics*, **2000**, 48, 245-260.
134. Yoo, K.H., Lee, J.S., and Oh, M.D., *Charging and Collection of Submicron Particles in Two-Stage Parallel-Plate Electrostatic Precipitators*, *Aerosol Science and Technology*, **1997**, 27(3), 308-323.

-
135. Ylätö, S.I. and Hautanen, J., *Electrostatic Precipitator Penetration Function for Pulverized Coal Combustion*, *Aerosol Science and Technology*, **1998**, 29(1), 17-30.
 136. Lind, T., Kauppinen, E.I., Valmari, T., Klippel, N., and Mauritzson, C., *Compositional penetration of pulverized coal combustion fly ash through the electrostatic precipitator*, *Journal of Aerosol Science*, **1995**, 26(Suppl. 1), S13-S14.
 137. Cereda, E., Braga Marcazzan, G.M., Pedretti, M., Grime, G.W., and Baldacci, A., *Influence of the elemental composition of individual fly ash particles on the efficiency of the electrostatic precipitator*, *Journal of Aerosol Science*, **1996**, 27(4), 607-619.
 138. Zukeran, A., Looy, P.C., Berezin, A.A., Chang, J.-S., and Ito, T., *Enhancement of electrostatic precipitator ultrafine particle collection efficiency by prechargers*, *Journal of Aerosol Science*, **1997**, 28(Suppl. 1), S281-S282.
 139. Biswas, P. and Wu, C.Y., *Control of toxic metal emissions from combustors using sorbents: A review*, *Journal of the Air & Waste Management Association*, **1998**, 48, 113-127.
 140. Altman, R., Offen, G., Buckley, W., and Ray, I., *Wet electrostatic precipitation demonstrating promise for fine particulate control*, *Power engineering*, **2001**, 105(1).
 141. Wadenpohl, C. and Löffler, F., *Electrostatic agglomeration and centrifugal separation of diesel soot particles*, *Chemical Engineering and Processing*, **1994**, 33, 371-377.
 142. Plato, H., *Rapping of collecting plates in electrostatic precipitators*, *Staub - Reinhaltung der Luft*, **1969**, 29, 321-327.
 143. Siegmann, K., Sattler, K., Siegmann, H.C., *Clustering at high temperatures: carbon formation in combustion*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2002**, 126, 191-202.
 144. Grace, J.M. and Marijnissen, J.C.M., *A review of liquid atomization by electrical means*, *Journal of Aerosol Science*, **1994**, 25(6), 1005-1019.
 145. Cloupeau, M. and Prunet-Foch, B.J., *Electrohydrodynamic spraying functioning modes: a critical review*, *Journal of Aerosol Science*, **1994**, 25(6), 1021-1036.
 146. Taylor, G.I., *Disintegration of water drops in an electric field*, *Proceedings of the Royal Society London*, **1964**, A280(138), 383-397.
 147. Marijnissen, J.C.M., Oostra, W., Mollinger, A.M., and Vercoulen, P.H.W., *Electrostatic precipitator as a generator rather than a remover of small droplets*, *Environmental Science and Technology*, **1999**, 33(24), 4492-4494.

148. Nolan, P.J. and Kueffel, E., *Metal point discharge nuclei and the production of multiply charged ions from condensation nuclei*, *Geofisica Pura et Applicata*, **1957**, 36, 201-210.
149. Keskinen, J., Janka, K., Lehtimäki, M., Graeffe, G., and Kulmala, V., *Aerosol formation caused by electrostatic precipitator*, *Journal of Aerosol Science*, **1986**, 17(3), 647-649.
150. Lehtimäki, M., Graeffe, G., Janka, K., Kulmala, V., and Rajala, M., *On the behaviour of radon daughters in indoor air*, *Radiation Protection Dosimetry*, **1984**, 7(1-4), 165-168.
151. Peyrou, R. and Lapeyre, R.-M., *Gaseous products created by electrical discharges in the atmosphere and condensation nuclei resulting from gaseous phase reactions*, *Atmospheric Environment*, **1982**, 16(5), 959-968.
152. Mok, Y.S. and Nam, I.-S., *Modeling of pulsed corona discharge process for the removal of nitric oxide and sulfur dioxide*, *Chemical Engineering Journal*, **2002**, 85, 87-97.
153. Hiura, T.S., Kaszubowski, M.P., Li, N., and Nel, A.E., *Chemicals in diesel exhaust particles generate reactive oxygen radicals and induce apoptosis in macrophages*, *Journal of Immunology*, **1999**, 163(10), 5582-5591.
154. Bolton, J.L., Trush, M.A., Penning, T.M., Dryhurst, G., and Monks, T.J., *Role of quinones in toxicology*, *Chemical Research in Toxicology*, **2000**, 13(3), 135-160.
155. Hinz, K.-P., Greweling, M., Drews, F., and Spengler, B., *Data processing in on-line laser mass spectrometry of inorganic, organic or biological airborne particles*, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **1999**, 10, 648-660.
156. Song, X.-H., Hopke, P.K., Ferguson, D.P., and Prather, K.A., *Classification of single particles analyzed by ATOFMS using an artificial neural network, ART-2A*, *Analytical Chemistry*, **1999**, 71(4), 860-865.
157. Song, X.-H., Faber, N.K.M., Hopke, P.K., Suess, D.T., Prather, K.A., Schauer, J.J., and Cass, G.R., *Source apportionment of gasoline and diesel by multivariate calibration based on single particle mass spectral data*, *Analytica Chimica Acta*, **2001**, 446, 329-343.
158. Phares, D.J., Rhoads, K.P., Wexler, A.S., Kane, D.B., and Johnston, M.V., *Application of the ART-2a Algorithm to Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometry of Particle Standards*, *Analytical Chemistry*, **2001**, 73, 2338-2344.

-
159. Owega, S., Evans, G.J., Jervis, R.E., Tsai, J., Fila, M., and Tan, P.V., *Environmental Pollution*, **2002**, 120, 125.
 160. Gross, D.S., Gälli, M.E., Silva, P.J., and Prather, K.A., *Relative Sensitivity Factors for Alkali Metal and Ammonium Cations in Single-Particle Aerosol Time-of-Flight Mass Spectra*, *Analytical Chemistry*, **2000**, 72(2), 416-422.
 161. Kane, D.B. and Johnston, M.V., *Size and Composition Biases on the Detection of Individual Ultrafine Particles by Aerosol Mass Spectrometry*, *Environmental Science and Technology*, **2000**, 34, 4887-4893.
 162. Mauney, T. and Adams, F., *Laser Microprobe Mass Spectrometry of Environmental Soot Particles*, *Science of the Total Environment*, **1984**, 36, 212-224.
 163. Denoyer, E., Mauney, T., Nautsch, D.F.S., and Adams, F., *Laser Microprobe Analysis of Coal and Oil Flyash Particles*, in *Microbeam Analysis*, K.F.J. Heinrich, Editor, **1982**, San Fransico Press Inc.: San Fransisco. 191-196.
 164. Sunner, J., Dratz, E., and Chen, Y.-C., *Graphites Surface Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of Peptides and Proteins from Liquid Solutions*, *Analytical Chemistry*, **1995**, 67, 4335-4342.
 165. Dale, M.J., Knochenmuss, R., and Zenobi, R., *Graphite/Liquid Mixed Matrices for Laser/Desorption/Ionization Mass Spectrometry*, *Analytical Chemistry*, **1996**, 68, 3321-3329.
 166. Van Vaeck, L., Van Roy, W., Struyf, H., Adams, F., and Caravatti, P., *Development of a Laser Microprobe Fourier Transform Mass Spectrometer with External Ion Source*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **1993**, 7, 323-331.
 167. Van Vaeck, L., Struyf, H., Van Roy, W., and Adams, F., *Organic and Inorganic Analysis with Laser Microprobe Mass Spectrometry, Part II: Applications*, *Mass Spectrometry Reviews*, **1994**, 13, 209-232.
 168. Steele, P.T., Tobias, H.J., Fergenson, D.P., Pitesky, M.E., Horn, J.M., Czerwieniec, G.A., Russel, S.A., Lebrilla, C.B., Gard, E.E., and Frank, M., *Laser power dependence of mass spectral signatures from individual bacterial spores in bioaerosol mass spectrometry*, *Analytical Chemistry*, **2003**, 75(20), 5480-5487.
 169. Neubauer, K.R., Johnston, M.V., and Wexler, A.S., *Humidity effects on the mass spectra of single aerosol particles*, *Atmospheric Environment*, **1998**, 332(14/15), 2521-2529.

170. Morrical, B.D., Fergenson, D.P., and Prather, K.A., *Coupling Two-Step Laser Desorption/Ionization with Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry for the Analysis of Individual Organic Particles*, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, **1998**, 9, 1068-1073.
171. Woods, E., Smith, G.D., Dessiaterik, Y., Baer, T., and Miller, R.E., *Quantitative Detection of Aromatic Compounds in Single Aerosol Particle Mass Spectrometry*, Analytical Chemistry, **2001**, 73, 2317-2322.
172. Fraser, M.P., Cass, G.R., and Simoneit, B.R.T., *Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere*, Atmospheric Environment, **1999**, 33(17), 2715-2724.
173. Birch, M.E., *Analysis of carbonaceous aerosols: interlaboratory comparison*, Analyst, **1998**, 123, 851-857.
174. Kim, Y.P., Moon, K.C., Lee, J.H., and Baik, N.J., *Organic and elemental carbon in fine particles at Kosan, Korea*, Atmospheric Environment, **2000**, 34, 3309-3317.
175. Kim, Y.P., Moon, K.C., Lee, J.H., and Baik, N.J., *Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju in Korea*, Atmospheric Environment, **1999**, 33, 2751-2758.
176. Chow, J.C., Watson, J.G., Lowenthal, D.H., Solomon, P.A., Magliano, K.L., Ziman, S.D., and Richards, L.W., *PM₁₀ and PM_{2.5} compositions in California's San Joaquin Valley*, Aerosol Science and Technology, **1993**, 18, 105-128.
177. Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., Cass, G.R., and Simoneit, B.R.T., *Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation*, Atmospheric Environment, **1993**, 27A, 1309-1330.
178. Batalha, J.R.F., Saldiva, P.H.N., Clarke, R.W., Coull, B.A., Stearns, R.C., Lawrence, J., Krishna Murthy, G.G., Koutrakis, P., and Godleski, J.J., *Concentrated ambient air particles induce vasoconstriction of small pulmonary arteries in rats*, Environmental Health Perspectives, **2002**, 110(12), 1191-1197.
179. Tolbert, P.E., Klein, M., Metzger, K.B., Peel, J., Flanders, W.D., Todd, K., Mulholland, J.A., Ryan, P.B., and Frumkin, H., *Interim results of the study of particulates and health in Atlanta (SOPHIA)*, Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, **2000**, 10, 446-460.

-
180. Kleeman, M.J., Schauer, J.J., and Cass, G.R., *Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from motor vehicles*, Environmental Science and Technology, **2000**, 34(7), 1132-1142.
 181. Kleeman, M.J., Schauer, J.J., and Cass, G.R., *Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from wood burning, meat charbroiling, and cigarettes*, Environmental Science and Technology, **1999**, 33(20), 3516-3523.
 182. Oros, D.R. and Simoneit, B.R.T., *Identification of emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter*, Fuel, **2000**, 79, 515-536.
 183. Novakov, T. and Corrigan, C.E., *Thermal characterization of biomass smoke particles*, Mikrochimica Acta, **1995**, 119, 157-166.
 184. Moosmüller, H., *Time resolved characterization of diesel particulate emissions. 1. Instruments for particle mass measurements*, Environmental Science and Technology, **2001**, 35, 781-787.
 185. Moosmüller, H., *Time resolved characterization of diesel particulate emissions. 2. Instruments for elemental and organic carbon measurements*, Environmental Science and Technology, **2001**, 35, 1935-1942.
 186. NIOSH, *Elemental carbon (diesel particulate): method 5040*, in *Niosh manual of analytical methods*, P.M. Eller and Cassinelli, M.E., Editors, **1996**, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH): Cincinnati, OH. Publication No. 96-135.
 187. Chow, J.C., Watson, J.G., Pritchett, L.C., Pierson, W.R., Frazier, C.A., and Purcell, R.G., *The dri thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. Air quality studies*, Atmospheric Environment, **1995**, 27A(8), 1185-1201.
 188. Birch, M.E. and Cary, R.A., *Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust*, Aerosol Science and Technology, **1996**, 25(3), 221-241.
 189. 1/120.44, Z., *Von der Berufsgenossenschaft anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen.*, in *Method No. 44: Diesel Engine Emissions*, **1995**, Carl Heymanns Verlag: Köln.
 190. Hebisch, R., Dabill, D., Dahmann, D., Diebold, F., Geiregat, N., Grosjean, R., Mattenklott, M., Perret, V., and Guillemin, M., *Sampling and analysis of carbon in*

- diesel exhasut particulates - an international comparison*, International Archives of Occupational and Environmental Health, **2003**, 76, 137-142.
191. Helsper, C., W., M., Löffler, F., Wadenpohl, C., Kaufmann, S., and Wenninger, G., *Investigations of a new aerosol generator for the production of carbon aggregate particles*, Atmospheric Environment, **1993**, 27, 1271-1275.
192. Reilly, P.T.A., Gieray, R.A., Whitten, W.B., and Ramsey, J.M., *Direct Observation of the Evolution of the Soot Carbonization Process in an Acetylene Diffusion Flame via Real-Time Aerosol Mass Spectrometry*, Combustion and Flame, **2000**, 122, 90-104.
193. Suess, D.T., xxx, PhD Thesis, University of California at Riverside, Riverside, CA, **2000**.
194. Weltner, W. and van Zee, R.J., *Carbon molecules, ions and clusters*, Chemical Reviews, **1989**, 89, 1713-1747.
195. Kittelson, D.B., *Engines and nanoparticles: A review*, Journal of Aerosol Science, **1998**, 29(5-6), 575-588.
196. Ristovski, Z.D., Morawska, L., Bofinger, N.D., and Hitchins, J., *Submicrometer and Supermicromeer particulate emissions from spark ignition vehicles*, Environmental Science and Technology, **1998**, 32(24), 3845-3852.
197. Maricq, M.M., Podsiadlic, D.H., and Chase, R.E., *Gasoline vehicle particle size distributions: Comparison of steady state, FTP and US06 measurements*, Environmental Science and Technology, **1999**, 33(12), 2007-2015.
198. Cadle, S.H., *Composition of light-duty motor vehicle exhaust particulate matter in the Denver, Colorado area*, Environmental Science and Technology, **1999**, 33(14), 2328-2339.
199. Docekal, B., Krivan, V., and Pelz, N., *Trace and minor element characterization of diesel soot*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **1992**, 343, 873-878.
200. Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., and Simoneit, B.R.T., *Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C₁ through C₃₀ organic compounds from medium duty diesel trucks*, Environmental Science and Technology, **1999**, 33, 1578-1587.
201. Lawson, D.R. and Smith, R.E., *The northern front range air quality study - achtung suchen!!!!!!!!!!s. Diss suess*, **1998**.

-
202. Watson, J.G., *Differences in the carbon composition of source profiles for diesel-powered and gasoline-powered vehicles*, Atmospheric Environment, **1994**, 28(15), 2493-2505.
203. Watson, J.G., *Chemical mass balance source apportionment of PM₁₀ during the southern California air quality study*, Aerosol Science and Technology, **1994**, 21, 1-36.
204. Abdul-Khalek, I.S., Kittelson, D.B., Graskow, B.R., Wei, Q., and Brear, F., *Diesel exhaust particle size. Measurement issues and trends*, Soc. Automot. Eng., **1998**, SP-1326, 133-146.
205. Graskow, B.R., Ahmadi, M.R., Morris, J.E., and Kittelson, D.B., *Influence of fuel additives and dilution conditions on the formation and emission of exhaust particulate matter from a direct injection spark ignition engine*, Soc. Automot. Eng., **2000**, SP-1551, 261-271.
206. Carpenter, G.A., Grossberg, S., and Rosen, D.B., *ART-2A - an adaptive resonance algorithm for rapid category learning and recognition*, Neural Networks, **1991**, 4, 493-504.
207. Hopke, P.K. and Song, X.-H., *Classification of single particles by neural networks based on the computer-controlled scanning electron microscopy data*, Analytica Chimica Acta, **1997**, 348, 375-388.
208. Fergenson, D.P., Pitesky, M.E., Tobias, H.J., Steele, P.T., Czerwieniec, G.A., Russell, S.C., Lebrilla, C.B., Horn, J.M., Coffee, K.R., Srivastava, A., Pillai, S.P., Shih, M.-T.P., Hall, H.L., Ramponi, A.J., Chang, J.T., Langlois, R.G., Estacio, P.L., Hadley, R.T., Frank, M., and Gard, E.E., *Reagentless detection and classification of individual bioaerosol particles in seconds*, Analytical Chemistry, **2003**, 76(2), 373-378.
209. Thomson, D.S. and Murphy, D.M., *Analyzing single aerosol particles in real time - Composition biases*, Chemtech, **1994**, 24, 30-35.
210. Neubauer, K.R., Sum, T.S., Johnston, M.V., and Wexler, A.S., *Sulfur speciation in individual aerosol particles*, Journal of Geophysical Research D: Atmospheres, **1996**, 101(13), 18701-18707.
211. Reilly, P.T.A., Lazar, A.C., Gieray, R.A., Whitten, W.B., and Ramsey, J.M., *The elucidation of charge-transfer-induced matrix effects in environmental aerosols via real-time aerosol mass spectral analysis of individual airborne particles*, Aerosol Science and Technology, **2000**, 33(1-2), 135-152.
212. Frank, M., **2004**, personal communication
-

213. Prather, K.A., **2004**, personal communication
214. Hildemann, L.M., Markowski, G.R., and Cass, G.R., *Chemical Composition of Emissions from Urban Sources of Fine Organic Aerosol*, Environmental Science and Technology, **1991**, 25(4), 744-759.
215. Phillips, J.B. and Beens, J., *Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a hyphenated method with strong coupling between the two dimensions*, Journal of Chromatography A, **1999**, 856(1-2), 331-347.
216. Marriot, P.J. and Shellie, R., *Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography*, Trends in Analytical Chemistry, **2002**, 21(9-10), 573-583.
217. Blomberg, J., Schoenmakers, P.J., and Brinkman, U.A.T., *Gas chromatographic methods for oil analysis*, Journal of Chromatography A, **2002**, 972(2), 137-173.
218. Xu, X., Williams, J., Plass-Dülmer, C., Berresheim, H., Salisbury, G., Lange, L., and Leliveld, J., *GCxGC measurements of C₇-C₁₁ aromatic and n-alkane hydrocarbons on Crete, in air from Eastern Europe during the MINOS campaign*, Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, **2003**, 3(2), 1477-1513.
219. Dallüge, J., van Rijn, M., Beens, J., Vreuls, R.J.J., and Brinkman, U.A.T., *Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection applied to the determination of pesticides in food extracts*, Journal of Chromatography A, **2002**, 965(1-2), 207-217.
220. Dallüge, J., Van Stee, L.L.P., Xu, X., Williams, J., Beens, J., Vreuls, R.J.J., and Brinkman, U.A.T., *Unravelling the composition of very complex samples by comprehensive gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry: Cigarette smoke*, Journal of Chromatography A, **2002**, 974(1-2), 169-184.
221. Welthagen, W., Schnelle-Kreis, J., and Zimmermann, R., *Search criteria and rules for comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry analysis of airborne particulate matter*, Journal of Chromatography A, **2003**, 1019(1-2), 233-249.
222. Grothemeyer, J., Boesl, U., Walter, K., and Schlag, E.W., *A General Soft Ionization Method for Mass Spectrometry: Resonance-enhanced Multi-photon Ionization of Biomolecules*, Organic Mass Spectrometry, **1986**, 21, 645-653.
223. Engelke, F., Hahn, J.H., Henke, W., and Zare, R.N., *Determination of Phenylthiohydantoin-Amino Acids by Two-Step Laser Desorption/Multiphoton Ionization*, Analytical Chemistry, **1987**, 59(6), 909-912.

-
224. Hahn, J.H., Zenobi, R., Bada, J.L., and Zare, R.N., *Application of two-step laser mass spectrometry to cosmogeochemistry: Direct analysis of meteorites*, *Science*, **1998**, 239, 1523-1525.
225. Rink, J.E., *Grundlegende Untersuchung der Laserionisation und Laserdesorption für die Spurenanalytik organischer Stoffe in Festkörpern*, Dissertation, TU München, München, **2000**.
226. Haefliger, O.P., Bucheli, T.D., and Zenobi, R., *Laser Mass Spectrometric Analysis of Organic Atmospheric Aerosols: 1. Characterization of Emission Sources*, *Environmental Science and Technology*, **2000**, 34(11), 2178-2183.
227. Hankin, S.M. and John, P., *Laser Time-of-Flight Mass Analysis of PAHs on Single Diesel Particulates*, *Analytical Chemistry*, **1999**, 71, 1100-1104.
228. Zhan, Q., Voumard, P., Zenobi, R., *Application of Two-step Laser Mass Spectrometry to the Chemical Analysis of Aerosol Particle Surfaces*, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **1995**, 9, 119 - 127.
229. Zelenyuk, A., Cabalo, J., Baer, T., and Miller, R.E., *Mass Spectrometry of Liquid Aniline Aerosol Particles by IR/UV Laser Irradiation*, *Analytical Chemistry*, **1999**, 71, 1802-1808.
230. Welthagen, W., Schnelle-Kreis, J., and Zimmermann, R., *Group classification method for PM_{2.5} aerosols analysed with comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC TOFMS)*, *Journal of Aerosol Science*, **2004**, *Abstracts of the EAC 2004 (submitted)*.
231. Haefliger, O.P. and Zenobi, R., *Laser Mass Spectrometric Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Wide Wavelength Range Laser Multiphoton Ionization Spectroscopy*, *Analytical Chemistry*, **1998**, 70(13), 2660-2665.
232. Mühlberger, F., *Entwicklung von on-line-Analyseverfahren auf Basis der Einphotonenionisations-Massenspektrometrie*, Doktorarbeit, Technische Universität München, München, **2003**.
233. Mühlberger, F., Hafner, K., Kaesdorf, S., Ferge, T., and Zimmermann, R., *Comprehensive on-line characterization of complex gas mixtures by quasi-simultaneous resonance enhanced multiphoton ionization, Vacuum-UV single photon ionization and electron impact ionization in a time-of-flight mass spectrometer: Setup and instrument characterization*, **2004**, *submitted*.
-

234. Oktem, B., Tolocka, M.P., and Johnston, M.V., *On-Line Analysis of Organic Components in Fine and Ultrafine Particles by Photoionization Aerosol Mass Spectrometry*, Analytical Chemistry, **2004**, 76(2), 253-261.
235. Dorfner, R., Ferge, T., Kettrup, A., Zimmermann, R., and Yeretzyan, C., *Real-Time Monitoring of 4-Vinylguaiacol, Guaiacol, and Phenol during Coffee Roasting by Resonant Laser Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, **2003**, 51(19), 5768-5773.
236. Lindner, B. and Seydel, U., *Laser desorption mass spectrometry of nonvolatiles under shock wave conditions*, Analytical Chemistry, **1985**, 57(4), 895 - 899.
237. Lindner, B., *On the desorption of electrosprayed organic compounds from supporting metal foils by laser induced pressure waves*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, **1991**, 103(2-3), 203-218.
238. Golovlev, V.V., Allman, S.L., Garrett, W.R., Taranenke, N.I., and Chen, C.H., *Laser-induced acoustic desorption*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, **1997**, 169/170, 69-78.
239. Campbell, J.L., Crawford, K.E., and Kenttämä, H.I., *Analysis of saturated hydrocarbons by using chemical ionization combined with laser-induced acoustic desorption/fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*, Analytical Chemistry, **2004**, 76(4), 959-963.
240. Cabalo, J., Zelenyuk, A., Baer, T., and Miller, R.E., *Two-color laser induced evaporation dynamics of liquid aerosols probed by time-of-flight mass spectrometry*, Aerosol Science and Technology, **2000**, 33(1-2), 3-19.
241. Woods, E., Smith, G.D., Miller, R.E., and Baer, T., *Depth Profiling Mixed Aerosol Particles Using Single-Particle Mass Spectrometry*, Analytical Chemistry, **2002**, 74, 1642-1649.
242. Sykes, D.C., Woods, E., Smith, G.D., Baer, T., and Miller, R.E., *Thermal Vaporization-Vacuum Ultraviolet Laser Ionization Time-Of-Flight Mass Spectrometry of Single Aerosol Particles*, Analytical Chemistry, **2002**, 74, 2048-2052.
243. Griffiths, W.D. and DeCosemo, G.A.L., *The assessment of bioaerosols: a critical review*, Journal of Aerosol Science, **1994**, 25, 1425-1458.
244. Spurny, K.R., *On the chemical detection of bioaerosols*, Journal of Aerosol Science, **1994**, 25, 1533-1547.

-
245. Fenselau, C. and Demirev, P.A., *Characterization of intact microorganisms by MALDI mass spectrometry*, Mass Spectrometry Reviews, **2001**, 20(4), 157-171.
246. Van Baar, B.L.M., *Characterisation of bacteria by matrix-assisted laser desorption/ionisation and electrospray mass spectrometry*, FEMS Microbiological Reviews, **2000**, 24(2), 193-219.
247. Lay, J.O., *MALDI-TOF mass spectrometry of bacteria*, Mass Spectrometry Reviews, **2001**, 20(4), 172-194.
248. He, L. and Murray, K.K., *337 nm Matrix-assisted laser desorption/ionization of single aerosol particles*, Journal of Mass Spectrometry, **1999**, 34(9), 909-914.
249. Jackson, S.N. and Murray, K.K., *Matrix addition by condensation for Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization of collected aerosol particles*, Analytical Chemistry, **2002**, 74(18), 4841-4844.
250. Stowers, M.A., van Wuijckhuijse, A.L., Marijnissen, J.C.M., Scarlett, B., Van Baar, B.L.M., and Kientz, C.E., *Application of matrix-assisted laser desorption/ionization to on-line aerosol time-of-flight mass spectrometry*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, **2000**, 14(10), 829-833.
251. Gieray, R.A., Reilly, P.T.A., Yang, M., Whitten, W.B., and Ramsey, J.M., *Real-time detection of individual airborne bacteria*, Journal of Microbiological Methods, **1997**, 29, 191-199.

14. Liste eigener Veröffentlichungen

Fachzeitschriften:

1. Dorfner, R., Ferge, T., Kettrup, A., Zimmermann, R., and Yeretjian, C., *Real-Time Monitoring of 4-Vinylguaiacol, Guaiacol, and Phenol during Coffee Roasting by Resonant Laser Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, **2003**, 51(19), 5768-5773.
2. Zimmermann, R., Ferge, T., Gälli, M., and Karlsson, R., *Application of single particle laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry for detection of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot particles originated from an industrial combustion process*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, **2003**, 17, 851-859.
3. Dorfner, R., Ferge, T., Yeretjian, C., Kettrup, A., and Zimmermann, R., *Laser mass spectrometry as on-line sensor for industrial process analysis: Process control of coffee roasting*, Analytical Chemistry, **2004**, 76(5), 1368-1402.
4. Ferge, T., Maguhn, J., Felber, H., and Zimmermann, R., *Particle collection efficiency and particle re-entrainment of an electrostatic precipitator in a sewage sludge incineration plant*, Environmental Science and Technology, **2004**, 38(5), 1545-1553.
5. Mühlberger, F., Hafner, K., Kaesdorf, S., Ferge, T., and Zimmermann, R., *Comprehensive on-line characterization of complex gas mixtures by quasi-simultaneous resonance enhanced multiphoton ionization, Vacuum-UV single photon ionization and electron impact ionization in a time-of-flight mass spectrometer: Setup and instrument characterization*, Analytical Chemistry, **2004**, 76(22), 6753-6764.
6. Ferge, T., Maguhn, J., Hafner, K., Mühlberger, F., Davidovic, M., Warnecke, R., and Zimmermann, R., *On-line analysis of the gas-phase composition in the combustion chamber and the particle emission characteristics during combustion of wood and waste in a small batch reactor*, Environmental Science and Technology, **2005**, 39(6), 1393-1402.
7. Adam, T., Ferge, T., Mitschke, S., Streibel, T., Baker, R.R., Zimmermann, R., *Discrimination of three tobacco types (Burley, Virginia and Oriental) by pyrolysis single photon ionization (SPI) / time-of-flight mass spectrometry and advanced statistical methods*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, **2005**, 381(2), 487-499.

Konferenzbeiträge:

Poster:

1. Dorfner, R., Ferge, T., Yeretian, C., Zimmermann, R., Kettrup, A., *On-line analysis of coffee roasting process-gas with laser ionization mass spectrometry (REMPI-TOFMS and VUV-SPI-TOFMS)*, International Mass Spectrometry Conference, 2000, Barcelona, Spanien.
2. Dorfner, R., T. Ferge, C. Yeretian, R. Zimmermann und A. Kettrup. REMPI-TOFMS for On-line Monitoring and Controlling of the Coffee Roasting Process. in 10th International Symposium on Resonance Ionization Spectroscopy. **2000**. Knoxville, Tennessee: American Institute of Physics, AIP.
3. Dorfner, R., T. Ferge, T. Uchimura, C. Yeretian, R. Zimmermann und A. Kettrup. Laser /Chemical Ionisation - Mass Spectrometry as an On-line Analysis Technique for Monitoring the Coffee Roasting Process. in 19th International Conference on Coffee Science (ASIC `01). **2001**. Triest, Italien.
4. Zimmermann, R., Maguhn, J., Ferge, T., Kettrup, A., *Analysis of combustion aerosols in the state of formation (900-300°C) at industrial incinerators*, Conference on Products of Incomplete Combustion PIC **2001**, USA
5. Ferge, T., Karlsson, R., VanVaeck, L., Adams, F., Zimmermann, R., *Analysis of soot samples from an incineration plant with FT LMMS and ATOFMS. Observation of adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons*, Annual Conference of the American Society of Mass Spectrometry ASMS, **2002**, Orlando, FL, USA.
6. Maguhn, J., Ferge, T., Zimmermann, R., Kettrup, A., *On-line analysis of the size distribution of particles in the stack gas of a waste incineration plant. Effects of process conditions and emission reduction devices on the formation of ultrafine aerosols*, 5th International Aerosol Conference, **2002**, Taipei, Taiwan.
7. Ferge, T., Gallavardin, S., Kettrup, A., Zimmermann, R., *A new mobile Aerosol time-of-flight mass spectrometer for analysis of combustion aerosols at industrial scale incinerators*, 5th International Aerosol Conference, **2002**, Taipei, Taiwan.
8. Ferge, T., Maguhn, J., Zimmermann, R., *Performance and efficiency of an electrostatic precipitator in a sludge incineration plant during different rapping cycles*, European Aerosol Conference, **2003**, Madrid, Spanien.
9. Ferge, T., Nordsieck, H., Neuer-Etscheidt, K., Maguhn, J., Zimmermann, R., *Application of a Photoelectric Aerosol Sensor (PAS) for monitoring combustion*

processes in industrial scale incinerators, European Aerosol Conference, **2003**, Madrid, Spanien.

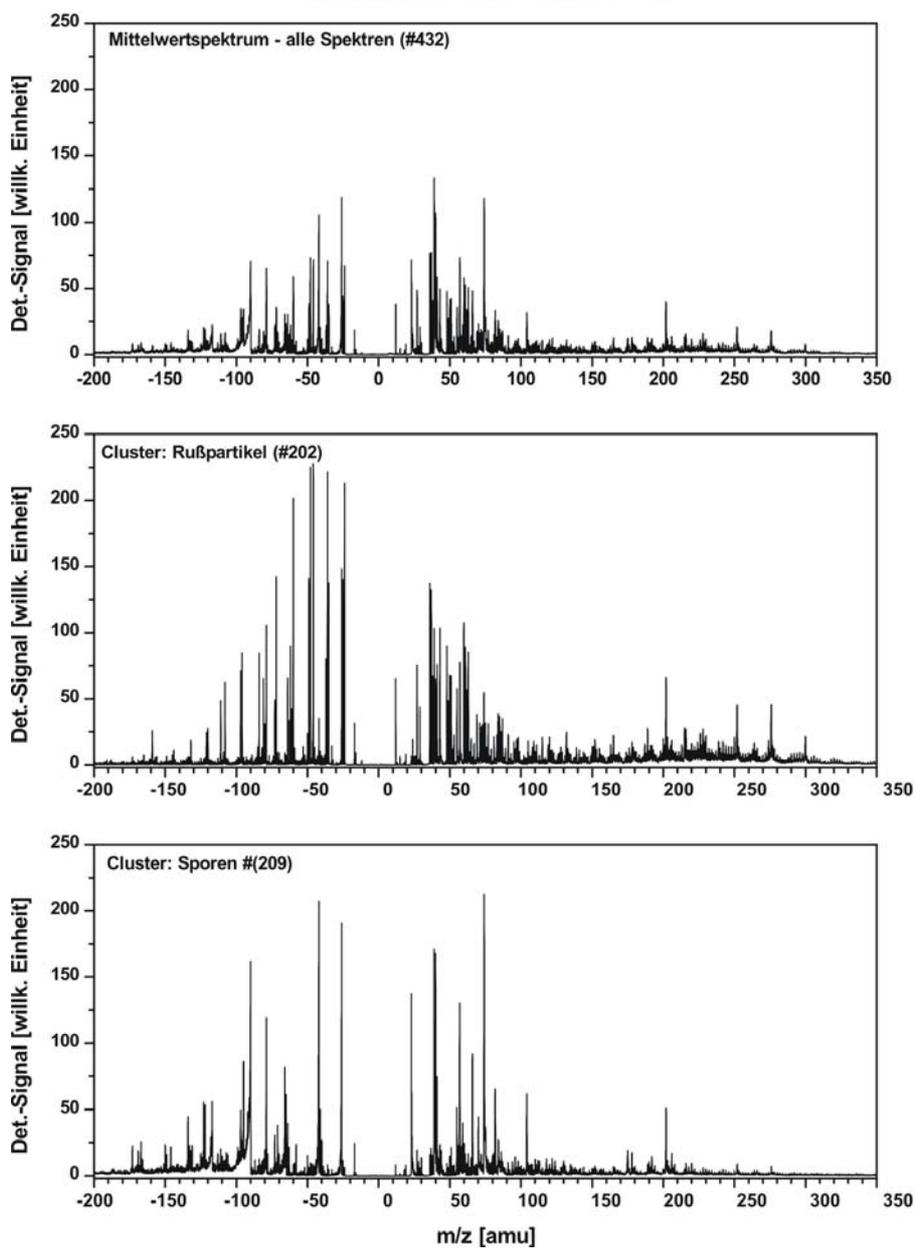
Vorträge:

1. Dorfner, R., Ferge, T., Yeretjian, C., Kettrup, A., Zimmermann, R., On-line analysis of coffee roasting off-gas with laser ionisation (REMPI and SPI) mass spectrometry. Measurement at large scale roasting facilities and on-line determination of the roast degree. Annual Conference of the American Society of Mass Spectrometry ASMS, **2002**, Orlando, FL, USA.
2. Ferge, T., Maguhn, J., Hafner, K., Mühlberger, F., Zimmermann, R., Correlation of size distributional information (SMPS) with chemical information of particles (PAS) and gas phase composition (VUV-SPI-TOFMS), 5th International Aerosol Conference, **2002**, Taipeh, Taiwan.
3. Ferge, T., Gallavardin, S., Kettrup, A., Zimmermann, R., Analysis of soot samples from an incineration plant: Observation of adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons by single particle mass spectrometry, 1st International Conference on Laser Probing LAP, **2002**, Leuven, Belgien.
4. Ferge, T., Karg, E., Schröppel, A., Tobias, H., Frank, M., Gard, E., Zimmermann, R., Single particle analysis of standard soot samples for fast determination of EC/OC values, European Aerosol Conference EAC, 2004, Budapest, Ungarn.
5. Ferge, T., Mühlberger, F., Zimmermann, R., Laser Desorption/Ionization using Vacuum-UV single photon ionization for analysis of organic components in tobacco smoke and ambient aerosols, European Aerosol Conference EAC, 2004, Budapest, Ungarn.

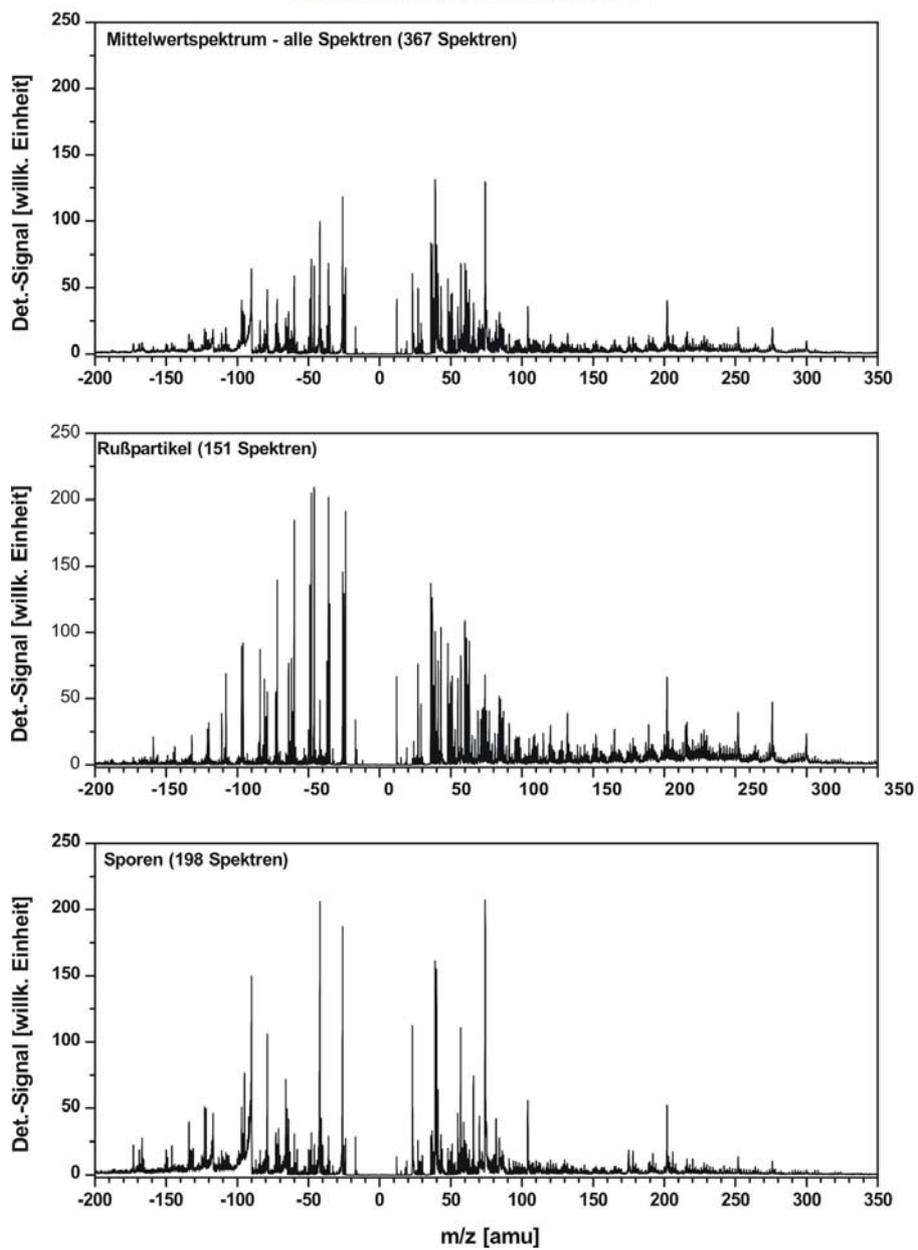
15. Anhang

15.1. Mittelwertspektren der resultierenden Cluster der Clusteranalyse zur Identifizierung der Bakterienporen (Kap. 11)

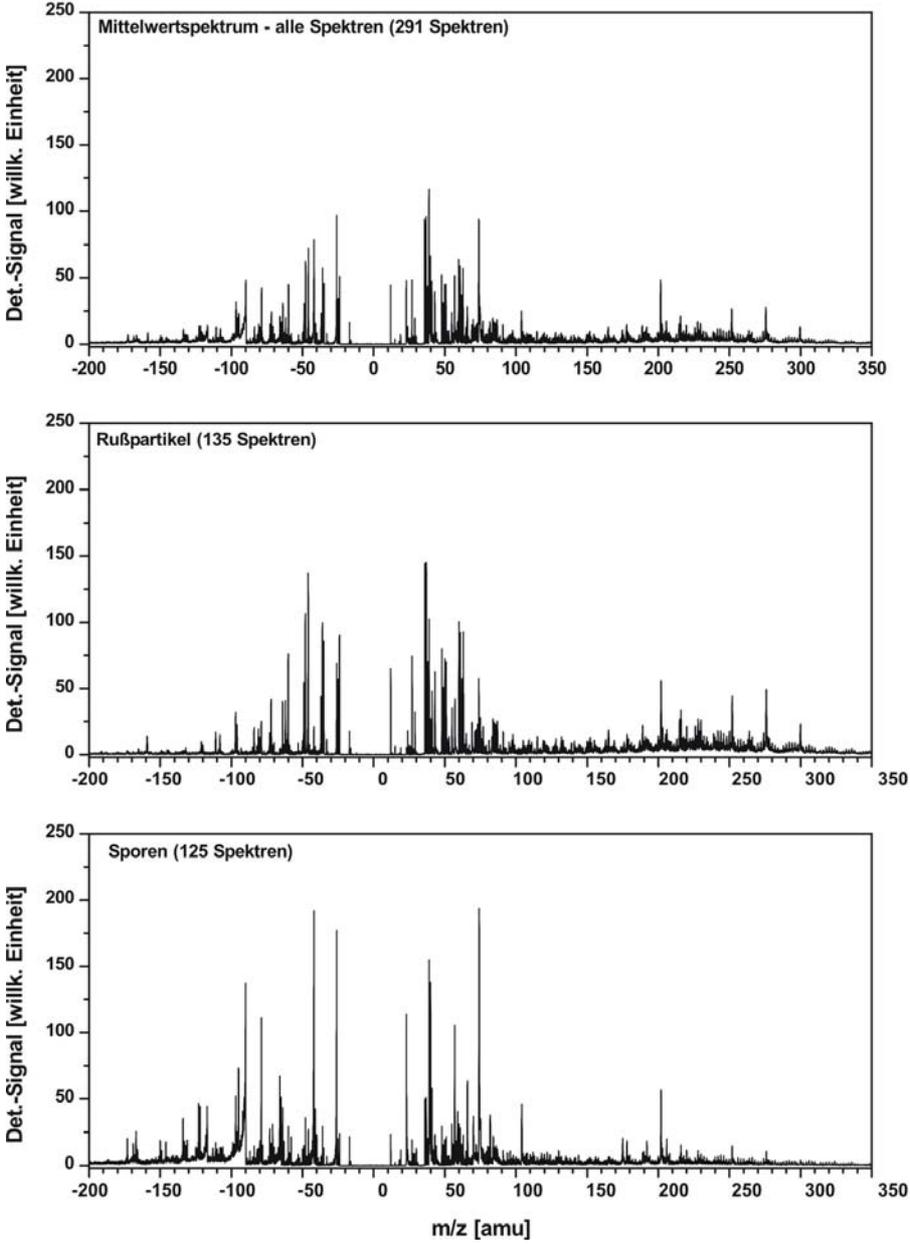
Mischversuch 1



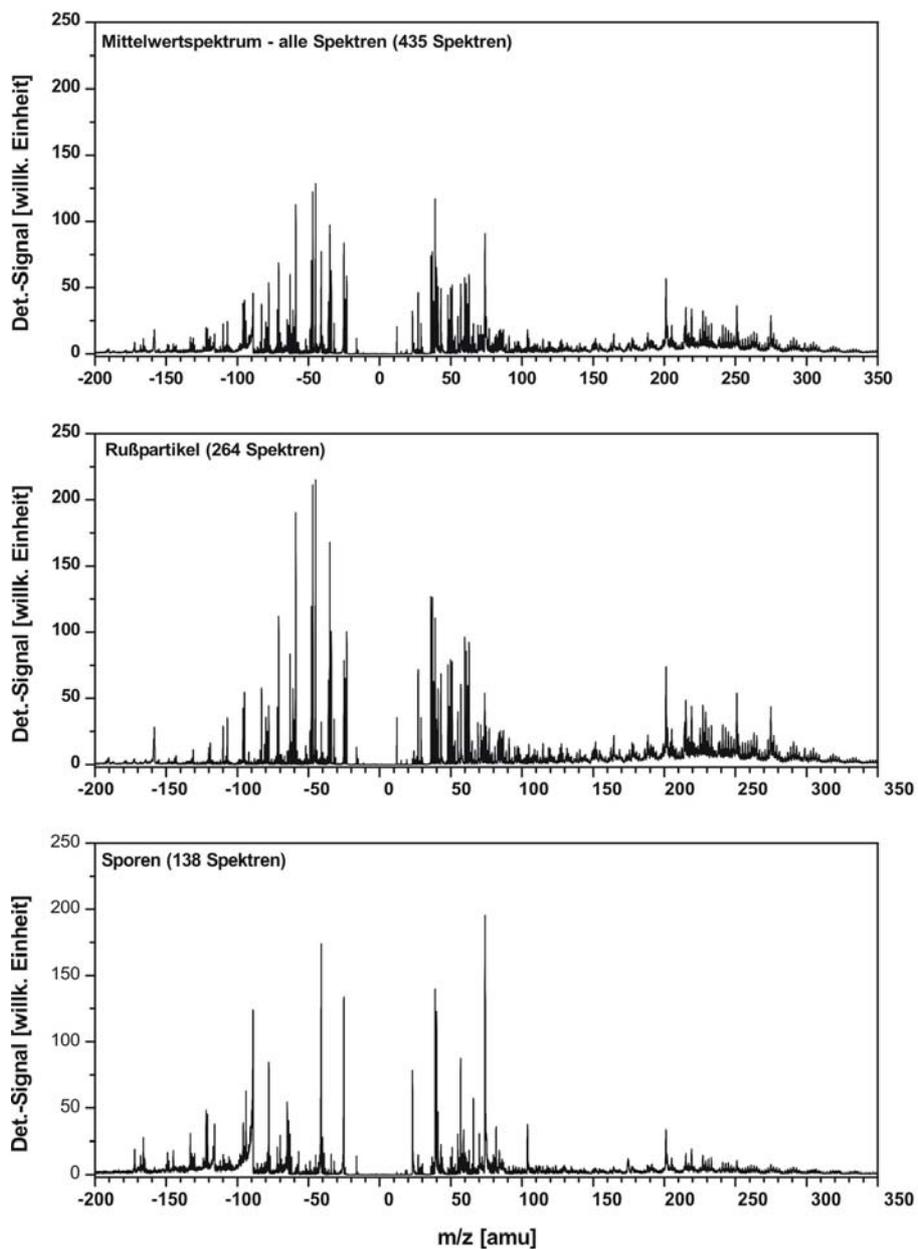
Mischversuch 2



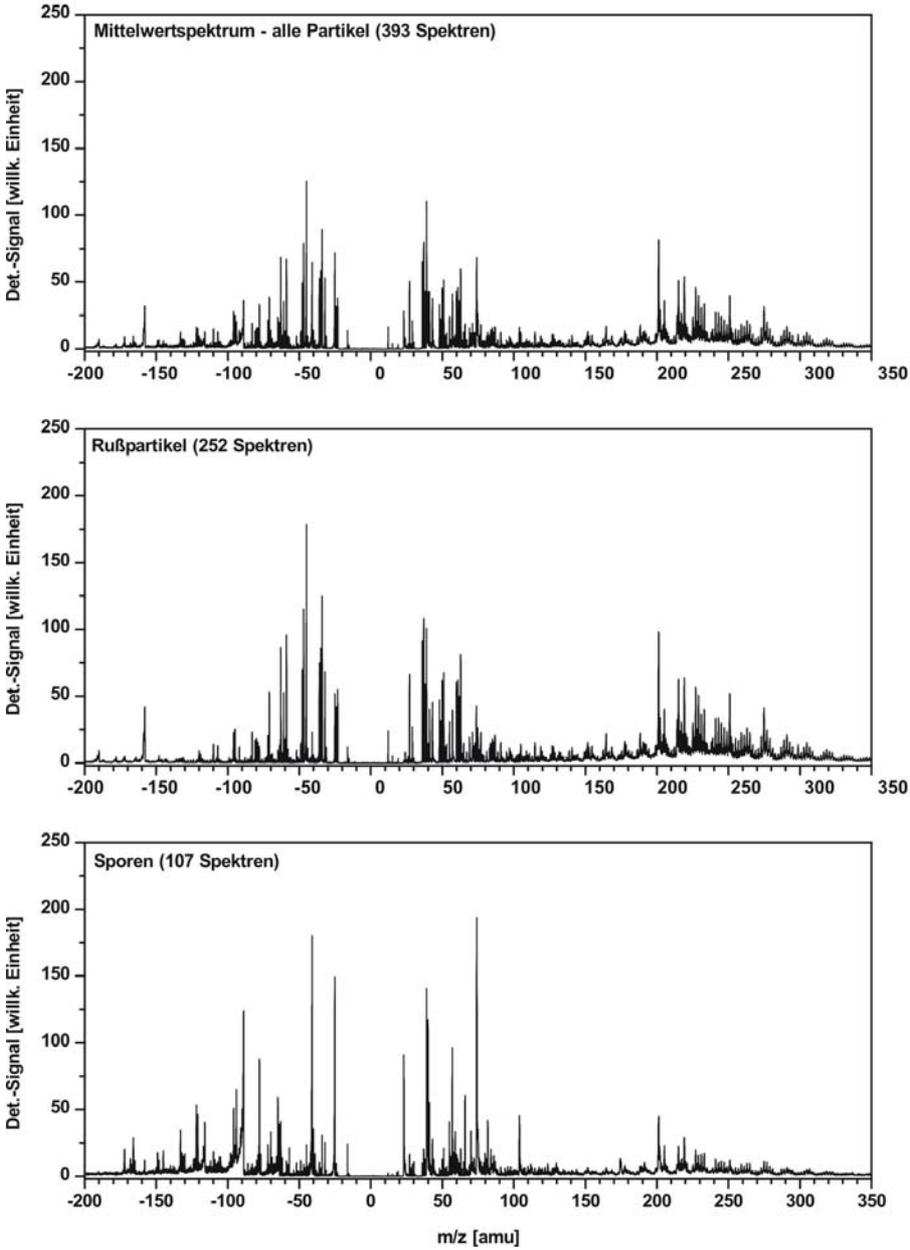
Mischversuch 3



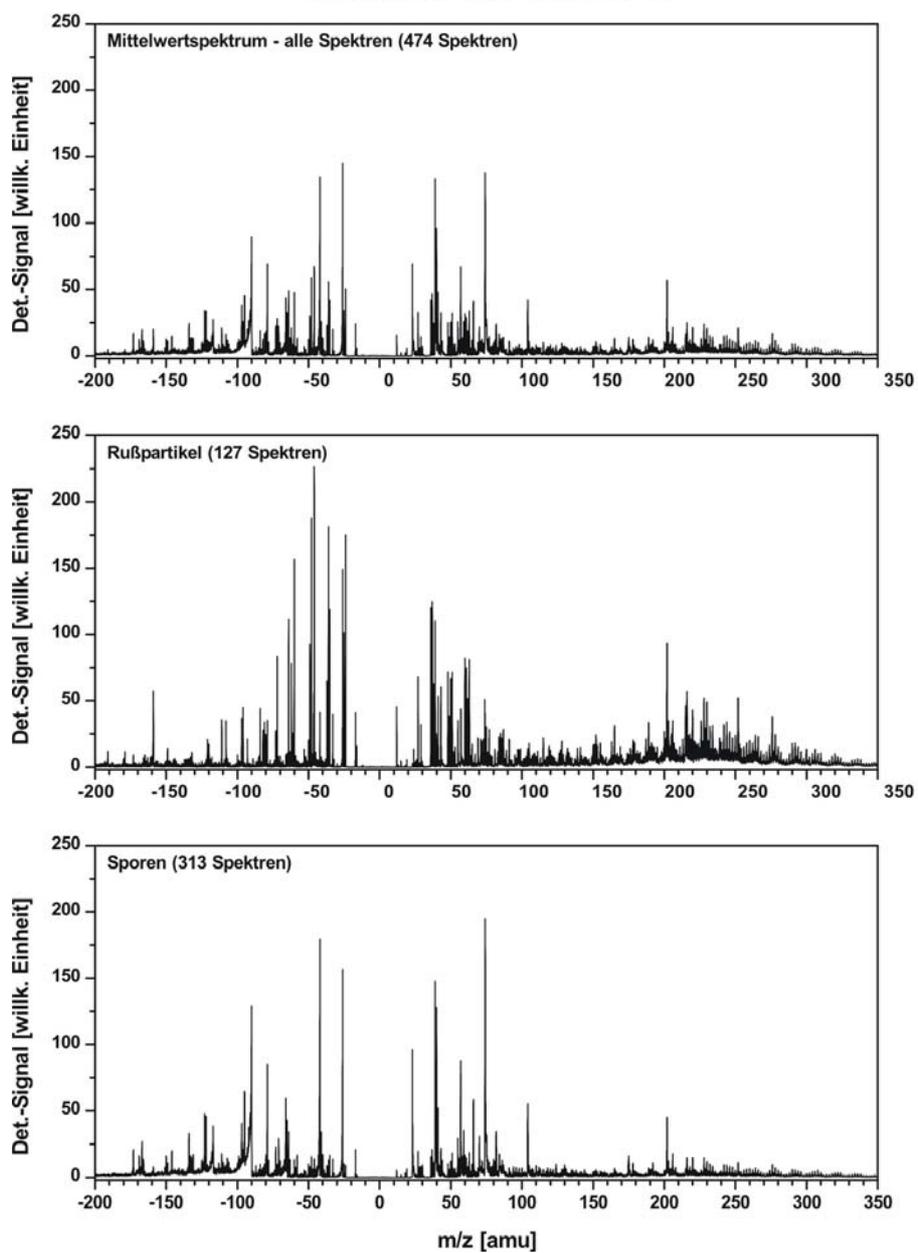
Mischversuch 4



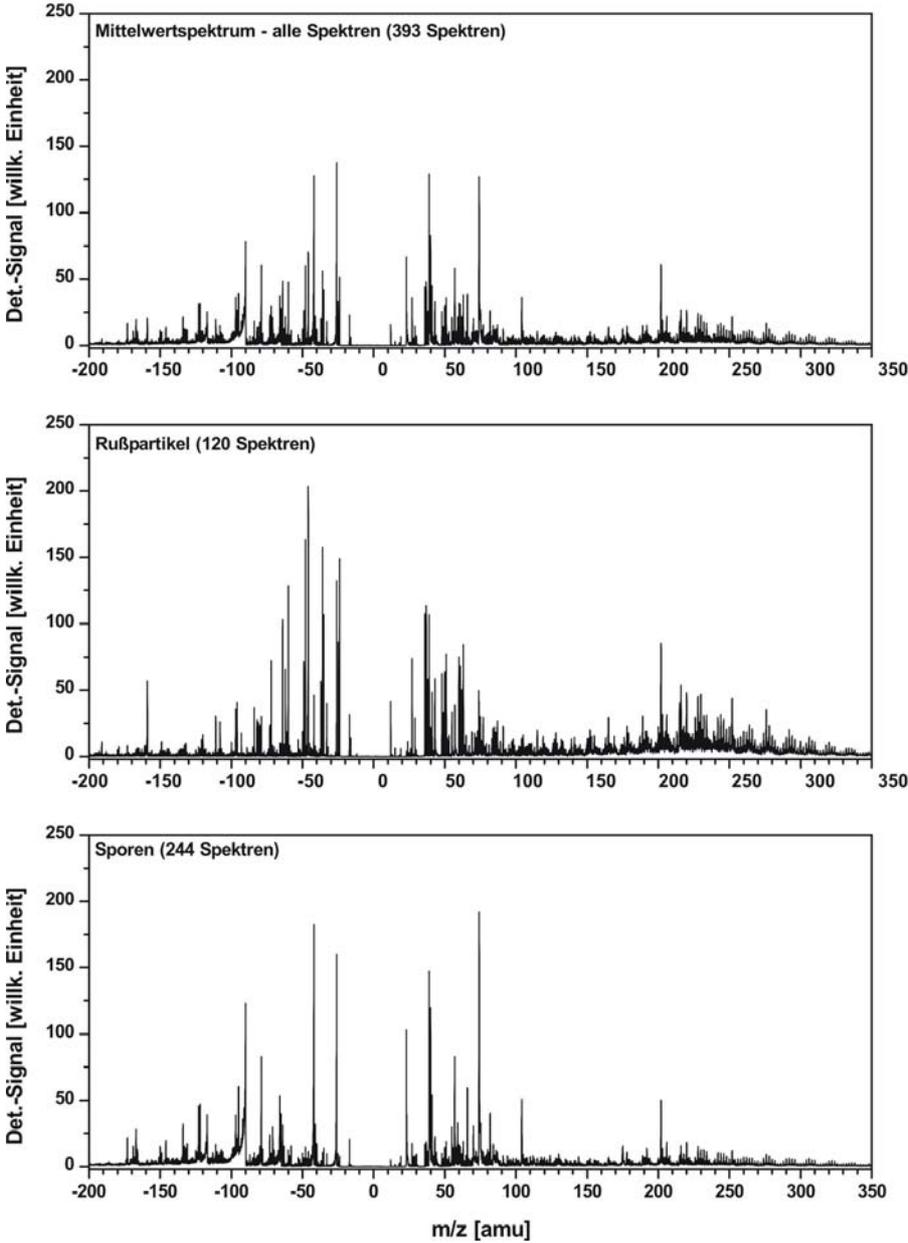
Mischversuch 5



Mischversuch 6

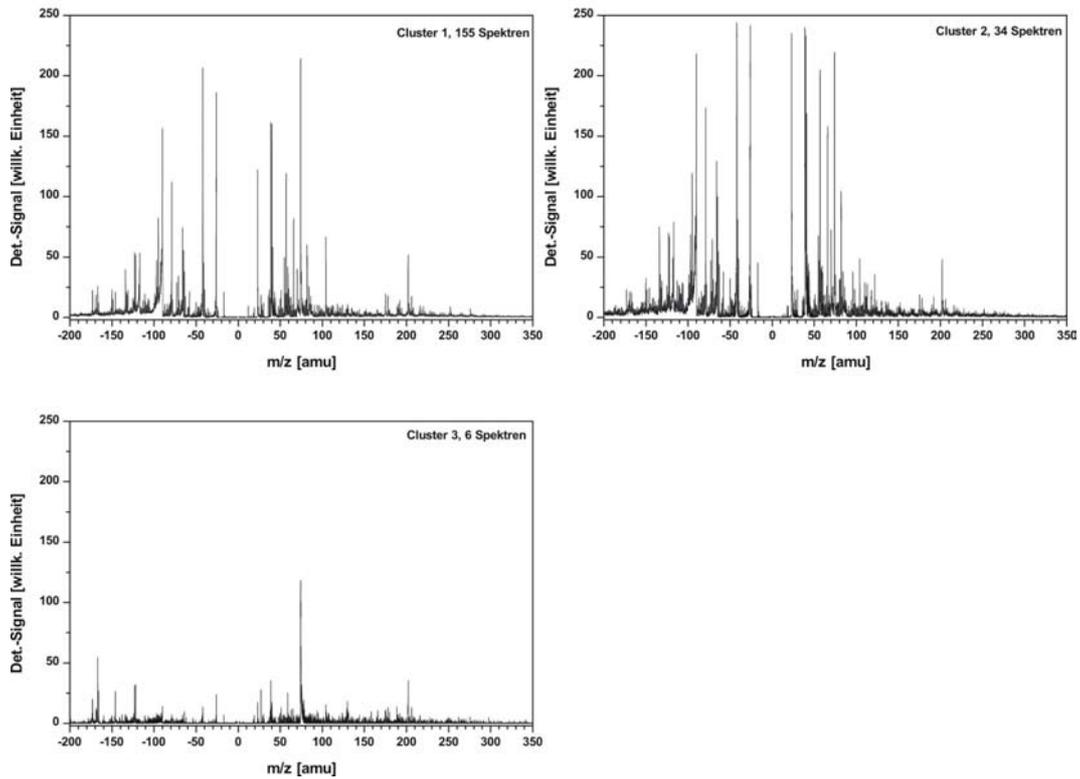


Mischversuch 7

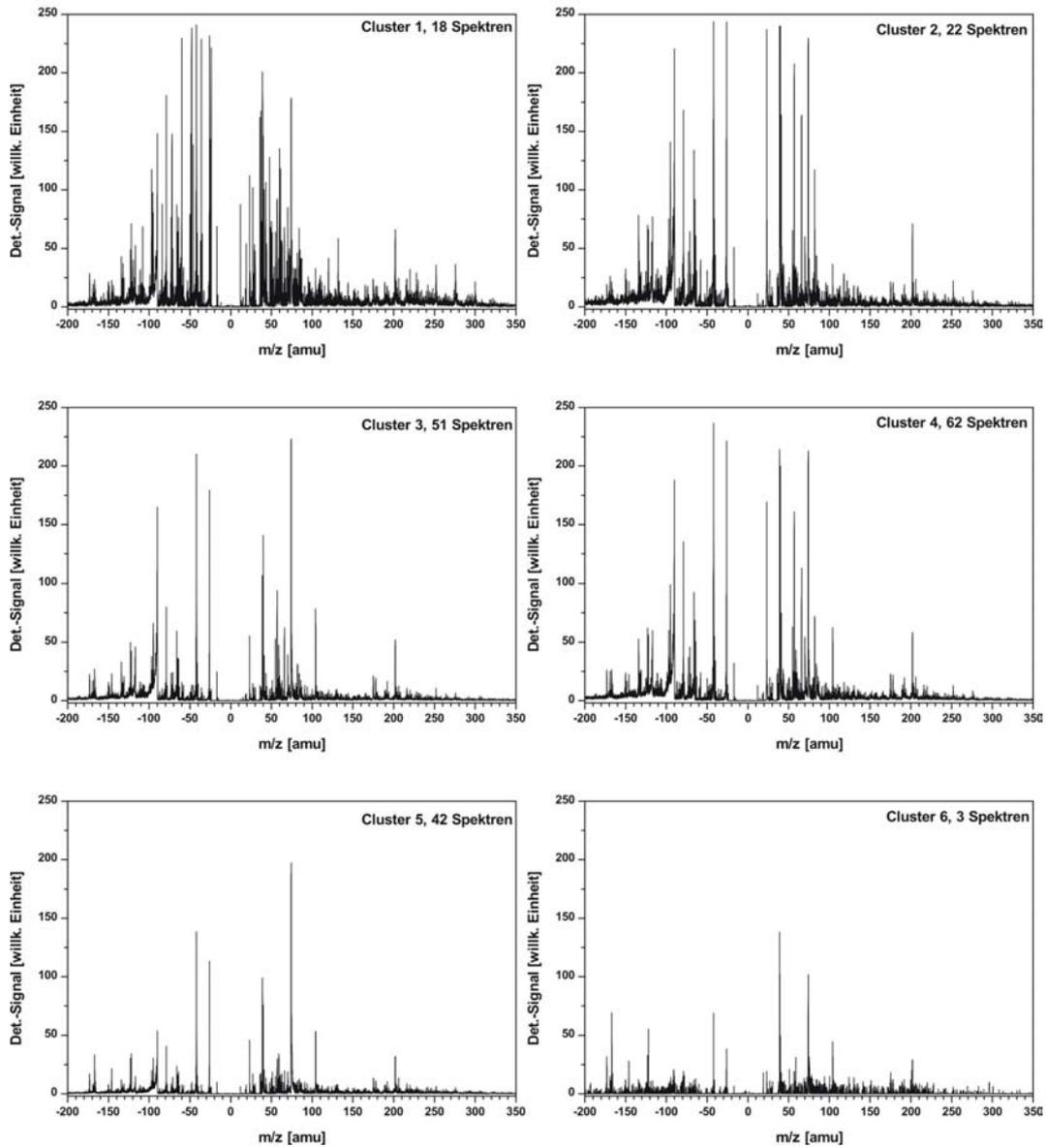


15.2. Mittelwertspektren der resultierenden Cluster der Clusteranalyse der identifizierten Bakteriensporen zur Analyse möglicher Peakkorrelationen (Kap. 11)

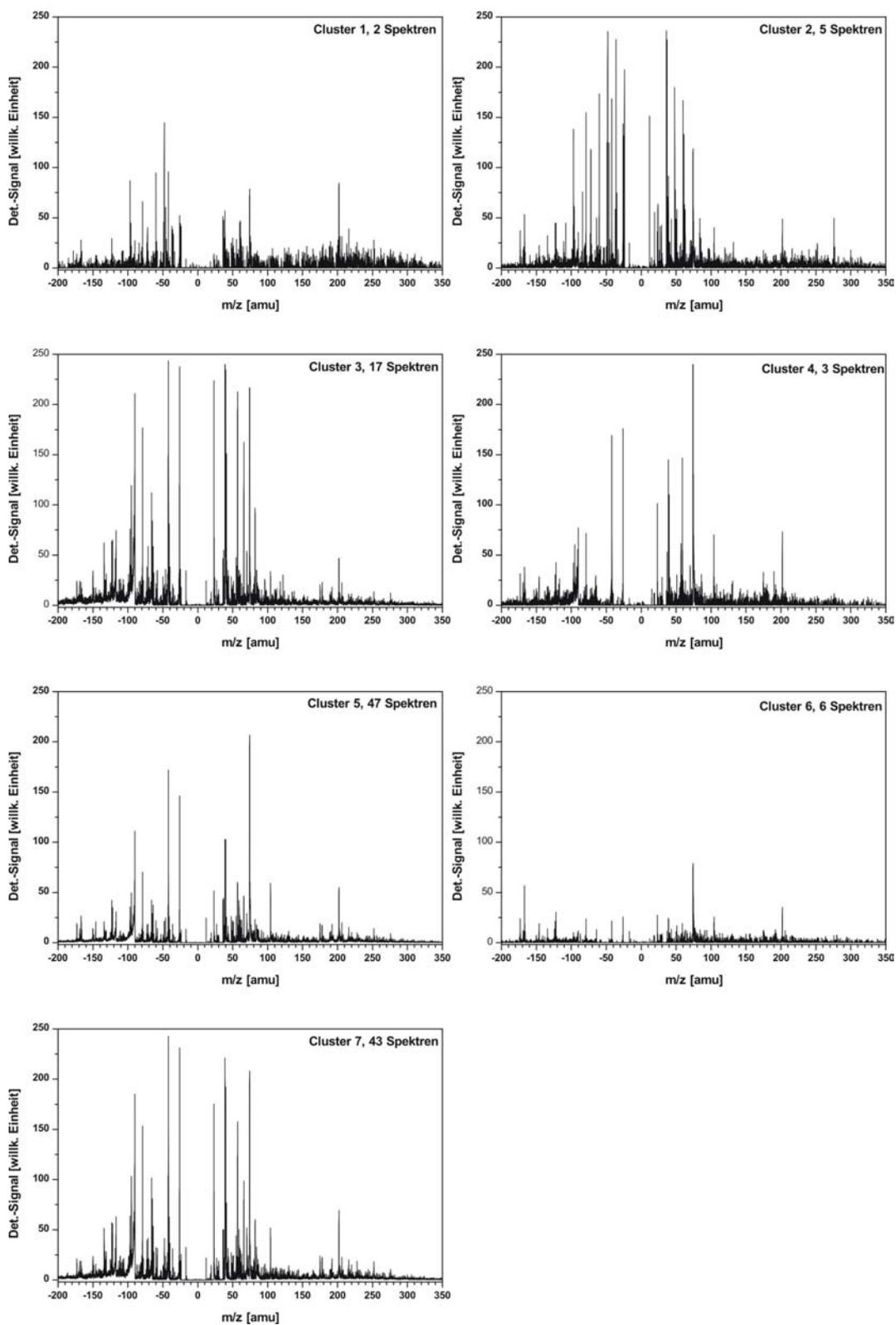
Mischversuch 1



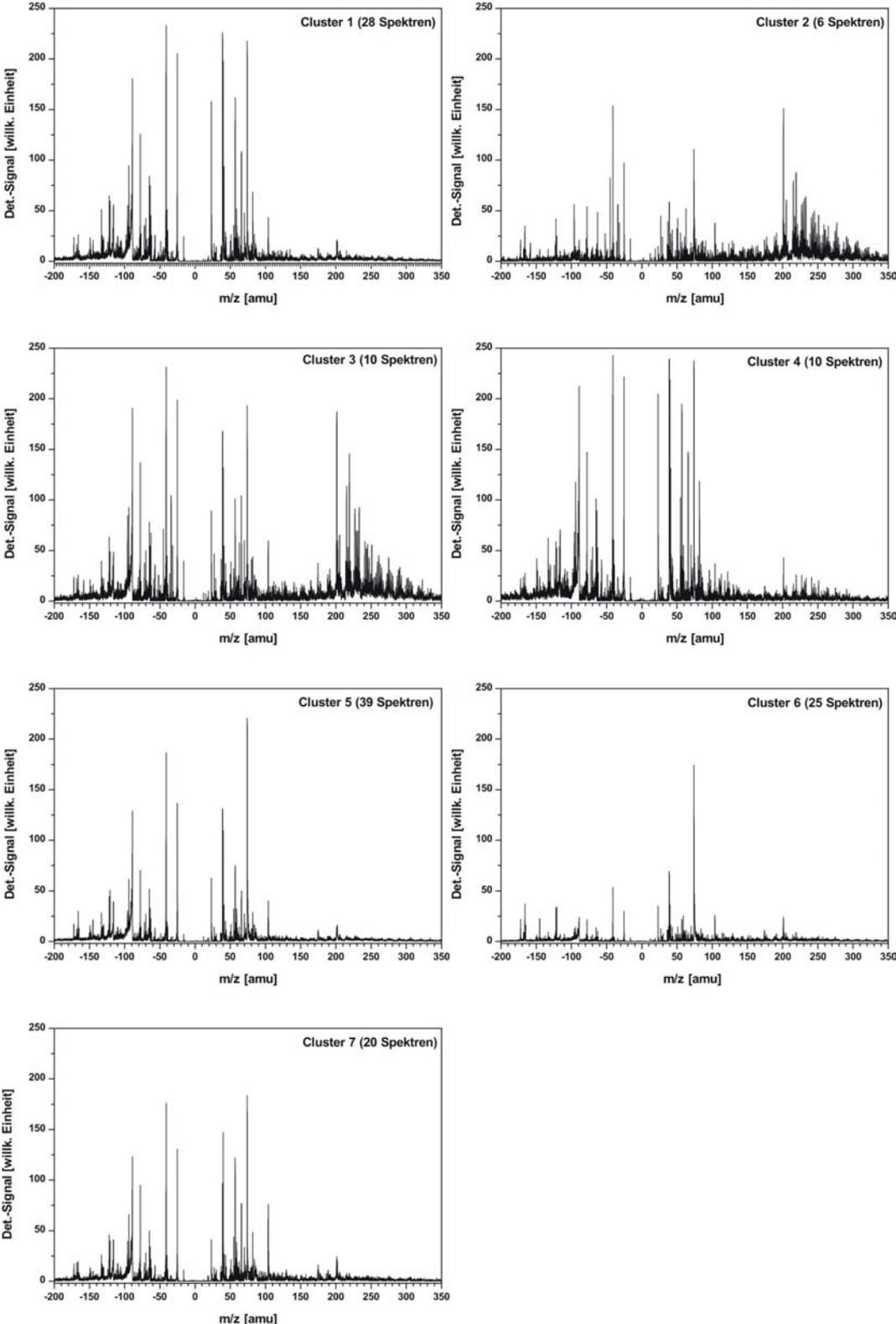
Mischversuch 2



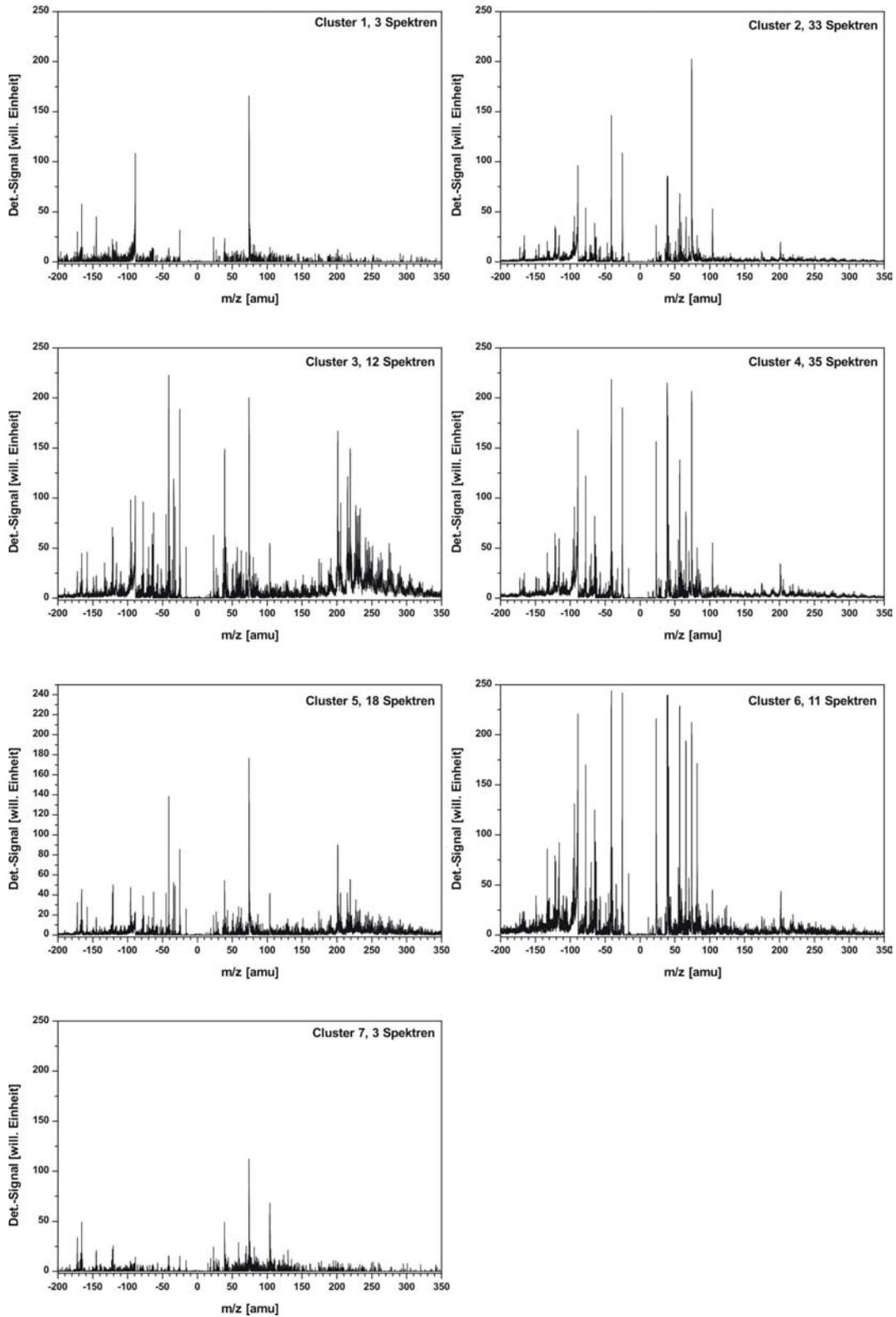
Mischversuch 3



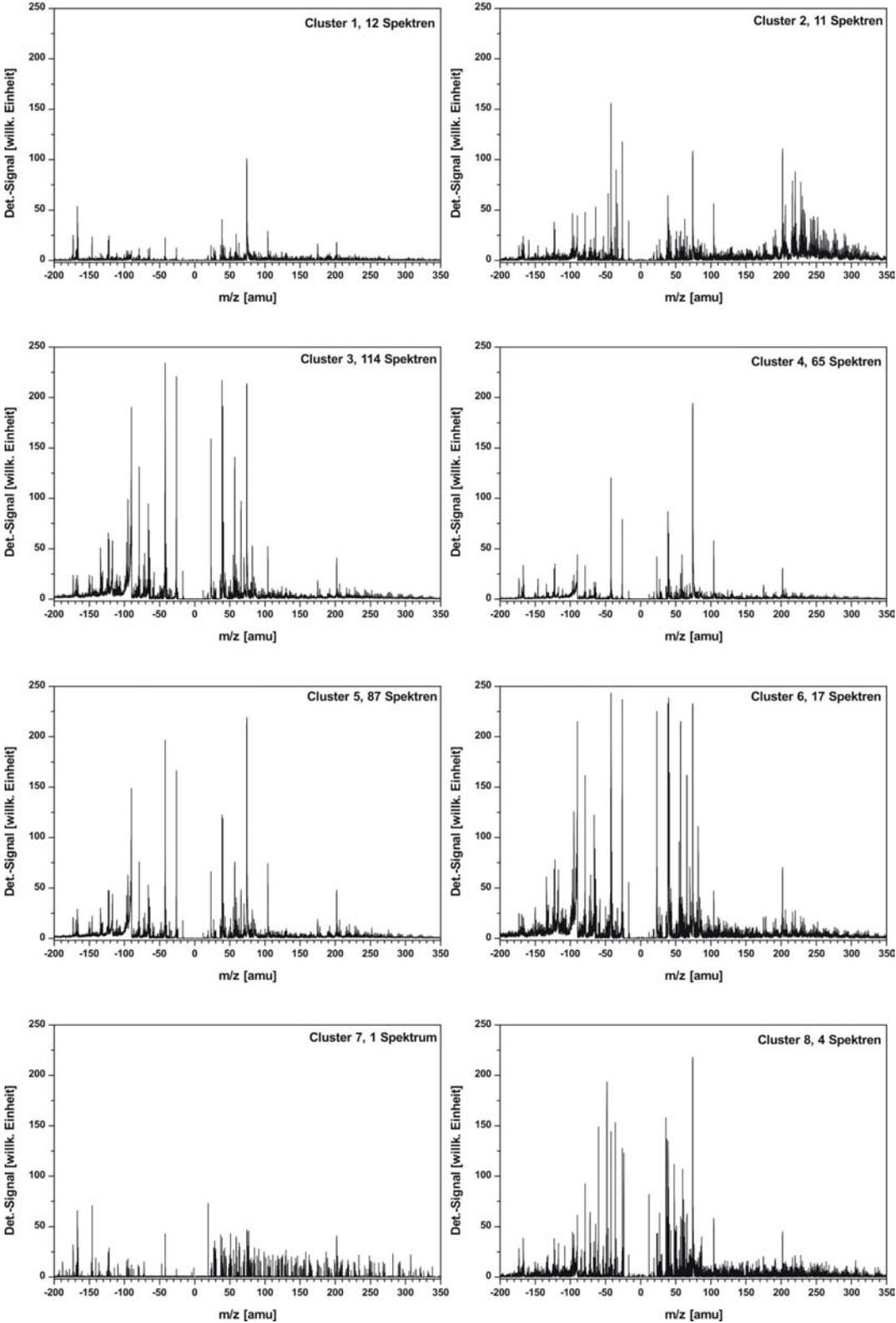
Mischversuch 4



Mischversuch 5



Mischversuch 6



Mischversuch 7

