

# Aufbau und Charakterisierung eines flugzeuggetragenen Einzelpartikel-Massenspektrometers

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

Marco Brands  
geboren in Krefeld  
Mainz, 2010

1. Berichtstatter:

2. Berichtstatter:

3. Berichtstatter:

Datum der mündlichen Prüfung: 12. April 2010







# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein flugzeuggetragenes Laserablations-Einzelpartikel-Massenspektrometer von Grund auf entworfen, gebaut, charakterisiert und auf verschiedenen Feldmesskampagnen eingesetzt. Das ALABAMA (Aircraft-based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer) ist in der Lage die chemische Zusammensetzung und Größe von einzelnen Aerosolpartikeln im submikrometer-Bereich (135 – 900 nm) zu untersuchen.

Nach dem Fokussieren in einer aerodynamischen Linse wird dafür zunächst der aerodynamische Durchmesser der einzelnen Partikel mit Hilfe einer Flugzeitmessung zwischen zwei Dauerstrichlasern bestimmt. Anschließend werden die zuvor detektierten und klassifizierten Partikel durch einen gezielten Laserpuls einzeln verdampft und ionisiert. Die Ionen werden in einem bipolaren Flugzeit-Massenspektrometer entsprechend ihrem Masse-zu-Ladungs Verhältnisses getrennt und detektiert. Die entstehenden Massenspektren bieten einen detaillierten Einblick in die chemische Struktur der einzelnen Partikel.

Das gesamte Instrument wurde so konzipiert, dass es auf dem neuen Höhenforschungsflugzeug HALO und anderen mobilen Plattformen eingesetzt werden kann. Um dies zu ermöglichen wurden alle Komponenten in einem Rahmen mit weniger als 0.45 m<sup>3</sup> Volumen untergebracht. Das gesamte Instrument inklusive Rahmen wiegt weniger als 150 kg und erfüllt die strengen Sicherheitsvorschriften für den Betrieb an Bord von Forschungsflugzeugen. Damit ist ALABAMA das kleinste und leichteste Instrument seiner Art.

Nach dem Aufbau wurden die Eigenschaften und Grenzen aller Komponenten detailliert im Labor und auf Messkampagnen charakterisiert. Dafür wurden zunächst die Eigenschaften des Partikelstrahls, wie beispielsweise Strahlbreite und -divergenz, ausführlich untersucht. Die Ergebnisse waren wichtig, um die späteren Messungen der Detektions- und Ablationseffizienz zu validieren.

Bei den anschließenden Effizienzmessungen wurde gezeigt, dass abhängig von ihrer Größe und Beschaffenheit, bis zu 86 % der vorhandenen Aerosolpartikel erfolgreich detektiert und größenklassifiziert werden. Bis zu 99.5 % der detektierten Partikel konnten ionisiert und somit chemisch untersucht werden. Diese sehr hohen Effizienzen sind insbesondere für Messungen in großer Höhe entscheidend, da dort zum Teil nur sehr geringe Partikelkonzentrationen vorliegen.

Das bipolare Massenspektrometer erzielt durchschnittliche Massenauflösungen von bis zu R=331. Während Labor- und Feldmessungen konnten dadurch Elemente wie Au, Rb, Co, Ni, Si, Ti und Pb eindeutig anhand ihres Isotopenmusters zugeordnet werden.

Erste Messungen an Bord eines ATR-42 Forschungsflugzeuges während der MEGAPOLI-Kampagne in Paris ergaben einen umfassenden Datensatz von Aerosolpartikeln innerhalb der planetaren Grenzschicht. Das ALABAMA konnte unter harten physischen Bedingungen (Temperaturen > 40°C, Beschleunigungen +/- 2 g) verlässlich und präzise betrieben werden.

Anhand von charakteristischen Signalen in den Massenspektren konnten die Partikel zuverlässig in 8 chemische Klassen unterteilt werden. Einzelne Klassen konnten dabei bestimmten Quellen zugeordnet werden. So ließen sich beispielsweise Partikel mit starker Natrium- und Kaliumsignatur eindeutig auf die Verbrennung von Biomasse zurückführen.

ALABAMA ist damit ein wertvolles Instrument um Partikel in-situ zu charakterisieren und somit verschiedenste wissenschaftliche Fragestellungen, insbesondere im Bereich der Atmosphärenforschung, zu untersuchen.

## Abstract

Within this work an aircraft-based single-particle laser-ablation mass spectrometer has been designed from the scratch, built, characterized and deployed during several field campaigns. The ALABAMA (Aircraft-based Laser ABlation Aerosol MAss Spectrometer) is capable of determining the chemical composition and size of single sub-micron (135-900 nm) aerosol particles.

After focusing the particles in an aerodynamic lens, their aerodynamic diameter is specified by measuring their time-of-flight between two continuous wave lasers. Further downstream the particles are evaporated and ionized by a selective laser pulse. The ions are then separated according to their mass-to-charge ratio in a bipolar time-of-flight mass spectrometer. The results give detailed insight into the chemical structure of the individual particles.

The entire instrument is designed in a way to be operated on the new high-altitude research aircraft HALO and other mobile platforms. All components have been fitted into a rack with a total volume of less than 0.45m<sup>3</sup>, not exceeding a total weight of 150 kg and meeting all safety regulations to be operated on board of research aircrafts. Thereby ALABAMA is the smallest and most lightweight instrument of its class.

After the setup the properties and constraints of all components have been characterized in detail during several laboratory and field measurements. First the characteristics of the particle beam, like beam width and divergence have been examined. The results were necessary to validate further measurements of detection- and ablation efficiency.

During the following measurements of efficiency it could be shown, that up to 86 % of the aerosol particles could be detected and classified by size, depending on their diameter and properties. Up to 99.5 % of those detected particles could be ionized and chemically analyzed. These high efficiencies are especially useful at high-altitude measurements as particle concentration is often very low.

The bipolar mass-spectrometer reached average mass resolutions of up to  $R=331$ . During lab- and field measurements elements like Au, Rb, Co, Ni, Si, Ti and Pb could be identified by their isotope pattern.

First measurements on board of a ATR-42 research aircraft during the MEGAPOLI campaign in Paris produced an embracing dataset of aerosol particles measured within the planetary boundary layer. ALABAMA could be operated stable and precisely under rough physical conditions (temperatures  $> 40^{\circ}\text{C}$ , accelerations  $\pm 2$  g).

By evaluating characteristic signals in the mass spectra, the particles could be divided into 8 major chemical classes. Single classes could be allocated to certain sources. Particles with strong potassium and sodium signatures for instance could be traced back to biomass burning events.

ALABAMA is a valuable instrument for in-situ characterization of particles to examine several scientific problems, especially within the field of atmospheric chemistry.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation . . . . .	1
1.2	Grundlagen der Laserablations-Massenspektrometrie (LA-MS) . . . . .	3
1.2.1	Methoden der Partikelfokussierung und aerodynamischen Linse . . . . .	3
1.2.2	Größenbestimmung . . . . .	5
1.2.2.1	Beschleunigung der Partikel . . . . .	5
1.2.2.2	Laser-Streuung am Partikel . . . . .	7
1.2.3	Laserdesorption und -ionisation . . . . .	8
1.2.4	Flugzeitmassenspektrometrie . . . . .	11
1.2.5	Heutiger Stand der flugzeuggetragenen LA-Massenspektrometrie . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Aufbau und Funktion von ALABAMA</b>	<b>17</b>
2.1	Gesamtaufbau . . . . .	17
2.1.1	Messprinzip . . . . .	17
2.1.2	Komponenten und Funktion . . . . .	19
2.1.3	Einbau der Komponenten und Dimensionen . . . . .	24
2.2	Einlass- und Vakuumsystem . . . . .	26
2.2.1	Aufbau des Einlasses für den Bodenbetrieb . . . . .	27
2.2.2	Aufbau des druckgeregelten Einlasses für den Flugbetrieb . . . . .	27
2.2.3	Aerodynamische Linse als Partikeleinlass in das Vakuum . . . . .	29
2.2.4	Justagesystem . . . . .	30
2.2.5	Pumpstufen . . . . .	31
2.3	Rezipient zur Partikeldetektion . . . . .	33
2.4	Partikeldetektion . . . . .	35
2.4.1	Lasersystem für Streulichtmessungen . . . . .	35
2.4.2	Detektionssystem . . . . .	37
2.5	Ablation . . . . .	39
2.5.1	Laser . . . . .	39
2.5.2	Optik . . . . .	41
2.6	Flugzeit-Massenspektrometer . . . . .	43
2.6.1	Aufbau und Spannungsdiagramm . . . . .	43
2.7	Elektronik . . . . .	45
2.7.1	V25-Controller . . . . .	45
2.7.2	Triggerkarte . . . . .	47
2.7.3	Flugzeugtaugliche Stromversorgung - Rack Power Distribution Box (RPDB) . . . . .	50

2.8	Software zur Prozesssteuerung und Datenerfassung . . . . .	52
<b>3</b>	<b>Experimentelle Charakterisierung der Eigenschaften von ALABAMA</b>	<b>56</b>
3.1	Charakterisierung des Einlass- und Vakuumsystems . . . . .	56
3.1.1	Auslegung des druckgeregelten Einlasses für den Flugbetrieb . . . . .	56
3.1.2	Drücke in Abhängigkeit der Linsenposition . . . . .	57
3.1.3	Druckverlauf im Inneren von Rezipient und Massenspektrometer . . . . .	59
3.1.4	Transmissionseffizienz der aerodynamische Linse . . . . .	60
3.2	Charakterisierung der Partikeldetektion . . . . .	62
3.2.1	Größenkalibration durch Flugzeitmessung von Referenzpartikeln . . . . .	62
3.2.2	Bestimmung der Detektionseffizienz . . . . .	65
3.2.2.1	Effizienzverluste . . . . .	65
3.2.2.2	Versuchsaufbau und Durchführung . . . . .	68
3.2.2.3	Ergebnisse . . . . .	71
3.3	Charakterisierung der Ablation . . . . .	75
3.3.1	Eigenschaften des Partikelstrahls . . . . .	76
3.3.1.1	Versuchsaufbau und Durchführung . . . . .	76
3.3.1.2	Ergebnisse . . . . .	78
	Messbare Strahlbreite . . . . .	80
	Strahlposition . . . . .	81
3.3.2	Ablationseffizienz . . . . .	83
3.3.2.1	Versuchsaufbau und Durchführung . . . . .	84
3.3.2.2	Ergebnisse . . . . .	87
3.4	Charakterisierung von Massenspektrometer und Datenaufnahme . . . . .	92
3.4.1	Reproduzierbarkeit der Spektren . . . . .	92
3.4.1.1	Zeitliche Reproduzierbarkeit . . . . .	92
3.4.1.2	Reproduzierbarkeit der Signalintensität . . . . .	97
3.4.2	Tuning des Auflösungsvermögens des Massenspektrometers . . . . .	98
3.4.3	Auflösung des Massenspektrometers . . . . .	100
3.4.4	Datenaufnahme . . . . .	105
3.4.4.1	Zeitliche Auflösung . . . . .	105
3.4.4.2	Vertikale Auflösung . . . . .	105
3.4.5	Beispiele zu im Labor erzeugten Massenspektren . . . . .	106
3.5	Zusammenfassung der Charakterisierung . . . . .	114
<b>4</b>	<b>Flugzeugintegration</b>	<b>115</b>
4.1	Rackeinbau und Festigkeitsnachweis . . . . .	115
4.1.1	Vorgaben Gewicht und Schwerpunktslage (HALO und ATR-42) . . . . .	115
4.1.2	Gewicht und Schwerpunktslage ALABAMA . . . . .	118
4.1.3	Schwingungsdämpfung . . . . .	121
4.1.4	Vorgaben Festigkeit (HALO und ATR-42) . . . . .	123
4.1.5	Festigkeitsnachweise für ALABAMA . . . . .	125
4.2	Sicherheit . . . . .	126
4.2.1	Lasersicherheit . . . . .	126

4.2.2	Elektronik und EMV . . . . .	128
<b>5</b>	<b>Feldmessungen</b>	<b>131</b>
5.1	MEGAPOLI - Kampagne . . . . .	131
5.1.1	Ziele und Durchführung der Messkampagne . . . . .	132
5.1.2	Flugzeuggetragene Messungen . . . . .	133
5.1.3	Flugrouten und Flüge . . . . .	136
5.1.4	Ergebnisse . . . . .	138
5.1.4.1	Detektion und Ablation . . . . .	138
5.1.4.2	Auswirkungen der Beschleunigungen im Flugzeug . . . . .	141
5.1.4.3	Klassifizierung der Spektren . . . . .	143
5.1.4.4	Typische Verteilung der Partikelklassen . . . . .	150
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>156</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>159</b>
	Anhang I - Foto und technische Zeichnung Vakuumrezipient	159
	Anhang II - Festigkeitsnachweis Federelemente . . . . .	161
	Anhang III - Exemplarischer Festigkeitsnachweis . . . . .	162
	Anhang IV - MEGAPOLI-Forschungsgruppen der flugzeug- getragenen Messungen . . . . .	164
	Anhang V - K-means Clusteralgorithmus . . . . .	165





“In this house we obey the laws of thermodynamics.”  
- Homer J. Simpson



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Aerosol, also feste oder flüssige in einem Gas suspendierte Partikel [61] kommen in vielfältiger Form in der Atmosphäre vor. Die Aerosolpartikel haben eine Größe zwischen etwa 1 nm und 100  $\mu\text{m}$  und entstehen in unterschiedlichsten natürlichen wie auch anthropogenen Quellen. Aerosolpartikel haben einen entscheidenden Einfluss auf verschiedene atmosphärische Prozesse, wie beispielsweise die Wolkenbildung, oder auch auf den gesamten Strahlungshaushalt [35, 62]. Die optischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften der individuellen Partikel hängen dabei nicht nur von der Größe dieser, sondern auch maßgeblich von ihrer chemischen Zusammensetzung ab. So entscheidet beispielsweise die chemische Zusammensetzung darüber, wie ein Partikel das Sonnenlicht streut und reflektiert, oder wie gut es als Wolkenkondensationskeim oder Eiskeim dienen kann [19]. Den entscheidendsten Einfluss auf die atmosphärische Chemie haben dabei Partikel im Größenbereich zwischen 100 und 1000 nm, da in diesem Bereich die Partikelkonzentration und die Verweilzeit in der Atmosphäre am höchsten ist.

Die Prozesse finden nicht nur in Bodennähe, sondern in verschiedenen Höhen und Schichten der Atmosphäre statt. Um die Partikel direkt an ihrem Wirkungsort zu messen, ist es daher notwendig ein Instrument zu entwickeln, welches die chemische Zusammensetzung und Größe der Aerosolpartikel in verschiedenen Höhen in-situ untersuchen kann. Die direkte Messung ohne Zwischenschritte, wie beispielsweise dem Sammeln der Partikel auf Filterproben und anschließender Analyse, erlaubt es die Partikel zu untersuchen bevor diese sich maßgeblich über die Zeit chemisch verändert haben. Dieses zeitnahe Verfahren ist unter anderem hilfreich bei der Messung von Kondensstreifen hinter Flugzeugtriebwerken, bei der die Aerosolpartikel unmittelbar nach der Entstehung im Triebwerk gemessen werden können [36].

Das Messen der chemischen Zusammensetzung derart kleiner Aerosolpartikel ist nicht trivial, da ein Partikel mit einem Durchmesser von beispielsweise 500 nm lediglich eine Masse von  $10^{-13}$  g hat. In den letzten Jahren hat sich die Messmethode mittels Laserablation und anschließender Flugzeitmassenspektrometrie als erfolgreiche Methode durchgesetzt, um einzelne Partikel verschiedenster Zusammensetzungen zu untersuchen. Verschiedene Instrumente dieser Art wurden gebaut und intensiv eingesetzt [26, 46, 49]. Um in-situ Messungen in verschiedenen Höhen durchzuführen wurde 1998 das erste flugzeuggetragene Instrument vorgestellt [46], welches die bei der Laserablation entstehenden Ionen einer Polarität misst. Später wurden zwei weitere flugzeuggetragene Geräte entwickelt, welche Ionen beider Polaritäten (bipolar) gleichzeitig messen [51, 74]. Neben der ohnehin sehr anspruchsvollen Messmethode stellt ein flugzeuggetragenes Instrument eine besondere Herausforderung in Bezug auf Größe, Gewicht und mechanischer Stabilität

dar.

Ziel dieser Arbeit war es ein flugzeuggetragenes Laserablations- Einzelpartikel- Massenspektrometer nach dem neusten Stand der Technik zu entwickeln, welches auf dem neuen deutschen Forschungsflugzeug HALO (High Altitude and Long Range Research Aircraft) und anderen mobilen Plattformen eingesetzt werden kann. Die Vorgaben in Bezug auf Größe, Gewicht und Sicherheit für den Betrieb auf HALO waren dabei sehr strikt vorgegeben und forderten das kleinste und leichteste Instrument dieser Art zu bauen. Alle Komponenten müssen in ein 19 Zoll breites Flugzeugrack passen und dürfen ein Zuladungsgewicht von 150 kg nicht überschreiten.

Das daraufhin gebaute Instrument mit dem Namen ALABAMA (Aircraft-based Laser Ablation Aerosol MASS Spectrometer) ist ein leistungsstarkes Einzelpartikel- Massenspektrometer und erfüllt alle nötigen Kriterien für den Flugzeugeinsatz.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Instrument von einem ersten Entwurf ausgehend konzipiert und aufgebaut. Nach einer ausführlichen Laborcharakterisierung um die Möglichkeiten und Grenzen des Instrumentes aufzuzeigen, wurde das Instrument auf Messkampagnen eingesetzt. Nach ersten Tests an einer Atmosphärensimulationskammer (AIDA - Aerosols and Heterogeneous Chemistry in the Atmosphere, Karlsruhe), welche die Einsatzfähigkeit unter laborfernen Bedingungen und die Langzeitstabilität des ALABAMA bewiesen, wurde es im Rahmen der MEGAPOLI (Megacities: Emissions, urban, regional and global atmospheric pollution and climate effects, and integrated tools for assessment and mitigation) Messkampagne an Bord eines Forschungsflugzeuges des Typs ATR-42 erfolgreich eingesetzt. Ein Einsatz an Bord von HALO ist im Rahmen der ML-Cirrus Messkampagne im Jahr 2010 oder 2011 geplant.

## 1.2 Grundlagen der Laserablations-Massenspektrometrie (LA-MS)

### 1.2.1 Methoden der Partikelfokussierung und aerodynamischen Linse

Methoden zur aerodynamischen Separation von Molekülen unterschiedlichen Gewichts durch kleine Bohrungen, Düsen oder Kapillare (= Blenden) sind bereits schon in den sechziger Jahren beschrieben [5, 53] worden und wurden später auf in Gas suspendierte Partikel übertragen [14].

Die partikelbeladene Luft bei Umgebungsdruck wird dafür mit Hilfe einer Pumpe durch eine axialsymmetrische Blende gesaugt und die Partikel auf Grund ihrer Trägheit vom Trägergas separiert. Die Verdichtung und Fokussierung des Partikelstrahls um die Symmetrieachse erfolgt dabei in zwei Schritten auf Grund des Druckunterschiedes  $p_0$  zu  $p_1$  vor und hinter der Verjüngung (vgl. Abb. 1.1). Vor der Blende folgen die Partikel den

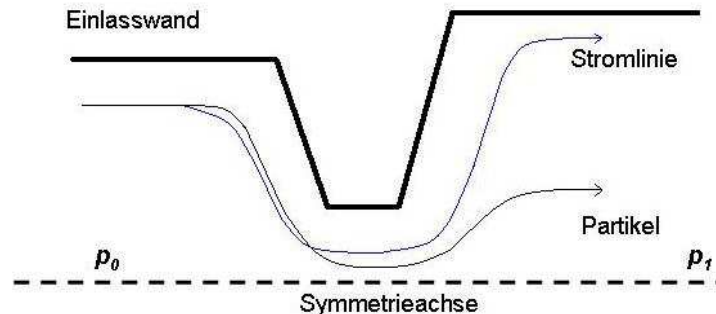


Abbildung 1.1: Verjüngung der Partikeltrajektorie an einem fokussierenden Element.

Stromlinien und werden radial in Richtung der Achse beschleunigt. Aufgrund ihrer Trägheit folgen die Partikel am kleinsten Querschnitt nicht genau den Stromlinien, sondern werden über diese hinaus in Richtung der Mittelachse beschleunigt. Bei der Expansion hinter der Linse kann die Reaktion der Partikel aus den Gesetzen der Wechselwirkung von Partikeln mit einem Fluid abgeleitet werden. Charakteristisch für die Strömungseigenschaften der Blende und damit für die Fokussierung der Partikel ist insbesondere die Stokes-Zahl und die Stoppdistanz der Partikel.

Um sich neuen Kräften anzupassen, die auf ein Partikel durch Änderung der Umgebungsbedingungen wirken, benötigt ein Partikel die Relaxationszeit  $\tau$ . Diese berechnet sich nach [61] gemäß:

$$\tau = \frac{m_p \cdot C_c}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot D_p} \quad (1.1)$$

mit:

$m_p$  = Masse des Partikels [kg]

$C_C$  = Cunningham'scher Gleitkorrektur-Faktor

$\mu$  = Viskosität des Fluids [Pa·s]

$D_p$  = Partikeldurchmesser [m]

Geht man von sphärischen Partikel aus ergibt sich:

$$\tau \sim D_p^2 \cdot C_c \quad (1.2)$$

Dabei ist zu beachten, dass diese Gleichungen den Idealfall sphärischer Partikel darstellen. Wie in [38] gezeigt, erzeugen nicht-sphärische Partikel (zum Beispiel NaCl) zusätzliche Kräfte und lassen sich daher deutlich schlechter fokussieren. Diese Aufweitung des Partikelstrahls durch nicht-sphärische Partikel wurde durch [37] experimentell belegt. Der Cunningham'sche Gleitkorrektur-Faktor kann parametrisiert dargestellt werden als [8]:

$$C_c = 1 + Kn \cdot (\alpha + \beta \cdot \exp^{-\frac{\gamma}{Kn}}) \quad (1.3)$$

mit:

$C_C$  : Cunningham'scher Gleitkorrektur-Faktor

$Kn$  : Knudsenzahl

$\alpha$  : Koeffizient, 1.142 für Partikel

$\beta$  : Koeffizient, 0.558 für Partikel

$\gamma$  : Koeffizient, 0.999 für Partikel

Die Koeffizienten wurden zunächst experimentell für Öltröpfchen ermittelt, später jedoch auch an festen Aerosolpartikeln [4]. Die Knudsenzahl berechnet sich laut [61] gemäß:

$$Kn = \frac{\lambda}{D_p} \quad (1.4)$$

mit:

$\lambda$ : mittlere freie Weglänge [m]

$D_p$  : Partikeldurchmesser [m]

Wenn die Partikelgröße im Bereich der mittleren freien Weglänge liegt ( $Kn > 1$ ), erhöht sich der Widerstand auf die Partikel um den Cunningham'schen Gleitkorrektur-Faktor. Die Stoppdistanz  $S$  ist nach [8] das Produkt aus der Relaxationszeit  $\tau$  des Partikels und der Partikelgeschwindigkeit  $v$ :

$$S = \tau \cdot v \quad (1.5)$$

Sie beschreibt die Strecke, die das Partikel innerhalb der Relaxationszeit zurücklegt. Damit die Partikel nicht auf der Blende impaktieren, sondern sich schnell genug den wechselnden Umgebungsbedingungen anpassen können, muss der Durchmesser der Blende immer größer als die Stoppdistanz der Partikel ausgelegt werden. Die dimensionslose Stokes-Zahl beschreibt das Verhältnis der Stoppdistanz zu einer charakteristischen Länge und ist nach [61] definiert als:

$$St = \frac{\tau \cdot u_0}{L} \quad (1.6)$$

mit:

$\tau$  : Relaxationszeit [s]

$u_0$  : charakteristische Strömungsgeschwindigkeit [ $\frac{m}{s}$ ]

L: charakteristische Länge [m]

Für Unterschall-Fokussierblenden, wie im Falle der im ALABAMA verwendeten aerodynamischen Linse, wird für die charakteristische Geschwindigkeit in der Regel die mittlere Geschwindigkeit in der Blendenebene gewählt [39]. In diesem Anwendungsfall ist der Blendendurchmesser gleich der charakteristischen Länge. Für den Fall  $St \ll 1$  können die Partikel den Richtungsänderungen der Strömungslinien folgen und somit durch die Blende fokussiert werden. Für den Fall  $St \gg 1$  können die Partikel auf Grund ihrer Trägheit nicht den Strömungslinien des Trägergases folgen.

Bei der Auslegung der Blende muss darauf geachtet werden, dass die Partikel klein genug sein müssen, um den Stromlinien zu folgen und nicht auf der Blende impaktieren. Andererseits müssen sie groß (und damit träge) genug sein, damit sie bei der Expansion hinter der Blende den Stromlinien nicht folgen können und dadurch fokussiert werden (vgl. Abb. 1.1).

In einer aerodynamischen Linse werden daher mehrere Blenden mit abnehmendem Durchmesser kombiniert. Insbesondere weil kleinere Partikel hinter der Blende noch relativ gut den Stromlinien folgen und daher schlecht fokussiert werden, sind weitere, kleinere Blenden nötig, um Partikel kleineren Durchmessers weiter zu fokussieren. Die für das ALABAMA verwendete Linse nach [37, 38] ist aus fünf aufeinanderfolgenden Blenden aufgebaut. Der genaue Aufbau ist in Abschnitt 2.2.3, die Transmissions- und Fokussiereigenschaften in Abschnitt 3.1.4, beschrieben.

Die genaue Berechnung der Partikeltrajektorien erfordert komplexe Lösungen der Navier-Stokes-Gleichungen und wird heutzutage vornehmlich mit Hilfe von CFD Programmen gelöst (zum Beispiel [38]).

## 1.2.2 Größenbestimmung

### 1.2.2.1 Beschleunigung der Partikel

Beim Übergang aus der aerodynamischen Linse in das Vakuum des Rezipienten des ALABAMA werden die Aerosolpartikel beschleunigt. Laut dem Stokes'schen Gesetz wirkt auf ein Partikel, das sich in einem Fluid bewegt eine Reibungskraft  $F_R$ :

$$F_R = 3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot D_p \cdot u_\infty \quad (1.7)$$

mit:

$\mu$ : Viskosität des Trägergases [Pa · s]

$D_p$ : Partikeldurchmesser [m]

$u_\infty$ : Partikelgeschwindigkeit relativ zur Strömung [ $\frac{m}{s}$ ]

Das Gesetz von Stokes leitet sich aus den Kontinuitätsgleichungen sowie aus Lösungen der Navier-Stokes-Gleichungen ab und gilt daher für den Grenzfall  $Kn \rightarrow 0$  [61]. Wenn der Partikeldurchmesser jedoch im Größenbereich der mittleren freien Weglänge des Trägergases liegt, so ist die Reibungskraft geringer als durch das Gesetz von Stokes ermittelt.

Um diesen Effekt zu berücksichtigen wird Gleichung 1.7 um den Cunningham'schen Gleitreibungsfaktor  $C_C$  erweitert:

$$F_R = \frac{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot D_p \cdot u_\infty}{C_C} \quad (1.8)$$

Mit der Parametrisierung des Cunningham'schen Gleitkorrekturfaktors (1.3) sowie der Bedingung, dass  $Kn \gg 1$  ist (mittlere freie Weglänge  $\lambda \gg$  Partikeldurchmesser  $D_p$ ) kann  $C_C$  angenähert dargestellt werden als [17]:

$$C_c \approx \frac{\lambda \cdot (\alpha + \beta)}{D_p} \quad (1.9)$$

Geht man von dem zweiten Newton'schen Gesetz aus:

$$F = m \cdot a \quad (1.10)$$

mit:

F: Kraft [N]

m: Masse [kg]

a: Beschleunigung [ $\frac{m}{s^2}$ ]

so ergibt sich bei Annahme von sphärischen Partikeln:

$$F = \frac{\pi}{6} \cdot \rho_p \cdot D_p^3 \cdot a \quad (1.11)$$



Durch Gleichsetzen von 1.8 und 1.11 gleich erhält man nach Einsetzen von 1.9 und Freistellen nach  $a$ :

$$a = \frac{(2 \cdot \mu \cdot u_\infty)}{\rho_p \cdot \lambda \cdot (\alpha + \beta) \cdot D_p} \quad (1.12)$$

Bei konstanten Umgebungsbedingungen und gleicher Dichte der Partikel ist die Beschleunigung also umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser. Aufgrund dieser Tatsache kann mit ALABAMA der Durchmesser der Partikel nach Kalibrierung mit sphärischen Partikeln bekannten Durchmessers anhand ihrer Geschwindigkeit bestimmt werden. Die Dichte der Partikel wird dabei als  $1 \frac{g}{cm^3}$  angenommen und man spricht per Definition vom aerodynamischen Durchmesser der Partikel. Die Verwendung des aerodynamischen Durchmessers ist der Praktikabelste, da in der Regel die Dichte der Partikel nicht bekannt ist und auch Partikelgemische verschiedener Dichten beprobt werden. Im freien molekularen Bereich spricht man vom vakuum-aerodynamischen Durchmesser.

Der vakuum-aerodynamische Durchmesser ist also der Durchmesser eines sphärischen Partikels der Dichte  $1 \frac{g}{cm^3}$ , das die gleiche Geschwindigkeit bei der Beschleunigung durch eine Expansion des Trägergases im freien molekularen Strömungsbereich erhält wie das untersuchte Partikel [22].

### 1.2.2.2 Laser-Streuung am Partikel

Um die Geschwindigkeit der Partikel zu ermitteln, lässt man sie zwei Dauerstrichlaser mit bekanntem Abstand zueinander durchfliegen. Das von den Partikeln erzeugte Streulicht wird detektiert und aus der zeitlichen Differenz der beiden Signale die Geschwindigkeit ermittelt.

Der Großteil des atmosphärischen Aerosols liegt in dem Größenbereich  $< 3 \mu m$  [74]. Die Menge des gestreuten Lichtes hängt von der Querschnittsfläche des Partikels ab. Geht man von sphärischen Partikeln aus, ist die Menge des Streulichtes also proportional zu  $r^2$ . Um die minimal zu detektierende Partikelgröße zu senken, muss die Hintergrundstrahlung im Instrument effektiv unterdrückt werden und das Streulicht sehr empfindlich gemessen werden.

Da die Wellenlänge des Detektionslasers mit 532 nm im Bereich der Größe der zu detektierenden Partikel liegt, handelt es sich überwiegend um Mie-Streuungseffekte [42]. Die Mie-Theorie ergibt sich aus der vollständigen Lösung der Maxwell-Gleichungen für die Streuung von elektromagnetischen Wellen an sphärischen Partikeln. Demnach bringt die elektromagnetische Lichtwelle die Atome und Moleküle im Partikel zum Schwingen, wodurch wiederum Lichtwellen der gleichen Wellenlänge erzeugt werden (elastische Streuung). Durch Überlagerung der einzelnen Wellen entstehen charakteristische Intensitätsverteilungen, welche auch in Streuwinkeln  $> 90^\circ$  zu beobachten sind.

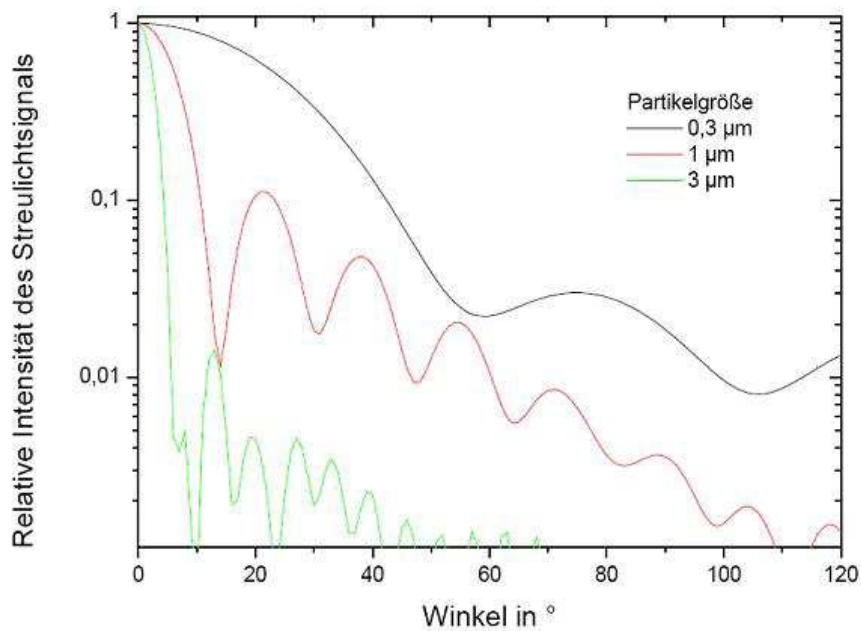


Abbildung 1.2: Rechnungen der Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität von Polystyrol-Partikeln [17].

Abbildung 1.2 zeigt exemplarische Intensitätsverteilungen an sphärischen Partikeln verschiedener Durchmesser. Man erkennt, dass das Licht in einem weiten Winkelbereich gestreut wird. Um einen möglichst großen Anteil des gestreuten Lichtes detektieren zu können, werden im ALABAMA elliptische Spiegel verwendet (vgl. Abschnitt 2.4.2). Der Fokus des Detektionslasers befindet sich dabei in dem einen Brennpunkt des Spiegels, so dass das gestreute Licht im zweiten Fokuspunkt gebündelt wird und dort detektiert werden kann.

### 1.2.3 Laserdesorption und -ionisation

Laserdesorption bezeichnet den Abtrag von Material von einer Oberfläche eines Körpers durch einen starken Laserstrahl. In dem vorliegenden Fall handelt es sich um den Abtrag von der Oberfläche von Aerosolpartikeln durch einen Laserpuls. Wird der gesamte Körper abgetragen, spricht man von Ablation. Bei der Ionisation wird ein oder mehrere Elektronen aus einem Atom oder Molekül entfernt oder daran angelagert und es somit positiv oder negativ geladen. Für die Desorption und gleichzeitige Ionisation von Aerosolpartikeln sind Leistungsdichten zwischen  $10^6$  und  $10^{12} \frac{W}{cm^2}$  nötig. Um derartige Leistungsdichten zu erzielen, werden normalerweise  $CO_2$  Laser ( $\lambda = 10.6 \mu m$ ), Neodym-dotierte Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG) mit Frequenzvervierfachung ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ) oder Excimer-Laser ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) mit einer Pulsdauer von  $\sim 10 \text{ ns}$  (Excimer und Nd:YAG) bzw.  $\sim 1 \mu s$  ( $CO_2$ ) verwendet, deren Puls auf einen Durchmesser zwischen

1  $\mu\text{m}$  und 1 mm fokussiert wird [64].

Der Prozess, der zur Dekomposition des Partikels führt, ist abhängig von der Laserwellenlänge, der Pulsdauer, dem Ionisationspotenzial und der Gitterenergie der verschiedenen Komponenten. Komplexe thermische, photochemische und photomechanische Effekte führen zur Ablation und Ionisation des Partikels [59]. Untersuchungen zeigen, dass thermische Effekte den größten Einfluss bei der Ionisation haben [21]. Das genaue Zusammenspiel dieser Effekte ist bis heute nicht genau bekannt, so dass der Prozess nur qualitativ beschrieben werden kann.

Wird ein Partikel mit Laserlicht beschossen, wird die Energie einiger Photonen zunächst auf die Elektronen und von da aus auf das Festkörper-Gitter des Partikels übertragen. Dadurch wird der Festkörper zum Schwingen angeregt und heizt sich auf. Überschreitet die Leistungsdichte des Lasers einen gewissen Schwellwert, kann die Wärme nicht mehr durch Wärmeleitung von der Partikeloberfläche abgeleitet werden und der Partikel beginnt zu verdampfen [34, 52]. Welcher Anteil eines Partikels verdampft wird, wurde ausführlich untersucht und simuliert und ist von der Leistungsdichte des Lasers und der Größe des Partikels abhängig [59, 79]. Moderne Simulationen berechnen sogar, zu welchem Anteil die abgedampfte Wolke aus einzelnen Molekülen und zu welchem Anteil sie aus größeren Molekülclustern besteht [79].

Darüber hinaus ist auch die Morphologie des Partikels entscheidend. Abbildung 1.3 zeigt die Simulation des Beschusses zweier Partikel mit einem Durchmesser von 110 nm bei einer Pulsdauer von 15 ps und zwei verschiedenen Energien. Das homogene Partikel (a), welches komplett aus absorbierendem Material besteht, wird bei dem Beschuss mit geringerer Energie nur teilweise verdampft, bei hoher Energie jedoch vollständig. Das heterogene Partikel (b) besteht aus einem optisch transparenten Kern, der nicht von dem Laserlicht angeregt wird. Bei niedriger Energie wird hier nur die Oberfläche abgetragen, bei hoher Energie wird aufgrund der Absorption der Hülle auch der Kern mit verdampft, jedoch nur teilweise. Die Simulation zeigt deutlich die Problematik des Laserablationsverfahrens: Unvollständige Ablationsprozesse können dazu führen, dass die nachgewiesenen Komponenten nicht der tatsächlichen Zusammensetzung des Partikels entsprechen. Der Absorptionskoeffizient der einzelnen Komponenten des Aerosolpartikels sowie deren Bindungsenergie sind daher entscheidend für die Verdampfungseigenschaften.

Bei hohen Leistungsdichten des Lasers wird das Partikel nicht nur verdampft, sondern gleichzeitig ionisiert. Die Anregung erfolgt dabei durch Photoionisation sowie durch thermische Ionisation. Durch Kollision eines Atoms/Moleküls des Probenmaterials mit Photonen des Laserlichtes oder durch Stoß mit schnellen neutralen Teilchen werden Elektronen freigesetzt und das Atom/Molekül wird ionisiert. Bei Laserleistungsdichten von etwa  $> 10^8 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  entsteht auf diese Art zeitweise ein Plasma [34, 80]. Um zu berechnen, welcher Anteil ionisiert ist, eignet sich unter Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts im Plasma die Saha-Eggert-Gleichung [59], welche sich aus dem Massenwirkungsgesetz ergibt:

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{2 \cdot Q(T)}{Q_0(T) \cdot n_e} \left[ \frac{2 \cdot \pi \cdot m_e \cdot k \cdot T}{h^3} \right]^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_{ip} - \Delta E}{k \cdot T}\right) \quad (1.13)$$

mit:

$n_0$ : Dichte der Neutralteilchen [ $cm^{-3}$ ]

$n_i$ : Dichte der Ionen [ $cm^{-3}$ ]

$n_e$ : Dichte der freien Elektronen in [ $cm^{-3}$ ]

$Q(T)$ : Zustandssummen der Ionen

$Q_0(T)$ : Zustandssummen der Neutralteilchen

$m_e$ : Elektronenmasse [kg]

$k$ : Boltzmann-Konstante [ $J \cdot K^{-1}$ ]

$T$ : Temperatur [K]

$H$ : Planck'sches Wirkungsquantum [J·s]

$E_{ip}$ : Ionisierungsenergie der Atome [J]

$\Delta E$ : Coulomb-Depression [J]

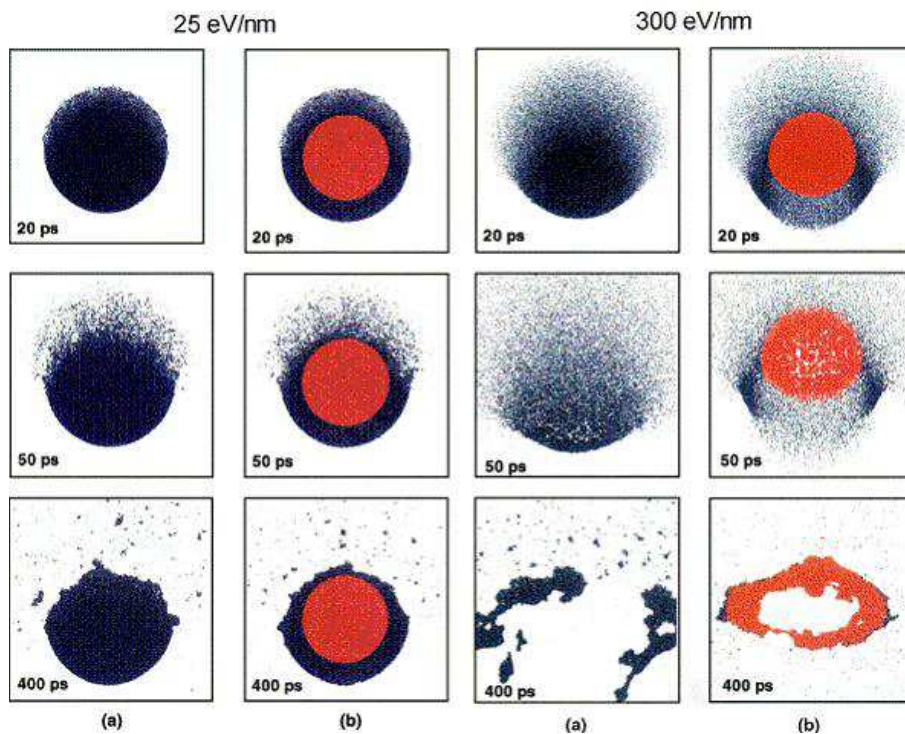


Abbildung 1.3: Ablation eines homogenen Partikels (a) und eines heterogenen Partikels (b) mit zwei unterschiedlichen Energien [59].

Die Gleichung beschreibt das temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen neutralen Teilchen, Ionen und freien Elektronen im Plasma. Je höher die Temperatur und je geringer die Ionisierungsenergie der Atome, desto größer ist der Anteil an Ionen im Plasma. Da freie Ladungsträger im Plasma ein elektrisches Feld bilden, können Elektronen leichter

vom Atom getrennt werden. Diese so genannte Coulomb-Depression senkt die Ionisierungsenergie.

Die Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Partikelgröße wurde in [69] betrachtet und zeigt eine lineare Zunahme der Ionenausbeute mit dem Partikeldurchmesser bis zu einer Größe von ca. 1  $\mu\text{m}$ . Größere Partikel werden nicht mehr vollständig verdampft, somit sinkt auch die Ionenausbeute. Auch ein Erhöhen der Laserleistung erzielt keine höhere Ausbeute, da sich ein dichtes Plasma um das Partikel bildet, welches den Laserstrahl absorbiert und das Partikel vor weiterem Verdampfen und Ionisieren schützt.

Außer der Intensität des Laserstrahls spielt auch die Wellenlänge eine entscheidende Rolle, da die Wechselwirkungen meistens über komplexe Multiphotonenprozesse stattfinden [9, 72]. In [66] und [67] wurde die zur Ionisation minimal benötigte Intensität ermittelt. Dabei zeigte sich, dass die nötige Intensität für kleinere Wellenlängen systematisch sinkt. [46] zeigt, ebenfalls anhand praktischer Versuche, dass der Fragmentierungsgrad von Molekülen beim Beschuss mit Laserpulsen gleicher Wellenlänge mit zunehmender Intensität steigt. Aufgrund der vielen Parameter, die bei der Ionisierung eine Rolle spielen und des technisch bedingten nicht-konstanten Ablationsprozesses (Partikel durchqueren unterschiedliche Bereiche des Laserfokus), ist eine quantitative Analyse mit dem Laserablationsverfahren praktisch nicht möglich.

#### 1.2.4 Flugzeitmassenspektrometrie

Flugzeitmassenspektrometrie bezeichnet die Trennung von Ionen mit unterschiedlichem Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $\frac{m}{z}$ ) aufgrund verschiedener Flugzeiten. Dabei werden die Ionen in einem elektrischen Feld entsprechend ihrem  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis unterschiedlich beschleunigt. In einer feldfreien Driftstrecke separieren sie sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeit. Am Ende der Driftstrecke können die Ionen detektiert und anhand der Flugzeit einem  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis zugeordnet werden. Bei der Kombination aus Laserdesorption/-ionisation und Flugzeitmassenspektrometrie dient der Zeitpunkt des Laserpulses als Startpunkt für die Flugzeitmessung.

In der Ionisationsregion werden die Ionen zunächst durch ein oder mehrere elektrische Felder extrahiert und dann beschleunigt. Wird ein Ion einem elektrischen Feld der Spannung  $U$  ausgesetzt, so wird diesem (kinetische) Energie zugeführt:

$$z \cdot U = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad (1.14)$$

mit:

$z$ : Ladung [C]

$U$ : Extraktionsspannung [V]

$m$ : Ionenmasse [kg]

$v$ : Geschwindigkeit [ $\frac{m}{s}$ ]

Ersetzt man in Gleichung 1.14:

$$v = \frac{s}{t} \quad (1.15)$$

mit:

s: Flugstrecke [m]

t: Flugzeit [s]

ergibt sich:

$$\frac{m}{z} = \frac{2 \cdot U \cdot t^2}{s^2} \quad (1.16)$$

beziehungsweise nach t umgestellt:

$$t = \sqrt{\frac{m \cdot s^2}{2 \cdot z \cdot U}} \quad (1.17)$$

Unter Annahme gleicher Ladung sind also leichtere Ionen schneller und erreichen das Ende des Flugrohres, und damit den Detektor, vor den schwereren Ionen.

Wird ein Partikel vom Laserpuls verdampft und die entstehenden Moleküle ionisiert, entsteht eine Ionenwolke. Die Zeit und der Ort der Ionenbildung variieren dabei genauso wie der Betrag und die Richtung der kinetischen Energie, die den Ionen durch den Laser-desorptions und -ionisationsprozess zugeführt wird. Ionen mit gleichem  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis erreichen daher den Detektor mit einer Zeitdifferenz  $\Delta t$ . Um diesen Effekt zu kompensieren, kann eine zweistufige Extraktion nach Wiley und McLaren verwendet werden [70]. Damit Ionen unterschiedlicher Masse getrennt voneinander detektiert werden können, dürfen sich die Signale mit der Breite  $\Delta t$  nicht oder nur kaum überlappen [11]. Mit Gleichung 1.17 lässt sich  $\Delta t$  entsprechend in  $\Delta m$  umrechnen (unter Annahme einfacher Ladung).

Die Auflösung eines Massenspektrometers ist allgemein definiert als  $R = \frac{m}{\Delta m}$ . Ein Auflösungsvermögen von  $R = 1000$  bedeutet also, dass das Signal der Ionen der Masse  $m = 999$  noch von dem Signal der Ionen der Masse  $m = 1000$  unterschieden werden kann. Als  $\Delta m$  wird im Bereich der Flugzeitmassenspektrometrie in der Regel die Breite des Signalpeaks in halber Höhe (FWHM) verstanden.

Um den Effekt der unterschiedlichen Ausgangsgeschwindigkeiten der Ionen weiter zu reduzieren und damit die Massenauflösung zu erhöhen, wurde in [40] ein Reflektron entwickelt, welches die Ionen zunächst in einem elektrischen Feld abbremst und anschließend in die Gegenrichtung beschleunigt (reflektiert). Betrachtet man zwei Ionen mit gleichem  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis aber unterschiedlichen Geschwindigkeiten, dringt das schnellere Ion tiefer

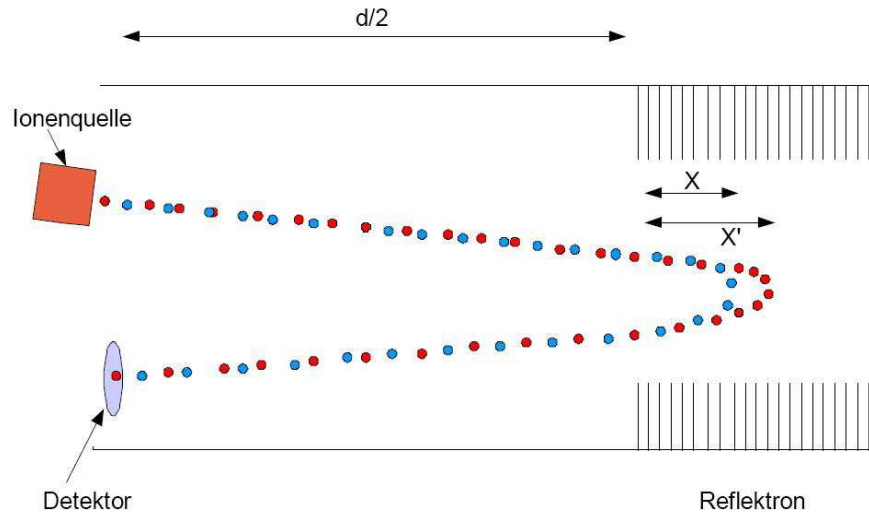


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung eines Reflektrons [17].

in das Bremsfeld ein, bevor es vollständig abgebremst ist und wieder herausbeschleunigt wird. Somit ist die Aufenthaltsdauer des schnelleren Ions im Reflektor höher als die des langsameren. Stellt man die Brems- und Beschleunigungsspannungen entsprechend ein, lässt sich die aus den unterschiedlichen Startgeschwindigkeiten entstehende Zeitdifferenz im Idealfall vollständig kompensieren. Lediglich die aus den unterschiedlichen Zeitpunkten und Orten der Ionenbildung entstehende Zeitdifferenz lässt sich so nicht kompensieren. Das Massenspektrometer des ALABAMA ist mit je einem Reflektor pro Flugrohr ausgestattet. Abbildung 1.4 zeigt den schematischen Aufbau eines Reflektrons, bestehend aus mehreren parallelen Ringelectroden, welche das elektrische Feld bilden. Die blauen und roten Punkte stellen zwei Ionen mit gleichem  $\frac{m}{z}$ -Verhältnis dar, welche zur gleichen Zeit am gleichen Ort entstehen. Das rote Ion (1) besitzt jedoch beim Start eine höhere kinetische Energie. In der Ionenquelle werden die Ionen beschleunigt, die Strecke  $\frac{d}{2}$  ist (bis auf Ablenkfelder) feldfrei.

Die Herleitung der Geschwindigkeiten und Flugzeiten der Ionen im Reflektor aus den physikalischen Grundlagen zur Beschleunigung von geladenen Teilchen im elektrischen Feld wurden in der Literatur bereits ausführlich beschrieben (zum Beispiel [11, 40]). Es ergibt sich:

$$t_{total,2} = t_2 + t_{2,Ref} \quad (1.18)$$

und

$$t_{total,1} = t_1 + t_{1,Ref} = \frac{t_2}{c} + c \cdot t_{2,Ref} \quad (1.19)$$

mit:

$t_{total,1}$ : Gesamtflugzeit von Ion (1) [s]

$t_{total,2}$ : Gesamtflugzeit von Ion (2) [s]

$t_1$ : Flugzeit im feldfreien Raum von Ion (1) [s]

$t_{1,Ref}$ : Flugzeit im Reflektron von Ion (1) [s]

$t_2$ : Flugzeit im feldfreien Raum von Ion (2) [s]

$t_{2,Ref}$ : Flugzeit im Reflektron von Ion (2) [s]

Dabei ist  $c^2$  definiert als das Verhältnis der kinetischen Startenergie des schnelleren Ions (1) zur kinetischen Startenergie des langsameren Ions (2).

Geht man von den Verhältnissen in Abbildung 1.4 aus, so hat das rote Ion (1) beim Start eine höhere kinetische Energie als das blaue Ion (2). Entsprechend ist  $c > 1$ . Die Flugzeit von Ion (1) im feldfreien Raum ist entsprechend 1.19 kürzer als die von Ion (2). Dies wird jedoch durch eine längere Flugzeit innerhalb des Reflektrons kompensiert. Die Differenzen in der Flugzeit, resultierend aus verschiedenen Anfangsenergien, können somit kompensiert werden. Um die Flugzeiten der Ionen anzugleichen, müssen die Beschleunigungsspannungen und die Spannungen im Reflektron so abgestimmt werden, dass die Differenz der Flugzeiten innerhalb des Reflektrons der Differenz der Flugzeiten der Ionen im feldfreien Raum entspricht, da die entsprechenden Flugzeiten gemäß 1.16 direkt von den Spannungen abhängen.

### 1.2.5 Heutiger Stand der flugzeuggetragenen LA-Massenspektrometrie

Allgemeine Zusammenfassungen der Entwicklung der Massenspektrometrie sind beispielsweise in [7] oder [64] zu finden. In diesem Abschnitt soll daher auf den aktuellen Stand der flugzeuggetragenen Laserablations-Einzelpartikelmassenspektrometrie eingegangen werden. Das Messprinzip dieser Instrumente kann in Abschnitt 2.1.1 nachgelesen werden. Das erste online Massenspektrometer, welches die gleichen Messprinzipien wie das ALABAMA verwendete, wurde 1991 vorgestellt [41] und trägt den Namen PALMS (Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry). Aerosolpartikel werden zunächst mit kontinuierlichen Lasern detektiert und anschließend nach Laserdesorption und -ionisation in einem Flugzeitmassenspektrometer untersucht. Seitdem wurden diverse vergleichbare Instrumente dieser Art gebaut (zum Beispiel [17, 26, 46]). Ein weiteres für den späteren Flugzeugeinsatz relevante Instrumente dieser Bauart ist das 1994 vorgestellte ATOFMS (Aerosol Time Of Flight Mass Spectrometer) [49]. Es ist das erste und bis heute einzige Instrument dieser Art, welches kommerziell erhältlich ist (ATOFMS 3800, TSI Inc.). Das zuletzt gebaute für den späteren Einsatz auf einem Flugzeug relevante Instrument war das 2005 vorgestellte SPLAT [73]. Die Eckdaten der einzelnen Instrumente sind in Tabelle 1.1 aufgeführt.

Im Jahre 1998 wurde eine Weiterentwicklung des in [46] vorgestellten PALMS-Instrument erstmals an Bord eines Flugzeuges (WB-57) betrieben und war somit das erste flugzeuggetragene Einzelpartikelmassenspektrometer [68, 47, 44]. Das PALMS Instrument überführt die Partikel über eine Kapillare in das Vakuum, nicht durch eine aerodynamische Linse, wie die anderen Systeme. Die erste Version besaß nur einen Detektionslaser. Unmittelbar



	ALABAMA	A-ATOFMS	PALMS	SPLAT II
detektierbarer Größenbereich [nm]	150 - 900	120 - 3000	150 - 2000	125 - 600
Dimensionen [cm]	140 x 58 x 58	140 x 116 x 58	130 x 78 x 78	144 x 70 x 126
Gewicht [kg]	140	-	205	400
Leistung [W]	1050	1200	-	3500
Quelle	diese Arbeit	[50]	[68]	[74]

Tabelle 1.1: Übersicht der flugzeuggetragenen Einzelpartikel-Massenspektrometer

hinter diesem befand sich der Ablationslaser, so dass die Auslöseverzögerung zwischen Detektion und Ablation praktisch unabhängig von der Partikelgröße war. Die Größe der Partikel wurde nur grob anhand der Intensität des Streulichtsignals abgeschätzt. Die in [45] vorgestellte aktuelle Version des PALMS wurde mit einem zweiten Detektionslaser ausgestattet und kann somit auch die aerodynamischen Partikeldurchmesser über die Flugzeit bestimmen. Mit diesem Aufbau liegt das untere Detektionslimit bei ca. 120 nm, das obere Detektionslimit ist durch die Transmissionsseffizienz der Kapillare bei etwa 2  $\mu\text{m}$  erreicht. Das PALMS Instrument verfügt über nur ein Flugrohr zur Extraktion der Ionen. Es können somit, je nach Polarität der Extraktionsspannungen, entweder positive oder negative Massenspektren erzeugt werden, jedoch keine bipolaren. Die Ablation erfolgt mittels eines Excimer-Lasers mit 193 nm Wellenlänge. Durch die Verwendung von nur einem Flugrohr konnte das PALMS sehr kompakt gebaut werden (Länge ca. 1.40 m) und in der Front eines WB-57 Flugzeuges betrieben werden. Das PALMS Instrument wurde schon auf diversen Flugzeugmesskampagnen eingesetzt. Der erste Einsatz fand 1998 im Rahmen der WAM (WB-57F Aerosol Mission) Kampagne statt. Im Jahre 2002 wurden während der CRYSTAL-FACE Kampagne die ersten online in-situ Messungen von Eiskeimen von Zirruswolken durchgeführt. Während den im Jahr 2000 und 2002 durchgeführten ITCT (Intercontinental Transport and Chemical Transformation) und ACCENT (Atmospheric Chemistry of Combustion Emissions near the Tropopause) Kampagnen wurden in erster Linie die bei der Verbrennung von Biomasse entstehenden Aerosole untersucht [29]. Im Jahre 2004 und 2006 wurden in den „Aura Validation Experiment“ (AVE) Kampagnen die Pre-AVE [44] und die CR-AVE [18] Missionen geflogen. Neben anderen Schwerpunkten wurden wieder die Eigenschaften von Zirruswolken eingängig studiert. Das PALMS Instrument ist damit das mit Abstand am meisten auf flugzeuggetragenen Kampagnen eingesetzte Instrument.

Anfang 2009 wurde das A-ATOFMS als für den Flugzeugeinsatz weiterentwickelte Version des ATOFMS vorgestellt [51]. Das A-ATOFMS arbeitet, wie auch das ALABAMA, mit einer aerodynamischen Linse nach dem Design von Liu [37] zur Fokussierung der Partikel. Die Detektion und Größenbestimmung der Aerosolpartikel erfolgt über zwei separate 532 nm Dauerstrichlaser, wobei das Streulicht ebenfalls von elliptischen Spiegeln auf die Detektoren fokussiert wird, um die Detektionseffizienz zu erhöhen. Dieser Aufbau führt zu einem detektierbaren Größenbereich von etwa 70 bis 1000 nm. Wie auch beim ALABAMA erfolgt die Ablation mit einem 266 nm Nd:YAG Laser und die Bestimmung

der chemischen Zusammensetzung mit einem Z-förmigen bipolaren Flugzeitmassenspektrometer der Firma TOFWERK. Größter Unterschied zum ALABAMA sind Gewicht und Dimensionen des A-ATOFMS, welches mit 140 x 116 x 58 cm fast doppelt so groß wie das ALABAMA ist.

Das A-ATOFMS wurde 2007 während der „Ice in Clouds Experiment-Layer Clouds“ (ICE-L) Kampagne erfolgreich an Bord eines C-130 Flugzeuges eingesetzt [50]. Im Rahmen dieser Kampagne wurde ebenfalls die Zusammensetzung von Eisresiduen von Zirruswolken untersucht und gezeigt, dass etwa 50 % der Residuen mineralischen und ca. 30 % organischen Ursprungs sind. Für die Messung von Eisresiduen werden die Instrumente mit einem virtuellen Impaktor gekoppelt, welcher die Eispartikel separiert und durch verdampfen des Wassers die Residuen zur Messung freilegt.

Das SPLAT II, welches die Weiterentwicklung des SPLAT [31] ist, wurde 2009 eingeführt. Einlass und Detektion sind wie beim A-ATOFMS und ALABAMA aufgebaut, bestehen also aus einer aerodynamischen Linse nach dem Liu Design und zwei 532 nm Detektionslasern, deren Streulicht von elliptischen Spiegeln fokussiert wird. Das SPLAT II verfügt über eine sehr schnelle Steuerung und Datenaufnahme, welche es erlaubt Partikel mit einer Rate von bis zu 500 Hz zu detektieren und mit bis zu 100 Hz zu ionisieren. Der detektierbare Größenbereich liegt dabei zwischen 125 und 600 nm. Im Gegensatz zu den anderen Instrumenten finden Desorption und Ionisation in zwei Schritten mit zwei Ablationslasern statt. Mit einem ersten Laserpuls im Infrarotbereich wird das Partikel verdampft, die Ionisation findet durch einen zweiten Puls eines Excimerlasers statt. Diese Methode verspricht reduzierte Matrixeffekte. SPLAT II verfügt lediglich über ein Flugrohr, kann also wie das PALMS Instrument nur monopolare Massenspektren aufzeichnen. Das SPLAT II ist mit Abmessungen von 144 x 70 x 126 cm und 400 kg Gesamtgewicht das größte und schwerste der flugzeuggetragenen Einzelpartikel-Massenspektrometer.

Das SPLAT II wurde bisher während der ISDAC (Indirect and Semi-Direct Aerosol Campaign) Kampagne an Bord eines Flugzeugs Typ G-1 betrieben [74]. Auch diese Kampagne untersuchte die Bildung von Wolken, insbesondere von Zirren. Während ca. 100 Flugstunden konnte das SPLAT II die chemische Zusammensetzung von etwa 3 Millionen Partikeln bestimmen, davon mehrere tausend Eisresiduen. Diese Messungen bilden damit den umfangreichsten Datensatz, der bisher gemessen wurde. Die Auswertung der Daten ist noch nicht abgeschlossen, erste Auswertung zeigen jedoch, dass die meisten Eisresiduen mineralischen Ursprung sind bzw. metallische Anteile aufweisen.

Insgesamt befinden sich die flugzeuggetragenen Messungen mit Einzelpartikel-Ablations-Massenspektrometern in einem sehr frühen Stadium, abgesehen vom PALMS Instrument wurden erst wenige Messungen durchgeführt. Der aktuelle wissenschaftliche Fokus liegt klar auf der Erforschung der Mechanismen bei der Bildung von Zirren, bei denen die Messungen der chemischen Zusammensetzung von Einzelpartikeln wertvolle Informationen liefern können.

## 2 Aufbau und Funktion von ALABAMA

### 2.1 Gesamtaufbau

#### 2.1.1 Messprinzip

Das Instrument kann grundlegend in drei Sektionen unterteilt werden. In Abbildung 2.1 ist eine schematische Darstellung des ALABAMA mit den drei Bereichen dargestellt. Der erste Bereich ist das Einlasssystem. Die Aerosolpartikel müssen aus der Umgebungsluft in das Vakuum des Instruments überführt werden. Dazu werden die Partikel zunächst durch eine kritisch betriebene Lochblende geleitet, wodurch der Druck abgesenkt wird. Diese Drucksenkung ist für einen optimalen Betrieb der darauf folgenden aerodynamischen Linse nötig. Im Flugzeugbetrieb wird an Stelle der einfachen Lochblende ein druckgeregeltes Einlasssystem verwendet. Durch die aerodynamische Linse werden die Partikel zu einem dünnen Strahl fokussiert und in das Vakuum der ersten Pumpstufe des Systems überführt. Die erste Pumpstufe wird mit zwei Turbomolekularpumpen bepumpt, welche dafür sorgen, dass der Druck in der ersten Pumpstufe immer deutlich (mindestens Faktor 2) unter dem Druck vor der Lochblende, bzw. dem Einlasssystem liegt. Auf diese Weise ist der Fluss durch die Lochblenden immer kritisch, wodurch ein konstanter Volumenfluss in das Instrument gewährleistet ist. Anschließend gelangen die Partikel durch einen Skimmer in den zweiten Bereich des Instrumentes, in dem ihr aerodynamischer Durchmesser bestimmt wird. Der Skimmer mit einem geringen Lochdurchmesser (800 - 1100  $\mu\text{m}$ ) ist nötig, um einen zweiten Druckbereich zu erzeugen, in dem der Druck zum Betreiben des Massenspektrometers deutlich unter den der ersten Druckstufe abgesenkt werden kann. Die Bestimmung des aerodynamischen Durchmessers der Partikel beruht auf der Messung ihrer Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit der Partikel am Austritt der aerodynamischen Linse ist direkt proportional zu ihrem aerodynamischen Durchmesser (vgl. Abschnitt 1.2.2.1). Um die Geschwindigkeit zu bestimmen, wird zunächst das Licht eines Dauerstrich-Lasers mit 532 nm Wellenlänge in eine Lichtleiter-Faser geleitet, aufgeteilt, durch eine Linse fokussiert und an zwei Stellen durch ein optisches Fenster durch den Vakuumrezipienten geleitet. Die Laserfoki haben einen bekannten Abstand zueinander. Die Laserstrahlen sind außerdem orthogonal zueinander, um die mittige Justage des Partikelstrahls durch den Rezipienten zu ermöglichen.

In dem Rezipienten befinden sich zwei ellipsoidische Spiegel (im Folgenden auch elliptisch genannt), durch die die Laserstrahlen jeweils durch Bohrungen hindurch geleitet werden. Anschließend treffen die Laserstrahlen auf Lichtfallen und werden dort absorbiert, so dass Streulicht unterdrückt wird.

Fliegt ein Partikel durch den Laserstrahl, so streut es das Licht des Lasers. Das Streulicht wird von dem elliptischen Spiegel durch eine im  $90^\circ$ -Winkel zur Eintrittsöffnung

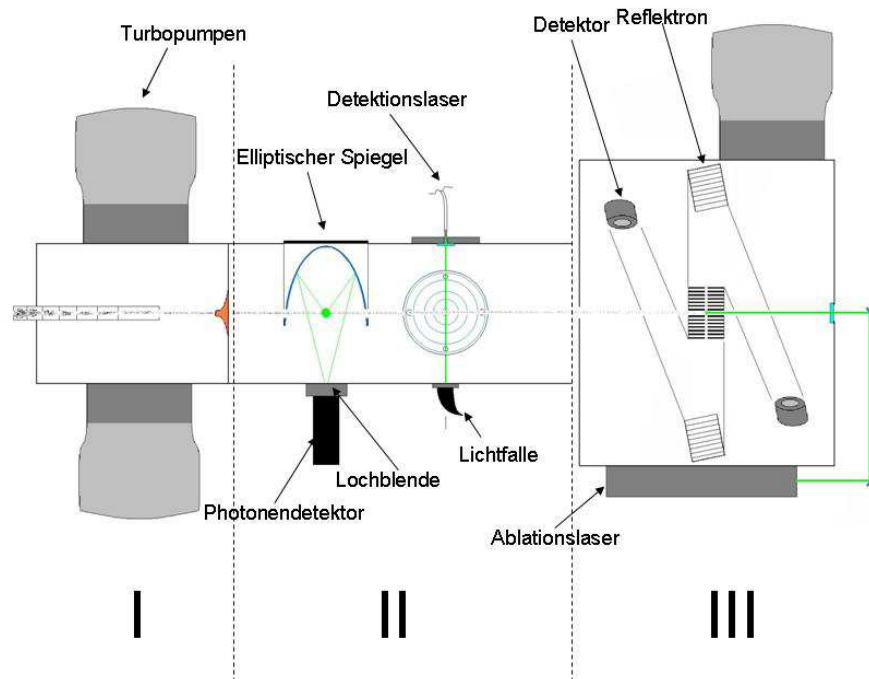


Abbildung 2.1: Gesamtaufbau schematisch.

des Lasers befindlichen Lochblende fokussiert und wird von einem dahinter positionierten Photonendetektor detektiert.

Fliegt ein Partikel durch beide Laserstrahlen, erzeugt es zwei Streulichtsignale, deren zeitliche Differenz gemessen wird. Da der Abstand zwischen den Laserfoki bekannt ist, kann aus der Flugzeit zwischen den beiden Lasern die Geschwindigkeit des detektierten Partikels bestimmt werden. Durch Messungen der Flugzeiten bzw. Geschwindigkeiten von Partikeln mit bekanntem aerodynamischem Durchmesser kann eine Kalibrationskurve erzeugt werden, mit deren Hilfe die Flugzeit eines Partikels unbekannter Größe direkt in den entsprechenden Durchmesser umgerechnet werden kann.

Nach der Detektion und Größenbestimmung gelangen die Partikel in den dritten Abschnitt, das Massenspektrometer. Das Massenspektrometer besteht aus einer Ionisationsregion, in der die Partikel durch einen gezielten Laserpuls eines Lasers mit 266 nm Wellenlänge beschossen werden. Der Laserpuls ist 5.2 ns lang, wird zunächst aufgeweitet, dann kollimiert und abschließend durch eine Fokussierlinse geleitet, deren Brennpunkt genau in der Ionisationsregion liegt. Der genaue Zeitpunkt für das Auslösen des Lasers ergibt sich aus der bekannten Distanz von dem zweiten Detektionslaser bis zur Ionisationsregion und der zuvor ermittelten Geschwindigkeit des jeweiligen Partikels. Ein Controller berechnet diesen Zeitpunkt und gibt das Auslösesignal an den Ablationslaser. Reicht die Energiedichte des Lasers aus, wird das Partikel in einem Schritt verdampft und ionisiert. Durch in der Ionisationsregion anliegende Hochspannungen werden die Ionen beider Polaritäten in jeweils entgegengesetzter Richtung beschleunigt, an einem Reflektoren umgelenkt und

am Ende des Flugweges mit einer Kombination aus Multikanal-Platte, Szintillator und Photonendetektor detektiert. Das Signal wird mit einem digitalen Oszilloskop aufgezeichnet. Aufgrund ihres unterschiedlichen Masse-zu-Ladungs Verhältnisses ( $\frac{m}{z}$ ) werden die Ionen unterschiedlich stark beschleunigt, entsprechend unterscheidet sich ihre Flugzeit. Ebenfalls durch Kalibration mit bekannten Substanzen, kann anschließend jeder Flugzeit ein genaues Masse-Ladungsverhältnis zugeordnet werden.

Die Größeninformation sowie das Massenspektrum jedes einzelnen erfolgreich klassifizierten Partikels wird für die nachträgliche Datenauswertung gespeichert.

### 2.1.2 Komponenten und Funktion

In diesem Abschnitt werden alle Einzelkomponenten kurz dargestellt, um eine Übersicht über Instrumente und Teilkomponenten zu geben. Weiterhin wird die generelle Funktionsweise des Instrumentes inklusive aller Komponenten dargestellt. Die genaue Beschreibung der einzelnen Komponenten und Prozesse erfolgt in den folgenden Abschnitten.

In Abbildung 2.2 sind alle Baugruppen dargestellt, wie sie tatsächlich verbaut sind. Tabelle 2.2 listet alle Einzelkomponenten inklusive der zugehörigen Baugruppe auf. Aufgrund des sehr begrenzten Platzes ist die Bedienung, gerade bei Justagearbeiten, zum Teil umständlich. Für Messungen und Justagen im Labor kann das Instrument auf/in einem speziellen Labor-Rack aufgebaut werden. In diesem Zustand sind alle Komponenten, insbesondere die wartungsintensiven, leicht zugänglich. In dem Blockdiagramm in Abbildung 2.2 sind die prinzipiellen Verbindungen zwischen den einzelnen Baugruppen dargestellt. Dabei sind nur Versorgungs- und Datenleitungen berücksichtigt. Wasser- und Vakuumentleitungen sind nicht dargestellt.

Das gesamte Rack wird über zwei externe Leitungen mit Strom versorgt. Eine der Leitungen muss eine 220 V / 50 Hz Versorgung sein, die andere entweder eine 115 V / 400 Hz oder 220 V / 50 Hz Versorgung. Eine Strom-Verteilerbox (24) teilt die 220 V – Leitung, um alle 220 V Komponenten (siehe Tabelle 2.8) zu versorgen. Die zweite Versorgung wird in einem in der Box integrierten Spannungswandler zu 24 V Gleichstrom umgewandelt und anschließend aufgeteilt, um alle anderen Instrumente zu versorgen. Jede Versorgungsleitung ist mit einer eigenen Sicherung versehen.

Im Folgenden werden die einzelnen Funktionen und Wirkweisen der Komponenten aufgelistet und die gesamte Funktionsweise des ALABAMA erläutert:

- Die Vorpumpe (1) erzeugt das Vorvakuum für die Turbopumpen (15, 16) an der Flugkammer und ist darüber an das gesamte Vakuumsystem angeschlossen.
- Die Turbopumpen (15, 16) der Flugkammer liefern das Vorvakuum für die beiden großen Turbopumpen (11, 13) am Massenspektrometer.
- Öffnet man den Einlass vor der aerodynamischen Linse (40), so strömt Aerosol durch die Linse und wird zu einem dünnen Strahl in die Flugkammer (10) fokussiert.
- Um den Druck vor der aerodynamischen Linse für einen idealen Betrieb auch bei variierenden Umgebungsbedingungen konstant zu halten, wird dieser von einer aktiven Druckregelung (26) kontrolliert. Diese besteht aus zwei der aerodynamischen

Linse vorangestellten Lochblenden, zwischen denen sich ein Zwischendruck einstellt. Dieser wird über einen Regelkreislauf konstant gehalten. Die Blenden sind so ausgelegt, dass der Druck auch bei maximaler Flughöhe (also niedrigstem Umgebungsdruck) nie unter dem Sollwert liegt, da die Regelung nur in eine Richtung erfolgen kann.

- Durch einen Skimmer gelangen die Aerosolpartikel in eine zweite Kammer.
- Der Kopf des Detektionslasers (5) speist den Laserstrahl durch eine Einkoppeloptik in eine optische Faser, welche sich anschließend teilt. Die Faserenden sind jeweils mit einer Halterung (38, 39) außen an der Flugkammer vor einem Fenster angebracht. Der Laserstrahl verläuft quer durch die Flugkammer und trifft auf der gegenüberliegenden Seite durch ein weiteres Fenster auf eine Strahlfalle (36, 37).
- Fliegt ein Partikel durch beide Strahlen des Detektionslasers, so erzeugt es zwei Streulichtsignale. Das Streulicht wird jeweils auf einen Photonendetektor (20, 22) fokussiert, anschließend verstärkt (21, 23) und an einen V25-Controller (19) geschickt.
- Der V25-Controller nimmt beide Signale auf und berechnet die zeitliche Differenz, also die Flugzeit des Partikels zwischen den beiden Strahlen des Detektionslasers und sendet diese an den PC. Aus der Flugzeit berechnet der V25-Controller die Flugzeit des Partikels bis zur Ionisationsregion in der Mitte des Massenspektrometers (9). Dabei kann der Benutzer über einen Faktor die errechnete Ankunftszeit korrigieren, um Fertigungs- und Justageungenauigkeiten auszugleichen.
- Zu dem errechneten Zeitpunkt (abzüglich Verzögerungszeiten des Ablationslasers) sendet der V25 ein Auslösesignal für die Blitzlampen des Ablationslaserkopfes (3) an das Ablationslaser Netzteil (2). 150  $\mu$ s später sendet der V25 ein weiteres Auslösesignal an das Ablationslaser-Netzteil, welches die Güteschaltung schaltet, so dass der Laser abgefeuert wird.
- In der darauf folgenden Optik (33) wird der Laserstrahl zunächst mit einem Spiegel umgelenkt, anschließend aufgeweitet, gleichgerichtet und schließlich mit einer Fokussierlinse, deren Brennpunkt in der Ionisationsregion im Massenspektrometer liegt, fokussiert.
- Trifft der Laserpuls das Partikel und reicht die Energiedichte des Lasers aus, wird das vorher detektierte Partikel von dem Laserpuls verdampft und die Moleküle ionisiert.
- Das Flugzeitmassenspektrometer beschleunigt die positiven und negativen Ionen in jeweils eine Richtung, reflektiert sie einmal und detektiert sie anschließend mit einer Kombination aus Multikanalplatte, Szintillator und Photomultiplier. Die Hochspannungen für das Massenspektrometer werden im V25-Controller auf speziellen Einschubkarten erzeugt.

- Das im Massenspektrometer detektierte Signal wird verstärkt (30, 31) und mit dem digitalen Oszilloskop im PC aufgezeichnet. Das Massenspektrum wird zusammen mit der Flugzeitinformation in einer eigenen Datei im PC gespeichert.
- Autark von der massenspektrometrischen Messung misst ein kommerzieller optischer Partikelzähler (Modell 1.129 der Firma Grimm Aerosoltechnik, Ainring) die Partikel-Größenverteilung mit einstellbarer Zeitauflösung und speichert die Daten im PC. Die Daten des OPC werden als Referenz für die größenabhängige Detektionsrate des ALABAMA benutzt.

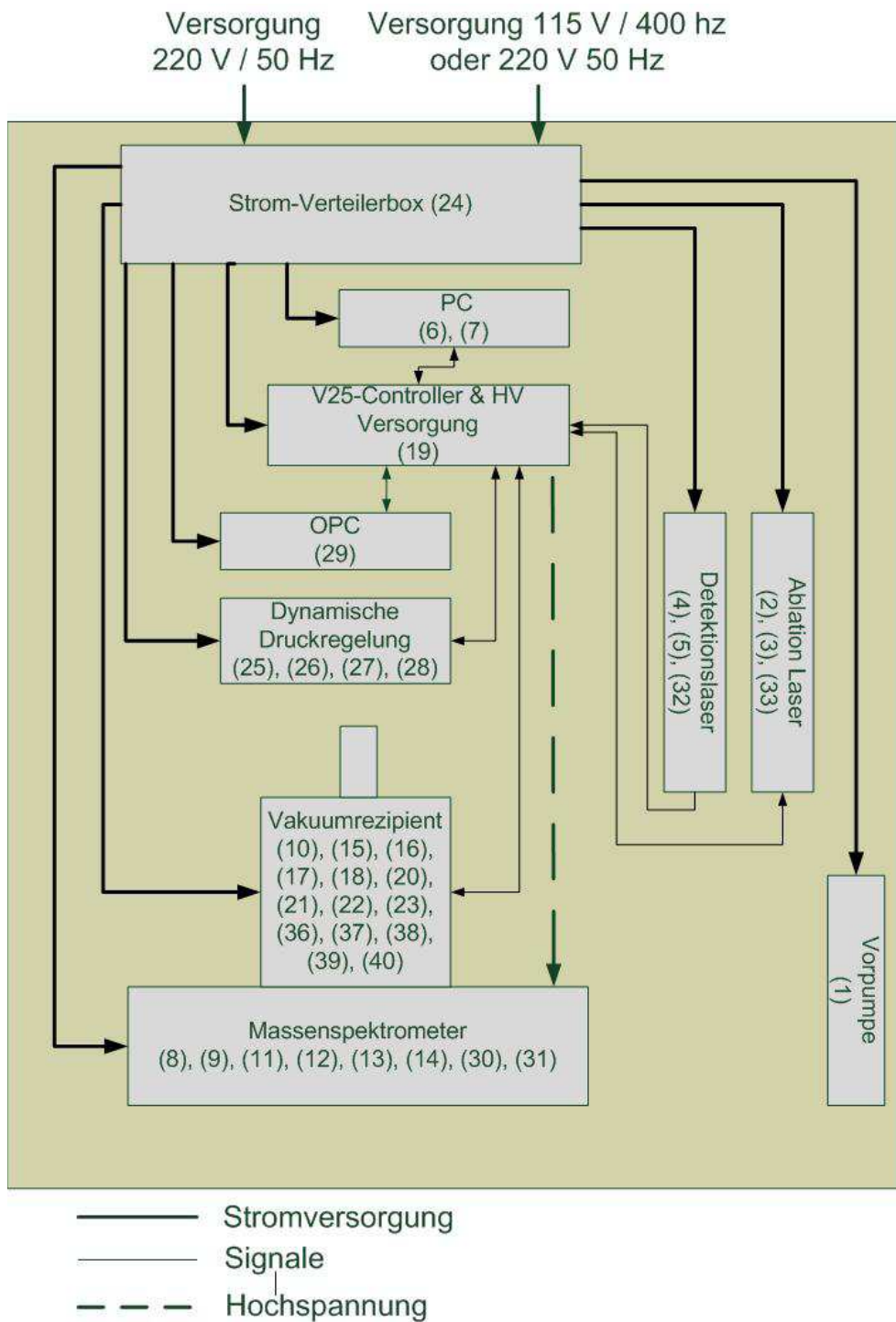


Abbildung 2.2: Blockdiagramm der Einzelkomponenten.



Nr.	Bezeichnung	Hersteller / Modell ("MPI" bei Eigenbau)	Baugruppe
1	Vorpumpe	Varian Inc., IDP-3	Vorpumpe
2	Ablationslaser Netzteil	Quantel, ICE 450	Ablationslaser
3	Ablationslaser Kopf	Quantel, Ultra	Ablationslaser
4	Detektionslaser Netzteil	Coherent	Detektionslaser
5	Detektionslaser Kopf	Coherent, Compass 315M-150	Detektionslaser
6	PC und digitales Oszilloskop	Kontron	PC
7	PC Monitor	Knurr	PC
8	Drucksensor (Massenspektrometer)	Leybold, ITR 90	Massenspektrometer
9	Massenspektrometer	TOFWERK AG, z-ToF	Massenspektrometer
10	Flugkammer	MPI	Vakuumrezipient
11	Turbopumpe	Pfeiffer, HiPace 300	Massenspektrometer
12	Lüfter Turbopumpe	Pfeiffer	Massenspektrometer
13	Turbopumpe	Pfeiffer, HiPace 300	Massenspektrometer
14	Lüfter Turbopumpe	Pfeiffer	Massenspektrometer
15	Turbopumpe	Alcatel, ATH 31	Vakuumrezipient
16	Turbopumpe	Alcatel, ATH 31	Vakuumrezipient
17	Lüfter Turbopumpe	-	Vakuumrezipient
18	Lüfter Turbopumpe	-	Vakuumrezipient
19	V25-Controller inkl. Hochspannungsversorgung	MPI	V25
20	Photonendetektor	Hamamatsu, R1463	Vakuumrezipient
21	Vorverstärker für Photonendetektor	MPI	Vakuumrezipient
22	Photonendetektor	Hamamatsu, R1463	Vakuumrezipient
23	Vorverstärker für Photonendetektor	MPI	Vakuumrezipient
24	Strom-Verteilerbox	MPI	Strom-Verteilerbox
25	Drucksensor (aerodynamische Linse)	MKS, 722A11MBA2FA	Dynamische Druckregelung
26	Dynamische Druckregelung	MPI	Dynamische Druckregelung
27	Stellventil für dynamische Druckregelung	Inficon	Dynamische Druckregelung
28	Stellventil für dynamische Druckregelung	Inficon	Dynamische Druckregelung
29	Flugtauglicher Optischer Partikelzähler (OPC)	Grimm, Sky-OPC	OPC
30	Vorverstärker für Massenspektrometer	Becker & Hickl	Massenspektrometer

Nr.	Bezeichnung	Hersteller / Modell ("MPI" bei Eigenbau)	Baugruppe
31	Vorverstärker für Massenspektrometer	Becker & Hickl	Massenspektrometer
32	Optische Faser für Detektionslaser	OZ-Optics	Detektionslaser
33	Optik für Ablationslaser	Linos	Ablationslaser
34	Kabel	Diverse	-
35	Pumpenschläuche	Diverse	-
36	Strahlenfalle	MPI	Vakuumrezipient
37	Strahlenfalle	MPI	Vakuumrezipient
38	Arretierung für optische Faser	MPI	Vakuumrezipient
39	Arretierung für optische Faser	MPI	Vakuumrezipient
40	Aerodynamische Linse	Aerodyne Research Inc.	Vakuumrezipient

Tabelle 2.2: Auflistung aller Komponenten des ALABAMA.

### 2.1.3 Einbau der Komponenten und Dimensionen

Für den flugzeuggetragenen Einsatz müssen alle nötigen Komponenten in einem dem Flugzeugtyp angepasstem Flugzeug-Rack installiert werden. Da der Platz sehr begrenzt ist, müssen die Komponenten sehr kompakt montiert werden. Abbildung 2.3 zeigt schematisch die Anordnung der Komponenten im Rack. In der Skizze ist exemplarisch das Rack für das Flugzeug HALO dargestellt. Abbildung 2.4 zeigt ein Foto des endgültigen Aufbaus, allerdings im Rack für die ATR-42 (vgl. Abschnitt 4.1). Die Montage der Komponenten ist in beiden Racks identisch, da die Abstände der im Rack angebrachten Lochschiene identisch sind. Die exakte Lage der Komponenten ist nicht bemaßt. Die Einschübe sind bündig mit den Lochschiene des Racks montiert, die jeweilige Höhe ergibt sich aus der mittig angenommenen Schwerpunktlage und ist in Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Abgesehen von dem Vakuumrezipienten und dem Massenspektrometer lässt sich jede Einzelkomponente ohne größeren Aufwand demontieren. Insbesondere Verschleißteile wie die Turbopumpen lassen sich innerhalb weniger Minuten wechseln, was die Wartung und Reparatur im Rahmen einer Messkampagne stark erleichtert. Das Massenspektrometer lässt sich nach Entfernen einer Turbopumpe nach unten hin öffnen, so dass ohne einen Ausbau die meisten Reparaturen durchgeführt werden können.

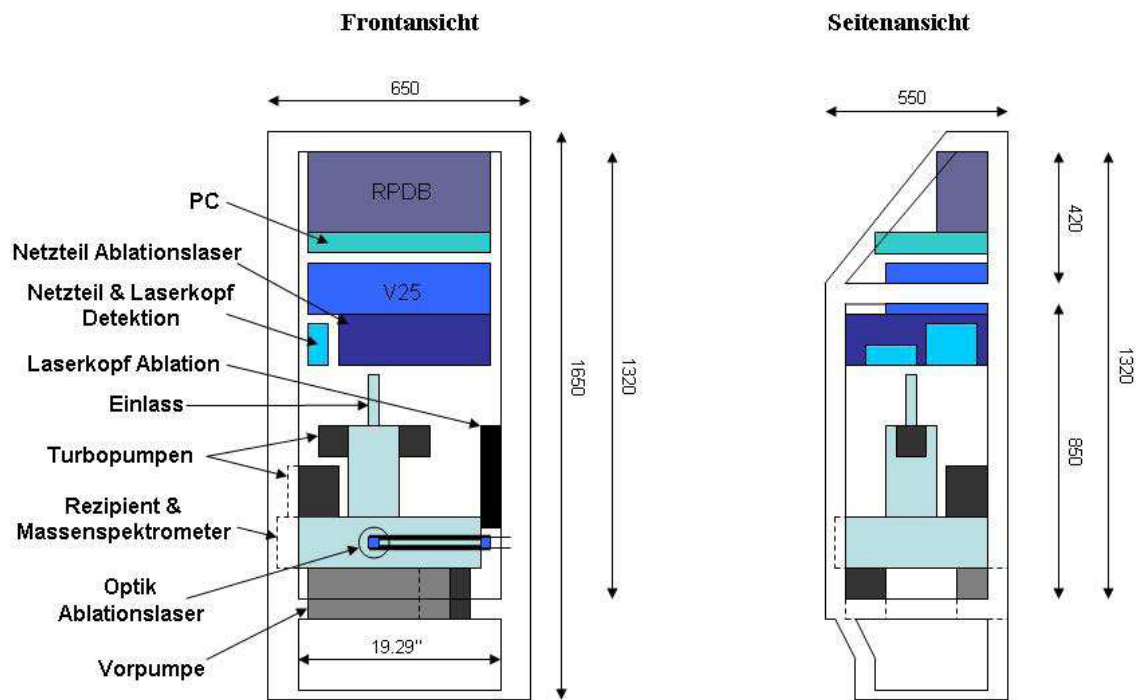


Abbildung 2.3: Schematischer Einbau der Komponenten im HALO Rack (RPDB = Rack power distribution box).

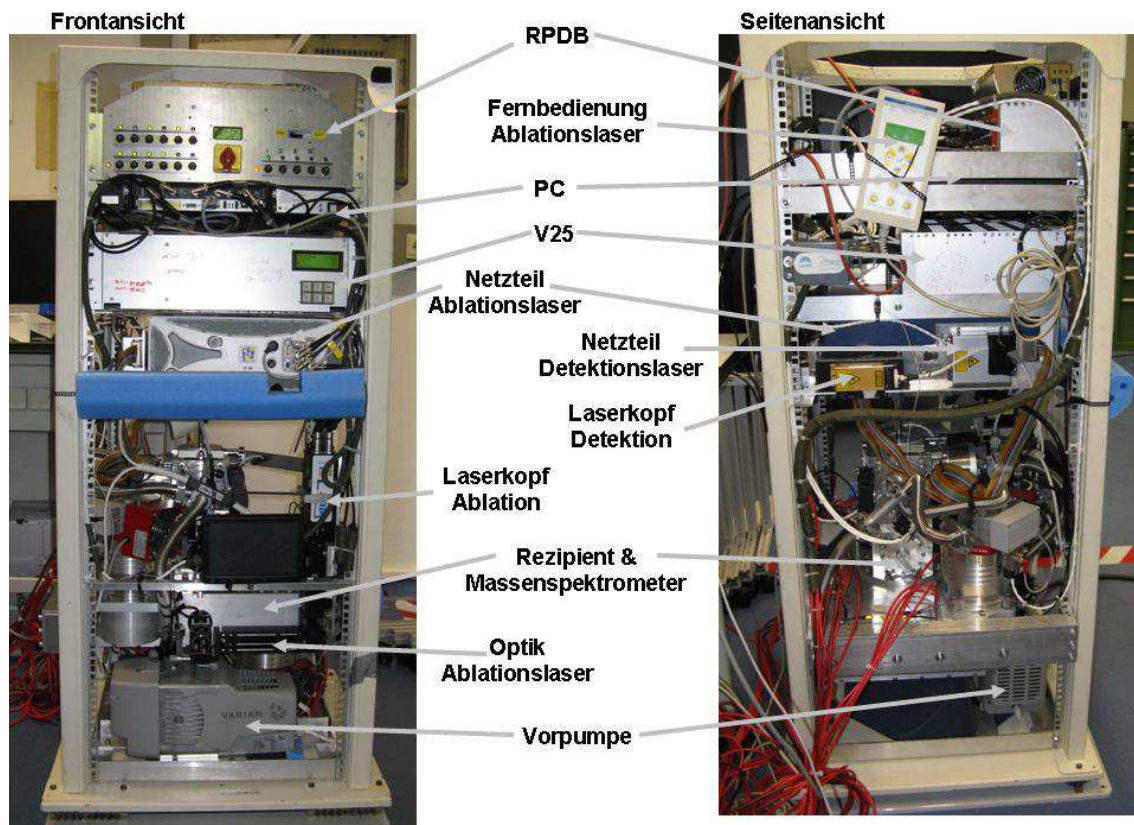


Abbildung 2.4: Einbau der Komponenten im ATR-42 Rack.

## 2.2 Einlass- und Vakuumsystem

Die erste Stufe des ALABAMA ist das Einlasssystem. Das Aerosol muss aus der Umgebung in das Instrument überführt werden, gleichzeitig muss der Druck im Instrument auf unter  $5 \cdot 10^{-6}$  hPa gesenkt werden, um Überschläge der Hochspannungen zu vermeiden und um Signale von Restgas im Probevolumen zu minimieren. Um konstante Bedingungen auch bei Betrieb des Instruments an Bord eines Flugzeuges und damit variierendem Umgebungsdruck zu gewährleisten, wurde ein aktiv druckgeregeltes Einlasssystem entwickelt. Um die Partikel außerdem in hoher Anzahl mit den Laserstrahlen detektieren und ionisieren zu können, müssen sie zu einem dünnen Partikelstrahl fokussiert werden, dessen Durchmesser etwa dem Fokusdurchmesser der Laser entspricht. Für die Fokussierung wird eine aerodynamische Linse verwendet.

Die folgenden Abschnitte beschreiben das Einlasssystem, die aerodynamischen Linse inklusive Justagesystem, sowie die Pumpstufen.

### 2.2.1 Aufbau des Einlasses für den Bodenbetrieb

Laut [38] sollte die verwendete aerodynamische Linse für ideale Transmissions- und Fokussiereigenschaften bei einem Vordruck von 0.5 – 5 Torr (0.66 – 6.66 hPa) betrieben werden.

Die Druckabsenkung wird beim ALABAMA durch eine 100  $\mu\text{m}$  Lochblende realisiert, die (bei 1013 hPa Umgebungsdruck) den Linsenvordruck auf 3.8 hPa (2.85 Torr) absenkt. Dieser Wert liegt innerhalb des erlaubten 0.5 – 5 Torr Bereiches. Da alle Charakterisierungsmessungen auf diesem Linsenvordruck basieren, wird dieser als Sollwert für den Betrieb am Boden und in der Luft festgelegt. Für geringere Umgebungsdrücke, zum Beispiel auf hoch gelegenen Feldstationen ( $> 2000$  m über NN), kann eine Lochblende mit größerem Durchmesser (zum Beispiel 110  $\mu\text{m}$  Blende bei 2000 m) installiert werden, um den 3.8 hPa Sollwert zu gewährleisten. Der jeweilige Linsendruck kann mit Hilfe eines T-Stücks direkt hinter der Lochblende gemessen werden. Eine aktive Druckregelung ist für den stationären Betrieb nicht notwendig, da sich leichte Druckschwankung der Umgebung nicht spürbar auf die Linseneigenschaften auswirken. Abweichungen vom Sollwert des Vordruck von etwa  $\pm 1$  hPa ändern die Transmissionseffizienz leicht [77], da ALABAMA aber nicht quantitativ misst, ist die Änderung in den meisten Fällen unkritisch. Für jede signifikante Änderung des Vordrucks ( $> \pm 0.2$  hPa) sollte jedoch eine neue Flugzeitkalibration zur Bestimmung des Partikeldurchmessers durchgeführt werden, da sich mit dem Vordruck auch die Austrittsgeschwindigkeiten der Partikel aus der aerodynamischen Linse und somit die Flugzeiten ändern.

### 2.2.2 Aufbau des druckgeregelten Einlasses für den Flugbetrieb

Der Betrieb des Massenspektrometers und damit auch der aerodynamischen Linse an Bord eines Flugzeuges stellt andere Anforderungen an das Einlasssystem. Da der Aerosoleinlass an der Außenhaut des Flugzeugs angebracht ist, werden die Schwankungen des Außendruckes direkt auf das Einlasssystem übertragen. Bei typischen Flughöhen von wenigen hundert Metern über dem Meeresspiegel bis hin zu 15 km (zum Beispiel DLR HALO), schwankt der Umgebungsdruck entsprechend zwischen Normaldruck und  $\sim 100$  hPa. Derartige Schwankungen würden auch den Linsendruck und damit die Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse stark variieren lassen. Außerdem würde die Beschleunigung der Partikel in der Linse variieren, wodurch die Größenkalibration nicht mehr gültig wäre, die Größe der Partikel also nicht mehr bestimmt werden könnte [24]. Um diesen Effekten entgegen zu wirken, wird der Linsendruck im Flugbetrieb aktiv geregelt und konstant gehalten. Das Schema der dynamischen Druckregelung ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Statt einer, wie im stationären Betrieb, sind für den Flugbetrieb zwei Lochblenden vor der aerodynamischen Linse installiert. Somit gibt es drei Druckbereiche im Einlasssystem. Den Umgebungsdruck, den Druck zwischen den Blenden, sowie den Linsendruck hinter der in Flussrichtung zweiten Blende. In dem man den Bereich zwischen den Blenden aktiv bepumpt, kann man den Linsendruck beeinflussen. Die Regelung geschieht über ein Manometer (MKS, Typ 722A11MBA2FA) welches den Linsendruck misst und kontinuierlich an den V25 Controller sendet. Der V25-Controller vergleicht den Druck

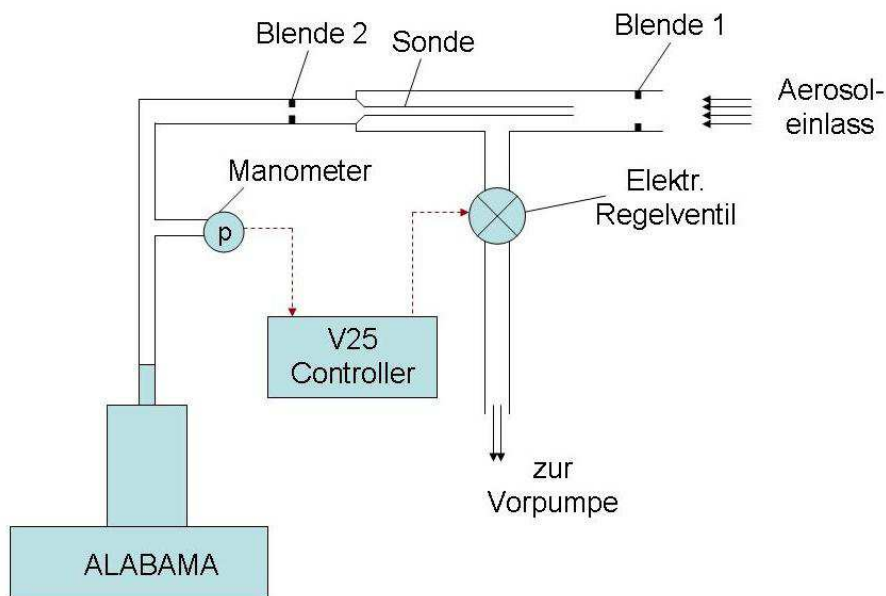


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des druckgeregelten Einlasssystems.

mit dem Sollwert. Liegt der Druck darüber, öffnet er elektrische Stellventile (Inficon, Typ VDM-005A-X, 2 Stück). Auf der Saugseite ist das Ventil an das Vakuumsystem des ALABAMA angeschlossen. Durch Öffnen des Stellventils wird somit der Druck zwischen den Blenden und damit vor der aerodynamischen Linse gesenkt. Da die Regelung den Druck prinzipbedingt nur nach unten korrigieren kann, müssen die beiden Blenden entsprechend vorausgelegt werden. Die Innendurchmesser der Blenden werden so gewählt, dass der Linsendruck auf maximaler Flughöhe ohne Nachregelung korrekt ist. Bei geringeren Flughöhen steigt der Umgebungsdruck und durch Bepumpen der Region zwischen den Blenden kann der Druck angeglichen werden. Werden die Blenden falsch ausgelegt, kann der Druck bei großen Flughöhen unter den Sollwert sinken und kann aus den oben genannten Gründen nicht nachgeregelt werden.

Der bepumpte Bereich des Einlasses wurde aus einem  $\frac{1}{2}$ '' Edelstahlrohr gefertigt. In den Bereich ragt eine Sonde, bestehend aus einem  $\frac{1}{8}$ '' Rohr (siehe Abb. 2.5). Die Sonde wurde gewählt um eine möglichst isokinetische Anströmung zu gewährleisten. Der Fluss durch die Sonde in Richtung der aerodynamischen Linse beträgt  $79 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ . In dem bepumpten Bereich zwischen den Blenden und damit um die Sonde herum wird ein deutlich höheres Volumen abgepumpt (bis zu  $10 \frac{\text{l}}{\text{min}}$ ) um den Druck zu senken. Es wurde daher eine sehr dünne Sonde und ein deutlich größeres Rohr außen gewählt, damit die Strömungsgeschwindigkeit in der Sonde in etwa der Anströmungsgeschwindigkeit entspricht (= isokinetisch). Auf diese Weise sind die Partikelverluste minimal. Darüber hinaus wird die Größenverteilung der Partikel nicht beeinflusst, wie es bei nicht-isokinetischer Anströmung der Fall wäre.

In der Praxis sind die isokinetischen Bedingungen nur für einen Umgebungsdruck und

der entsprechenden Pumprate zwischen den Blenden gewährleistet, da die Rohrdurchmesser konstant bleiben, der Volumenfluss zwischen den Blenden sich aber mit dem Umgebungsdruck ändert. Mit der Kombination aus einem  $\frac{1}{8}$ '' Rohr in einem  $\frac{1}{2}$ '' Rohr sind die Bedingungen jedoch über einen weiten Druckbereich deutlich näher an den isokinetischen Bedingungen als bei einem Außenrohr mit geringerem Durchmesser. Mit einem ähnlichen Aufbau wurden die Partikelverluste mit einem Außenrohr mit  $\frac{1}{2}$ '' Durchmesser mit denen bei einem  $\frac{1}{4}$ '' Außenrohr verglichen. Dabei wurden verschiedene Umgebungsdruckbedingungen simuliert und die Partikelkonzentration vor und hinter dem druckgeregelten Einlass mit einem Kondensations-Partikelzähler in Abhängigkeit des Durchmessers des äußeren Rohrs bestimmt. Bei dem Aufbau mit einem  $\frac{1}{2}$ '' Durchmesser wurden etwa 30% weniger Partikelverluste festgestellt.

Die exakten Partikelverluste in Abhängigkeit der Partikelgröße für das druckgeregelte Einlasssystem werden in der weiteren Entwicklung ermittelt. Da das ALABAMA nicht quantitativ misst, ist die genaue Kenntnis der Verluste vorerst nicht zwingend nötig.

### 2.2.3 Aerodynamische Linse als Partikeleinlass in das Vakuum

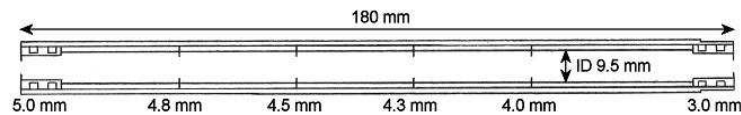


Abbildung 2.6: Aufbau der aerodynamischen nach dem Liu-Design (Daten: [38]).

Als aerodynamische Linse wurde eine Linse nach dem Design von Liu et al. [38] gewählt. Diese Linse ist gut charakterisiert, da sie bereits in verschiedensten Instrumenten verwendet und beschrieben wurde [33, 38, 51]. Gerade die kleinsten von ALABAMA detektierbaren Partikel (ab 150 - 200 nm Durchmesser) werden von der Linse zu 100 % transmittiert (vgl. Abschnitt 3.1.4). Da die kleinen Partikel einen großen Anteil der natürlich in der Atmosphäre vorkommenden Aerosolpartikel ausmacht [8], gleichzeitig die Detektionsrate mit kleinerem Durchmesser deutlich sinkt (vgl. Abschnitt 3.2.2.2), ist eine hohe Transmissionsrate in diesem Größenbereich essentiell. Alternativ stand die Linse nach dem Design von Schreiner [60] zur Diskussion, da diese Partikel bis zu einem Durchmesser von 3  $\mu\text{m}$  fokussiert. Als Vorbereitung für diese Arbeit wurden intensive Vergleichsmessungen mit den von Schreiner und Liu entwickelten Linsen durchgeführt. Die Messungen haben aber gezeigt, dass mit der Linse nach Schreiner die Transmissionsrate für die kleineren Partikel deutlich schlechter ist, als mit der Linse nach Liu [34]. Abbildung 2.6 zeigt den Aufbau der aerodynamischen Linse. Vor der Linse befindet sich bei Betrieb unter Normaldruck eine 100  $\mu\text{m}$  Lochblende, bei Betrieb unter variierenden Druckbedingungen eine aktive Druckregelung (vgl. Abschnitt 2.2.2) um den Fluss in das Instrument auf 79  $\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$  zu begrenzen. Unter Normalbedingungen beträgt der Druck unmittelbar vor der aerodynamischen Linse 3,8 hPa. Die Linse besteht aus 6 aufeinanderfolgenden Lochblenden mit abnehmenden Lochdurchmessern von 5 mm bis 3 mm.

Zwischen den Blenden befinden sich 29 mm lange Distanzstücke mit einem Innendurchmesser von 9.5 mm. Alle Komponenten sind in einem 180 mm langen Edelstahlrohr mit 10.3 mm Innendurchmesser untergebracht. Im aktuellen Aufbau ist die aerodynamische Linse vertikal verbaut, der Betrieb ist aber auch horizontal problemlos möglich, Gravitationseffekte spielen keine Rolle.

#### 2.2.4 Justagesystem

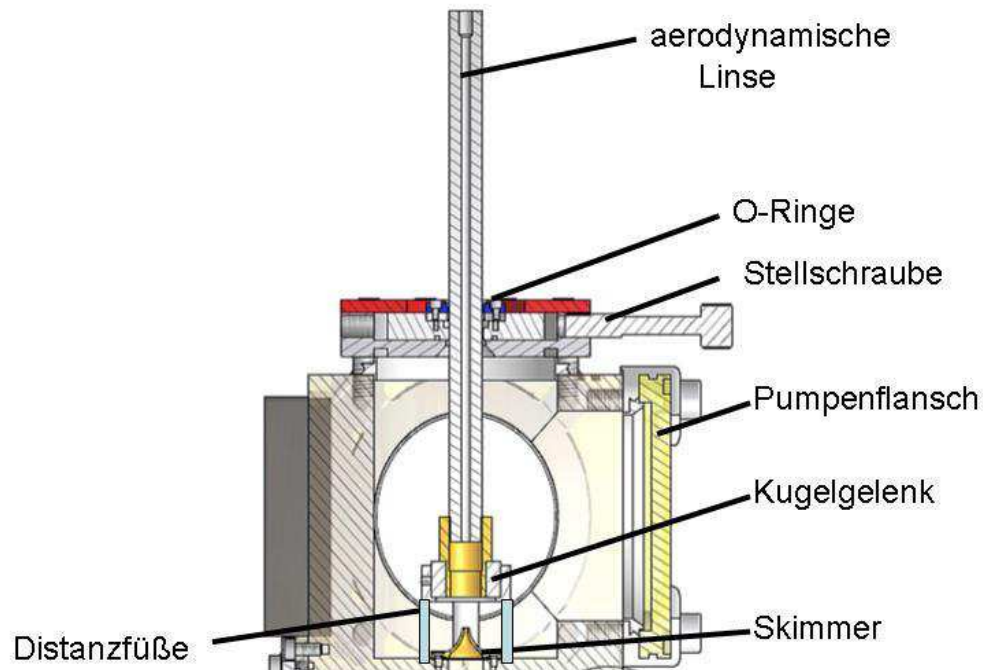


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Justagesystems.

Aufgrund von Fertigungstoleranzen ist es nicht möglich, alle Komponenten, die zur Partikeldetektion/ -ablation nötig sind, exakt zu montieren. Um dennoch den Partikelstrahl so durch das Instrument zu führen, dass er sich mit den drei Laserstrahlen kreuzt, ist es nötig, eine Möglichkeit der Linsenjustage zu haben. Ideal wäre eine Möglichkeit die aerodynamische Linse in der Ebene orthogonal zur Linse in zwei Dimensionen zu verschieben. Eine solche Justagemöglichkeit würde aber wegen eines sehr großen Skimmer-Durchmessers den Einsatz von unverhältnismäßig vielen Pumpen erfordern. Anstatt dessen wird die Linse so gelagert, dass sie kontrolliert gekippt und der Partikelstrahl somit variiert werden kann. Abbildung 2.7 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Justagesystems für die aerodynamische Linse. In der ersten Pumpstufe des Vakuumrezipienten ist die Linse in einem Kugelgelenk fix über dem Skimmer gelagert. Der Abstand der aerodynamischen Linse zum Skimmer kann über verschieden dimensionierte Distanzfüße variiert werden. Die genaue Distanz ist entscheidend für die Druckverhältnisse im gesamten Rezipienten und dem Massenspektrometer und wird daher in Abschnitt 3.1.2 noch genau



untersucht. Am oberen Ende ist die Linse mit einem O-Ring in eine Platte fest eingespannt. Die Platte liegt, wieder durch einen O-Ring abgedichtet, auf einer Grundplatte auf, die mit dem Rezipienten verschraubt ist. Mittels zweier Schrauben lässt sich die Scheibe zusammen mit der Linse frei in der Ebene orthogonal zur Linse verschieben, dadurch wird die Linse um das Kugelgelenk verkippt. Die Gewindesteigung der Schrauben beträgt 0.75 mm/Umdrehung. Bis zum Anschlag lässt sich die Linse so innerhalb eines Kegels mit maximalem Öffnungswinkel von etwa 3° verkippen. Aus den Abständen der Platte zum Ende der Linse, sowie dem Abstand zur Ionisationsregion ergibt sich durch diese Verkipfung laut Strahlensatz eine Verschiebung des Partikelstrahls in der Ionisationsregion von +/- 17 mm. Diese Möglichkeit der Verschiebung ist mehr als ausreichend, da der Abstand zwischen den Gittern in der Ionisationsregion lediglich 5 mm beträgt. Um eine noch genauere Justage zu ermöglichen, sollen die Gewindeschrauben in Zukunft durch Mikrometer-Stellschrauben ersetzt werden.

### 2.2.5 Pumpstufen

In der Abbildung 2.8 ist der Aufbau des Vakuumsystems dargestellt. In dem Gesamtsystem werden drei Druckbereiche unterschieden. Der Druck  $p_1$  vor der aerodynamischen Linse, der Druck  $p_2$  in der ersten Stufe des Vakuumrezipienten vor dem Skimmer, sowie der Druck  $p_3$  im Bereich hinter dem Skimmer und dem Massenspektrometer. Der Druck vor der Linse ist in Abschnitt 2.2.1 beschrieben. Mit der idealen Gasgleichung, wurde überschlägig die Auslegung der Pumpen berechnet. Im Bereich des Hochvakuums gilt die idealisierte Gasgleichung zwar nur eingeschränkt, jedoch wurde sie nur verwendet um überschlägige Abschätzungen zu treffen. Bei 1013 hPa Umgebungsdruck ( $p_0$ ) gelangt ein Volumenfluss von  $79 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$  durch die kritische Düse, dahinter herrscht der Druck  $p_1 = 3.8$  hPa (siehe Abschnitt 2.2.1). Der Druck  $p_1$  in der ersten Pumpstufe, also am Austritt der aerodynamischen Linse betrug im Vorgängerinstrument SPLAT [34] ca.  $2.22 \cdot 10^{-2}$  hPa. Dies entspricht einem Volumenfluss von  $60.01 \frac{\text{l}}{\text{s}}$  in die erste Pumpstufe. Aufgrund der Überschlagsrechnung wurde die erste Kammer mit zwei ATH 31+ Turbomolekularpumpen der Firma Alcatel bestückt. Die Pumpen haben jeweils einen Volumendurchsatz von  $30 \frac{\text{l}}{\text{s}}$ . Als Differenz bleiben  $0.01 \frac{\text{l}}{\text{s}}$ , welche in die zweite Pumpstufe gelangen.

Für die zweite Pumpstufe, welche aus dem Detektionsbereich, sowie dem Massenspektrometer besteht, wurden zwei HiPace 300 Turbomolekularpumpen der Firma Pfeiffer ausgewählt. Die Pumpen haben einen Volumendurchsatz von jeweils  $300 \frac{\text{l}}{\text{s}}$ . Der einströmende Fluss von  $0.01 \frac{\text{l}}{\text{s}}$  bei  $2.22 \cdot 10^{-2}$  hPa entspricht nach der idealen Gasgleichung einem Volumenfluss von  $600 \frac{\text{l}}{\text{s}}$  (Durchsatz beider Pumpen) bei  $3.7 \cdot 10^{-6}$  hPa. Nach dieser idealisierten Rechnung (Leckrate vernachlässigt, Raumtemperatur von 20°C angenommen, etc.) sollte sich mit der gewählten Pumpenkonfiguration ein Druck von etwa  $3.7 \cdot 10^{-6}$  hPa im Massenspektrometer einstellen. Für den Betrieb des Massenspektrometers ist ein zulässiger Maximaldruck von  $5 \cdot 10^{-6}$  hPa angegeben. Die gewählten Pumpen können also den sicheren Betrieb gewährleisten.

Da Turbomolekularpumpen in der Regel nicht direkt gegen Außendruck betrieben werden können, benötigen sie eine Vorpumpe. Als Vorpumpe für die beiden Alcatel ATH 31 Pumpen wurde daher zusätzlich eine Varian IDP-3 Scrollpumpe installiert. Die Pumpe

hat einen Durchsatz von  $60 \frac{l}{min}$ , ist ölfrei und hat ein Gewicht von nur 9.5 kg, was für die Flugzeugintegration entscheidend ist (Brandgefahr bei Öl und heißen Oberflächen, Gewichtsrestriktionen). Alle verwendeten Pumpen sind in Tabelle 2.3 gesondert aufgelistet. Wie in Abbildung 2.8 gezeigt, ist die Vorpumpe jeweils an die Auslass-("Exhaust")-Anschlüsse der Alcatel ATH 31 angeflanscht. Die Alcatel ATH 31+ haben einen zusätzlichen "Intermediate"-Anschluss, an dem ein Druck von etwa  $2.5 \cdot 10^{-3}$  hPa anliegt. Der "Intermediate"-Anschluss der einen Pumpe ist mit den Auslässen der beiden Pfeiffer Turbomolekularpumpen verbunden und dient somit als Vorpumpe für diese.

Wie sich in Abschnitt 3.1.3 zeigt, liegen die tatsächlichen Drücke im Bereich der theoretischen ermittelten. Dabei muss jedoch bedacht werden, dass die Leckrate, also der zusätzliche Volumenfluss in das Instrument durch Undichtigkeiten bei der Rechnung vernachlässigt wurde. Gleichzeitig wurde aber auch die Pumpleistung der Varian Vorpumpe nicht berücksichtigt, was die Vernachlässigung der Leckrate in etwa aufhebt.

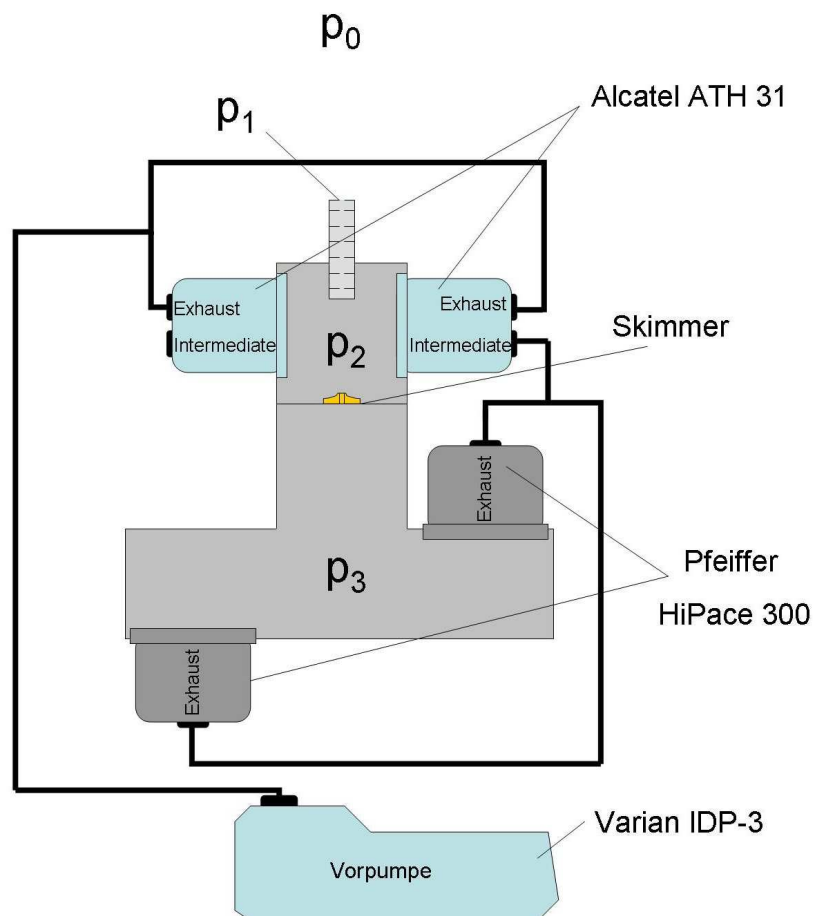


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau des Vakuumsystems mit Pumpenports.

Hersteller	Typ	Anzahl	Durchsatz pro Pumpe [ $\frac{L}{s}$ ]
Varian	IDP-3	1	1
Alcatel Hochvakuum Technik GmbH	ATH 31+	2	30
Pfeiffer Vacuum AG	HiPace 300	2	300

Tabelle 2.3: Übersicht der verwendeten Pumpen.

## 2.3 Rezipient zur Partikeldetektion

Abbildung 2.9 zeigt den detaillierten Aufbau des Vakuumrezipienten inklusive aller Anbauten und Komponenten im Querschnitt. Unterhalb davon schließt sich das Massenspektrometer an. Die aerodynamische Linse wird von einer justierbaren Halterung zentriert und ragt in die erste Vakuumstufe, welche von zwei Turbomolekularpumpen evakuiert wird. Die Füße, auf denen die Halterung der aerodynamischen Linse im Rezipienten gelagert ist, haben eine Länge von 25 mm (vgl. Abschnitt 3.1.2). Die zweite Vakuumstufe wird von einem konischen Skimmer (Bohrungsdurchmesser 900  $\mu m$ ) von der ersten abgetrennt. Im unteren Teil des Rezipienten sind alle Komponenten zur Detektion der Partikel, das heißt Halterungen für die Laserfaser, elliptische Spiegel und Strahlfallen, untergebracht. Die Komponenten sind dabei so angeordnet, dass die beiden Detektionslaser orthogonal zueinander verlaufen. Auf diese Weise bilden die beiden Laser idealerweise in der Ebene orthogonal zum Partikelstrahl einen Schnittpunkt, welcher genau auf der Mittelachse des Rezipienten liegt. Justiert man den Partikelstrahl nun so, dass er beide Detektionslaserstrahlen kreuzt, kann davon ausgegangen werden, dass er auf der Mittelachse des Rezipienten verläuft und damit auch die auf dieser Achse befindliche Ionisationsregion des Massenspektrometers trifft. Die genauen Maße des Rezipienten sind in der Zeichnung in Anhang I zu entnehmen. Von besonderem Interesse ist dabei der Abstand der beiden Detektionslaser, welcher 70 mm beträgt, sowie der Abstand zwischen dem zweiten Detektionslaser und dem Zentrum der Ionisationsregion, welcher 115.3 mm beträgt. Der Rezipient ist mit 8 Schrauben (Durchmesser M8) mit dem Massenspektrometer fest verschraubt, die Dichtung erfolgt über einen O-Ring, die zugehörige Nut ist in Abbildung 2.9 zu erkennen.

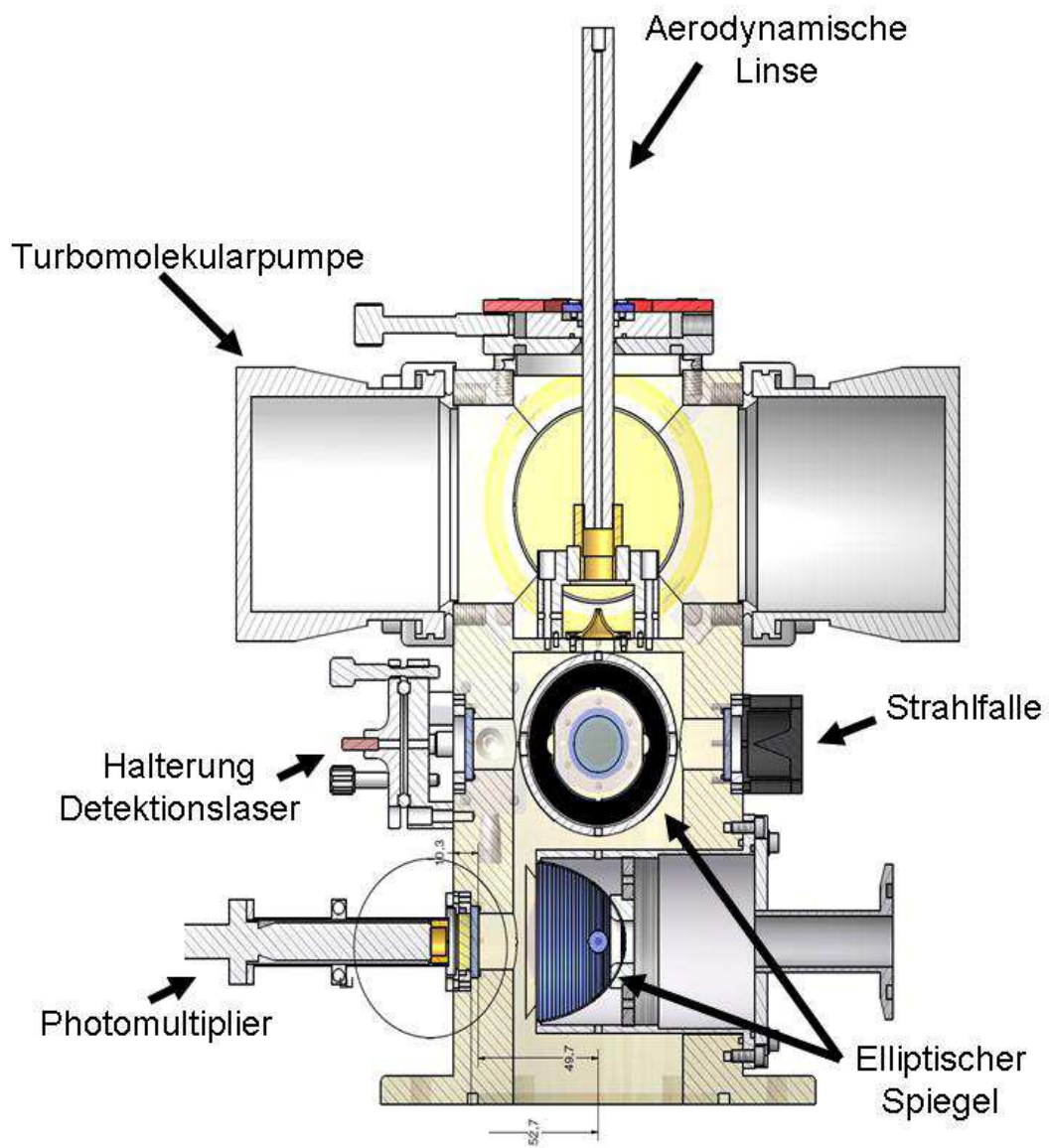


Abbildung 2.9: Querschnitt des Vakuumrezipienten inklusive Komponenten.

## 2.4 Partikeldetektion

Nach dem Überführen der Partikel in das Vakuum durch die aerodynamische Linse durchfliegen die Partikel die erste Druckstufe und gelangen durch den Skimmer in die zweite Druckstufe des Vakuumrezipienten. Zuerst wird der aerodynamische Durchmesser der Partikel mittels Flugzeitbestimmung ermittelt (siehe auch [24]). Dazu muss jedes individuelle Partikel an zwei verschiedenen Punkten mit bekanntem Abstand zueinander detektiert und die zeitliche Differenz zwischen diesen beiden Punkten ermittelt werden. Um dies zu realisieren, werden zwei orthogonal zueinander angeordnete Dauerstrichlaser durch den Vakuumrezipienten geführt. Passiert ein Partikel den Laserstrahl, so streut es das Licht (vgl. Abschnitt 1.2.2.2). Laser- und Partikelstrahl werden durch zwei elliptische Spiegel geführt, welche das Licht jeweils durch eine Mikroblende auf einen Photomultiplier (PMT) fokussieren. Der PMT wandelt das detektierte Licht mit Hilfe einer Photokathode in ein elektrisches Signal um und verstärkt dieses mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (Kaskadeneffekt). Das verstärkte Signal wird anschließend an die Auswerteelektronik des V25-Controllers übermittelt. Sind die beiden von einem Partikel erzeugten Signale vom Hintergrundsignal zu unterscheiden, berechnet der Controller die zeitliche Differenz zwischen den Zeitpunkten, an denen das Partikel die Laser durchquert hat. Das Hintergrundsignal entsteht überwiegend durch unerwünschtes Streulicht innerhalb des Vakuumrezipienten. Mit dem bekannten Abstand zwischen den Lasern kann durch Kalibration mit Referenzpartikeln bekannten Durchmessers der aerodynamische Durchmesser des Partikels bestimmt werden, da die Partikelgeschwindigkeit direkt vom aerodynamischen Durchmesser abhängt (vgl. Abschnitt 1.2.2.1). Diese Methode wird bereits in vielen anderen Instrumenten mit hoher Präzision angewandt [34, 49].

Neben der Bestimmung des Durchmessers wird die Information über die Partikelgeschwindigkeit auch genutzt, um die Ankunftszeit des Partikels in der Ionisationsregion zu berechnen, so dass der Ablationslaser zum richtigen Zeitpunkt ausgelöst werden kann. Im folgenden Abschnitt soll der technische Aufbau des Laser- und Detektionssystems detailliert beschrieben werden.

### 2.4.1 Lasersystem für Streulichtmessungen

Für die Detektion wird ein Nd:YVO<sub>4</sub> (Neodym Yttrium-Vanadat) Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet (Coherent, Compass 315M-150). Der Laser hat eine Leistung von 150 mW und wird mit einem am Laser montierten Einkoppler (OZ-Optics, HPUC-23-AF-523-S-2.7AS-LH) mit einer Effizienz von etwa 70 % in eine Single-Mode Glasfaser eingekoppelt. Der Einkoppler ist bündig am Vakuumrezipienten montiert, so dass kein Laserlicht in die Umwelt austreten kann. Mit einem Strahlteiler (OZ-Optics, Fused-12-532-3.5/125-50/50-3AF1A1A-3-0.5) wird der Strahl auf zwei einzelne Fasern aufgeteilt, so dass am Ende jeder Faser eine Ausgangsleistung von etwa 52 mW anliegt. Die Laserfasern werden mit Hilfe von Justiertischen (Eigenbau, Abbildung 2.10) orthogonal zueinander in einem Abstand von 70 mm am Vakuumrezipient montiert und durch antireflex-Quarzglas Fenster (Topag Lasertechnik, Fused Silica-Fenster) durch den Rezipient geleitet. Der Abstand ergibt sich aus dem Durchmesser der elliptischen Spiegel,

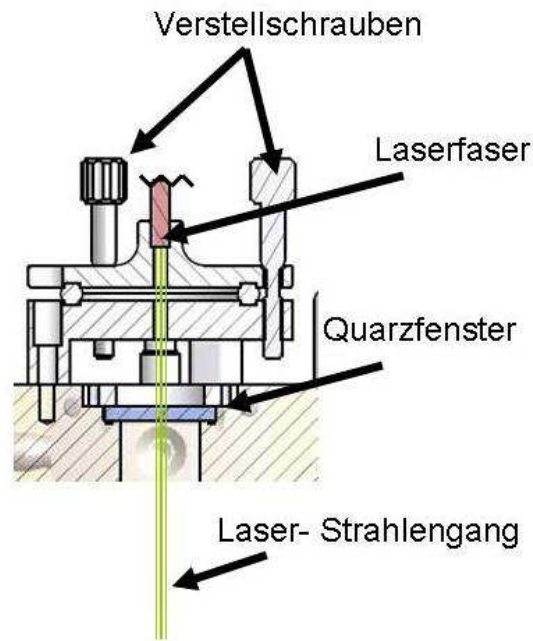


Abbildung 2.10: Montagetisch mit Laserfaser (rot) und Stellschrauben am Vakuumrezipient.

welche übereinander im Vakuumrezipienten montiert sind. Für Laserlicht der Wellenlänge 532 nm haben die Fenster eine Transmissionseffizienz von 98 %. Abbildung 2.10 verdeutlicht den Aufbau. Am Ende der beiden Laserfasern ist jeweils eine GRIN-Linse (Gradienten-Index-Linse) mit einer Brennweite von 85 mm angebracht. Die Brennweite ergibt sich aus der halben Breite des Vakuumrezipienten plus einem Aufschlag für die Montagetische, so dass der Brennpunkt der Linse genau auf der Symmetrieachse des Rezipienten liegt, welche gleichzeitig auch die Achse des Partikelstrahls darstellt. Durch die GRIN-Linse wird der Laserstrahl auf einen Durchmesser von etwa  $190 \mu\text{m}$  ( $\frac{1}{e^2}$ ) im Brennpunkt fokussiert.

Die Justiertische verfügen über drei Stellschrauben, mit denen die Strahlachsen verkippt werden können. Somit ist es möglich Fertigungsungenauigkeiten und Abweichungen des Partikelstrahls von der Symmetrieachse auszugleichen, indem man den Fokuspunkt der Detektionslaser durch Verkippen auf die Achse des Partikelstrahls einstellt. In der Zukunft sollen die Verstellische durch dreidimensional einstellbare Mikrometertische ersetzt werden. Mit diesem Aufbau können die Laser deutlich einfacher und genauer eingestellt werden.

## 2.4.2 Detektionssystem

Durchfliegen die Partikel die Foki der Detektionslaserstrahlen, streuen sie das Laserlicht in einem weiten Raumwinkel. Dieser Streuprozess ist in Abschnitt 1.2.2.2 ausführlich beschrieben. In den Rezipienten sind zwei elliptische Spiegel (Optiforms Inc., Maßanfertigung, Teilenummer: E64NV-010213000) orthogonal zueinander eingepasst.

Abbildung 2.11 zeigt den Strahlengang im Detektionssystem im Querschnitt inklusive der Brennpunkte der elliptischen Spiegel. Alle Dimensionen sind in Tabelle 2.4 aufgeführt. Der Abstand der Brennpunkte F1 und F2 der im ALABAMA verbauten Spiegel beträgt 63.5 mm. Die Spiegel haben jeweils 4 Bohrungen, welche in Kreuzform auf Höhe des Brennpunktes F1 eingebracht sind. Die Löcher liegen jeweils auf der Achse des Partikel- bzw. des Detektionslaserstrahls. Der Partikelstrahl verläuft vertikal durch den Spiegel, der Laserstrahl horizontal. Das Loch, welches dem Detektionslaser zugewandt ist, ist zusätzlich mit einer Messinghülse mit einer 1 mm Bohrung bestückt, welche Streulicht im Spiegel verringert. Die Hülsen sind aktuell nicht schwarz eloxiert, da es in der Vergangenheit Probleme mit abdampfendem Eloxat gab, welches sich auf den Partikeln abgelagert hat. Mittlerweile gibt es aber stabilere Eloxate, so dass in der Zukunft geschwärzte Hülsen eingesetzt werden können.

Trifft ein Partikel den Laserstrahl im Brennpunkt F1, wird das unter einem Winkel von  $3^\circ$  -  $177^\circ$  in Bezug auf die Achse des Laserstrahls und  $-R^\circ$  bzw.  $+F^\circ$  in Bezug auf die Achse des Partikelstrahls gestreute Licht von dem Spiegel auf den Brennpunkt F2 reflektiert, welcher außerhalb des Rezipienten liegt. Auf diese Weise kann etwa 50% des gestreuten Lichtes zur Detektion ausgenutzt werden (vgl. Abschnitt 1.2).

Das reflektierte Streulicht soll jeweils von einem PMT (Hamamatsu, R1463) detektiert werden. Um Hintergrundstrahlung auf die aktive Fläche des Multipliers zu minimieren, wird ein Raumfilter mit 100  $\mu\text{m}$  Öffnungsdurchmesser im Brennpunkt F2 positioniert. Der Abstand des PMTs zum Raumfilter wurde so gewählt, dass die aktive Fläche ( $\varnothing$  10 mm) maximal ausgenutzt wird. Der entsprechende Abstand von 6.9 mm lässt sich aus den Dimensionen der Spiegel und den entsprechenden Winkeln berechnen (siehe 2.11). Die PMTs detektieren das Streulichtsignal mit einer Photokathode und wandeln damit die Photonen in ein elektrisches Signal um. Ein nachgeschalteter Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt das Signal in einem Kaskadeneffekt. Die PMTs werden über die Hochspannungsversorgung des V25-Controllers mit 1150 VDC versorgt. Da das elektrische Signal, erzeugt durch das Streulicht eines detektierten Partikels, nur wenige Millivolt beträgt, ist dem PMT ein in der hauseigenen Elektronikwerkstatt gebauter Verstärker nachgeschaltet, der das Signal um den Faktor 10 verstärkt. Das verstärkte Signal kann vom V25-Controller prozessiert werden. Die Signalverarbeitung im Controller ist in Abschnitt 2.7.2 ausführlich erläutert.

Die PMTs sind jeweils auf einem Miniaturkreuztisch (Owis, MKT 40C xyz) montiert, so dass sie mit einer Genauigkeit von 1  $\mu\text{m}$  in allen drei Raumrichtungen eingestellt werden können. Der Raumfilter, welcher starr vor dem PMT montiert ist, kann somit exakt auf den Fokuspunkt des elliptischen Spiegels einjustiert werden. Fertigungsungenauigkeiten und Ungenauigkeiten in der Laser- und Partikelstrahlführung können damit ausgeglichen und das detektierte Signal maximiert werden.

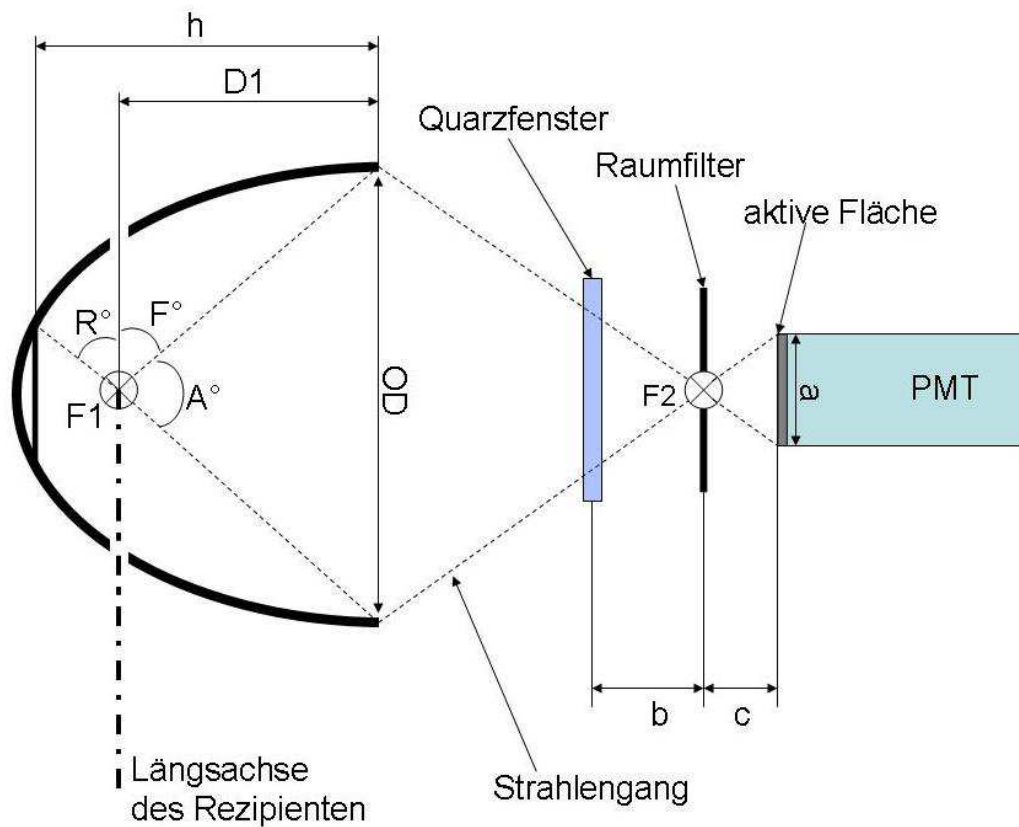


Abbildung 2.11: Strahlengang des Detektionssystems.

h [mm]	$R^\circ$ [°]	$A^\circ$ [°]	$F^\circ$ [°]	D1 [mm]	OD [mm]	F1 - F2 [mm]	a [mm]	b [mm]	c [mm]
34.52	56.82	96.79	41.6	24.82	57.15	63.5	10	13.8	6.9

Tabelle 2.4: Dimensionen des Detektionssystems





Abbildung 2.12: Montage des Laserkopfes.

## 2.5 Ablation

### 2.5.1 Laser

Für die Ablation wird ein Nd:YAG-Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) der Firma Quantel USA (vorher Big Sky Laser), Typ Brilliant Ultra mit Frequenzvervierfacher ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ) und „High Energy“ Option benutzt. Der Laser besteht aus dem Laserkopf und einem zusätzlichen Netzteil, Typ ICE 450.

Der Laserkopf zeichnet sich durch die kompakten Abmaße aus und ist außerdem vibrationsgetestet, so dass er für den flugzeuggetragenen Einsatz geeignet ist. Das Netzteil, welches auch die Temperaturregelung per Wasserkreislauf für den Laserkopf beinhaltet, kann horizontal montiert werden und passt so in einen Standard 19"-Einschub. Der Laserkopf wiegt 1.13 kg, das Netzteil hat unbefüllt ein Gewicht von 13.2 kg. Der Laserkopf ist fest mit einer 5 mm starken Aluminiumplatte verschraubt, ein Fangbügel dient als zusätzliche Abreißsicherung (Abbildung 2.12). Die Platte ist mit dem Massenspektrometer verschraubt (links unten im Bild), oben ist sie durch einen Bügel und eine Gewindestange

Wellenlänge [nm]	266
Energie pro Puls [mJ]	8.2
Pulsdauer (FWHM) [ns]	5.2
Nahfeld Strahldurchmesser [mm]	2.4
Strahldivergenz bei 86.5 % [mrad]	3.6

Tabelle 2.5: Leistungsdaten des Ablationslasers.

gegen den Vakuumrezipienten stabilisiert (links im Bild) um Schwingungen des Laserkopfes und damit des Laserstrahls relativ zum Massenspektrometer zu vermeiden. Die relevanten Leistungsdaten des Lasers sind in Tabelle 2.5 aufgeführt. Um einen Laserpuls zu erzeugen, müssen zunächst die Blitzlampen ausgelöst werden und für maximale Energie des Pulses muss 150  $\mu\text{s}$  danach die Güteschaltung (Q-Switch) geschaltet werden. Da alle Auslösesignale von einer Triggerkarte im V25-Controller generiert werden (Abschnitt 2.7.2) und das exakte Timing essentiell für die erfolgreiche Ablation der Partikel ist, müssen alle Zeitschritte und Verzögerungen genau bekannt sein. Die Verzögerung zwischen dem Auslösesignal der Blitzlampen („Flashlamp in“) und dem tatsächlichen Zünden der Lampen („Flashlamp out“ – Signal) wurde experimentell zu 500  $\mu\text{s}$  bestimmt, allerdings variiert diese Verzögerung um etwa 1  $\mu\text{s}$ . Ein unkontrolliertes Schwanken der Auslösung des Lasers um eine Mikrosekunde ist für den Versuch nicht annehmbar, da die Trefferquote drastisch sinken würde. Die Option, die Güteschaltung intern im Lasernetzteil 150  $\mu\text{s}$  nach dem „Flashlamp out“ – Signal zu schalten, kann also nicht wahrgenommen werden. Stattdessen muss auch das „Q-Switch in“ Auslösesignal für die Güteschaltung vom V25-Controller generiert werden. Die zeitliche Variation von einer Mikrosekunde wirkt sich dann nur noch auf die Zeitdifferenz zwischen tatsächlichem Zünden der Blitzlampen und Auslösen der Güteschaltung aus, nicht mehr auf den genauen Zeitpunkt der Auslösung der Güteschaltung. Messungen haben ergeben, dass eine Variation der Zeitdifferenz zwischen Blitzlampe und Güteschaltung im Mikrosekundenbereich die Energie des Lasers nicht nennenswert beeinträchtigt. Weiterhin wurde die interne Verzögerung zwischen Auslösesignal für die Güteschaltung („Q-Switch in“) und dem tatsächlichen Auslösen der Güteschaltung gemessen („Q-Switch out“). Die Verzögerung beträgt 100 ns und ist konstant.

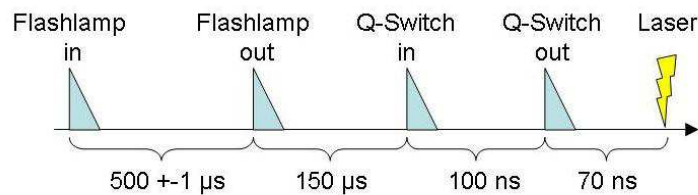


Abbildung 2.13: Zeitliche Abfolge der Triggersignale für den Ablationslaser.

Die Verzögerung zwischen Schaltung der Güteschaltung und dem tatsächlichen Laserpuls wurde mit Hilfe einer Photodiode zu 70 ns gemessen und ist ebenfalls konstant. Die konstanten Verzögerungen können problemlos in das Timing eingerechnet werden. Aufgrund der konstanten Auslöseverzögerungen zwischen dem Signal für die Güteschaltung und dem tatsächlichen Laserpuls kann das „Q-Switch out“-Signal zum Auslösen der Datenaufnahme für das Massenspektrum verwendet werden. Die zeitlichen Zusammenhänge sind in Abbildung 2.13 zusammengefasst. Der V25-Controller erzeugt das „Flashlamp in“, sowie das „Q-Switch in“ – Signal. Das genaue Timing ist in Abschnitt 2.7.2 erläutert.

## 2.5.2 Optik

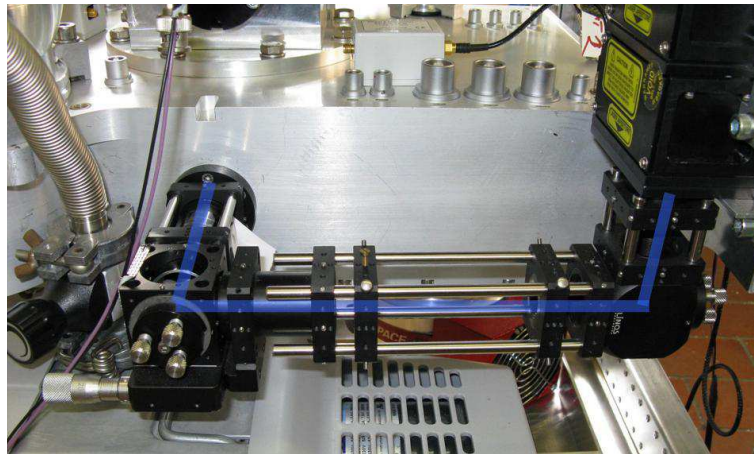


Abbildung 2.14: Montage der Optik für den Ablationslaser mit Strahlengang (blau).

Um den Ablationslaser in die Ionisationsregion des Massenspektrometers zu fokussieren, ist zwischen dem Austritt des Laserkopfes und dem Massenspektrometer ein Optiksistem angebracht. Das Optiksistem ist mit Komponenten der Serien „Tubussystem C“ und „Mikrobank“ der Firma Linos Photonics gefasst und montiert. Da der Laserpuls am Ausgang des Laserkopfes die maximal zulässige Bestrahlung (MZB) für das menschliche Auge gemäß BGI 832 Richtlinie [2] überschreitet, ist der gesamte Strahlengang zusätzlich mit Aluminiumplatten abgeschirmt, so dass keine Laserstrahlung in die Umgebung abgestrahlt oder reflektiert wird. Abbildung 2.14 zeigt den Aufbau und die Montage zwischen Laserkopf und Massenspektrometer im offenen Zustand, also ohne die Sicherheitsabdeckungen. Der Strahlengang ist im Bild in blau angedeutet. In Abbildung 2.15 sind die Optik und der Strahlengang inklusive aller relevanten Abstände schematisch dargestellt. Der Laserpuls verlässt mit einem Durchmesser von 2.4 mm und einer Divergenz von 3.6 mrad den Laserkopf. Nach einer ersten Umlenkung an einem beweglich gelagerten Spiegel (Quarz mit Oxidspiegelschicht, 99.5 % Reflexionsgrad bei  $\lambda = 266$  nm, Linos Photonics) wird der Strahl von einer Plankonkav-Linse (Quarz, Brennweite 16 mm, Linos Photonics) aufgeweitet. In einem Abstand von 82.3 mm in Strahlausbreitungsrichtung wird der Laserstrahl mit Hilfe einer Plankonvex-Linse (Quarz, Brennweite 100 mm, Linos

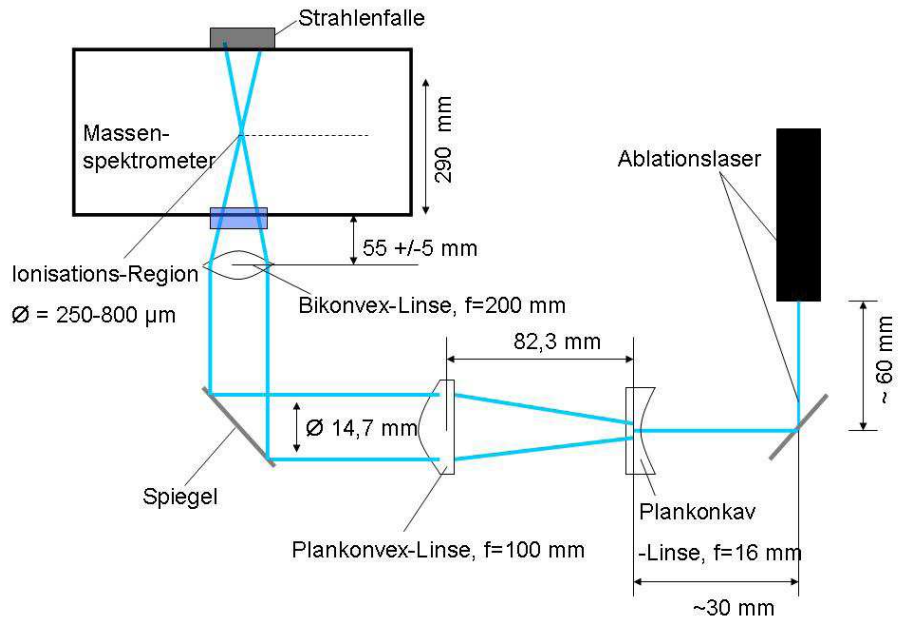


Abbildung 2.15: Strahlengang schematisch.

Photonics) gleichgerichtet. An dieser Stelle hat der Strahl einen Durchmesser von etwa 14.7 mm. Nach einer weiteren Umlenkung an einem beweglichen Spiegel wird der Strahl von einer Bikonvex-Linse (Quarz, Brennweite 200 mm, Linos Photonics) fokussiert. Die Brennweite und der Abstand der letzten Linse vom Rezipienten sind so gewählt, dass der Fokus genau in der Ionisationsregion des Massenspektrometers liegt. Die Halterung der letzten Linse kann um +/- 5 mm variiert werden, so dass der Fokusbereich in der Ionisationsregion verändert werden kann. Die Größe des Fokusbereichs ist entscheidend für die Ablationseffizienz (vgl. Abschnitt 3.3.2).

## 2.6 Flugzeit-Massenspektrometer

### 2.6.1 Aufbau und Spannungsdiagramm

Das Massenspektrometer wurde nach vorheriger Planung von der Firma TOFWERK AG (Thun, Schweiz) extern gefertigt. Dazu gehörte die vorherige Simulation der Charakteristika des Massenspektrometers (Ionenflugbahn, Ionentransmission, Massenauflösung), sowie die anschließende Fertigung des Instruments. Die Vorgabe war, ein möglichst kleines und leichtes bipolares Massenspektrometer zu erhalten, welches in einem Standard 19"-Einschub montiert werden kann. Der Massenbereich sollte möglichst hoch sein (bis etwa  $\frac{m}{z} = 2000$ ), um auch größere Moleküle, wie sie zum Beispiel bei Partikeln biologischen Ursprungs vorkommen können, detektieren zu können. Wie in Abbildung 2.16 zu erkennen, ist das Massenspektrometer, bis auf eine Ausweitung für eine Turbopumpe, rechteckig. Die Abmaße betragen 490 x 352 x 110 mm. Das Gesamtgewicht beträgt 23.2 kg. Die Ionisationsregion, in der die Ionen per Laserablation erzeugt werden, befindet sich mittig im Instrument. Die positiven wie auch negativen Ionen werden zunächst durch jeweils zwei Extraktionsstufen (Ex1, Ex2) zu je einer Seite aus der Ionisationsregion heraus beschleunigt.

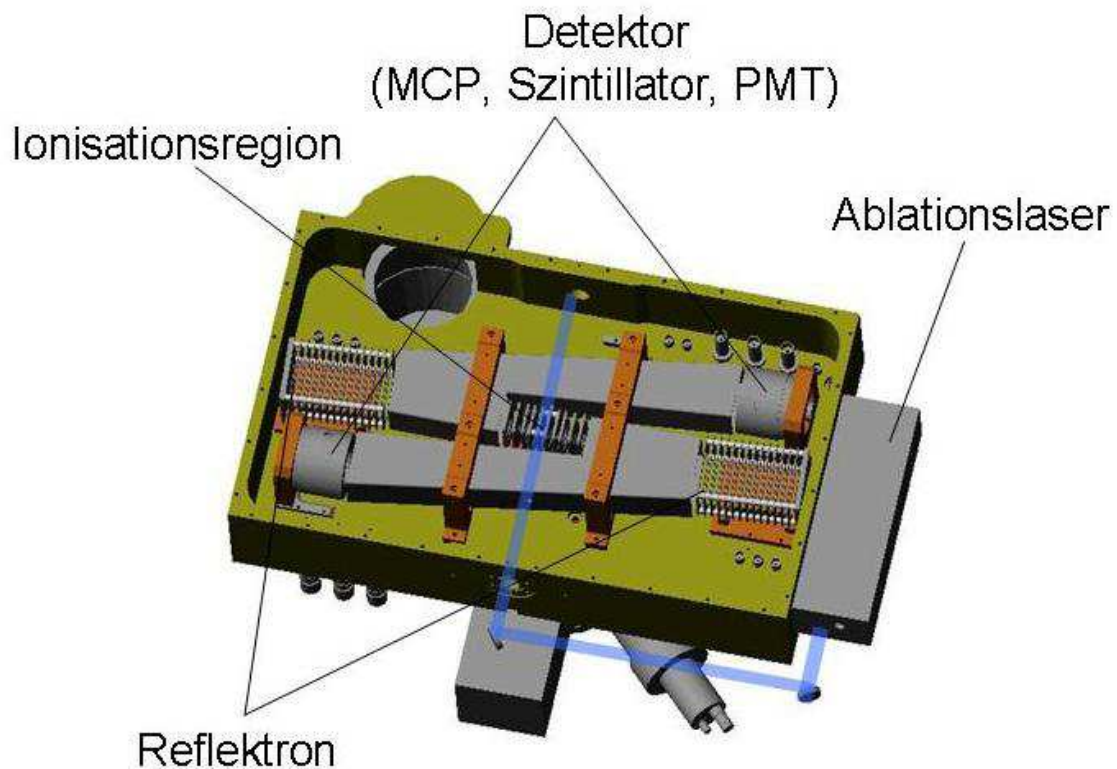


Abbildung 2.16: CAD-Zeichnung des Massenspektrometers (geöffnet).

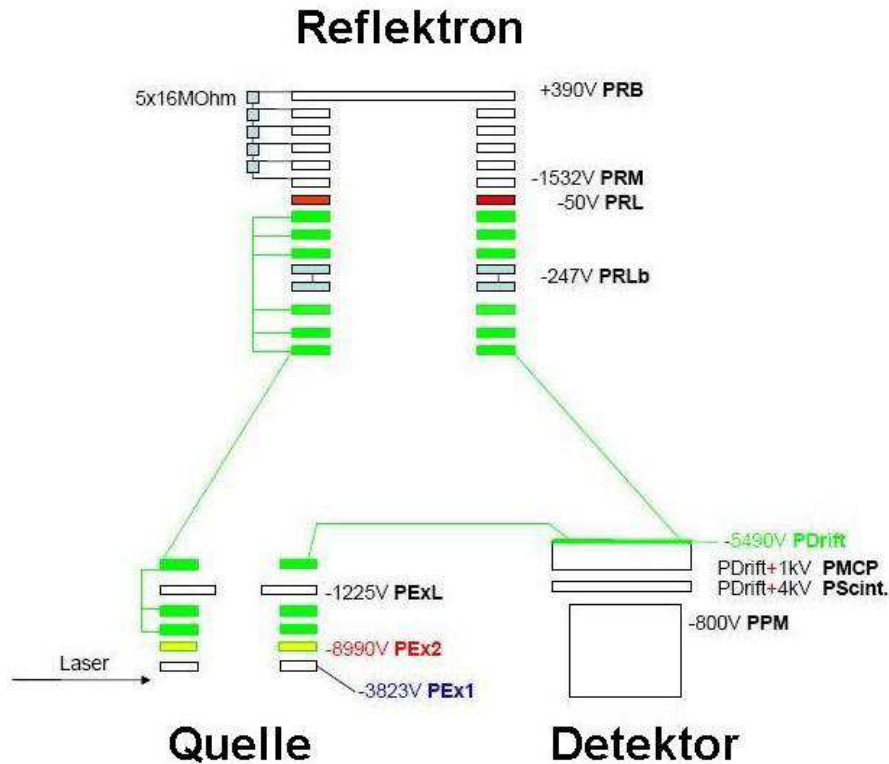


Abbildung 2.17: Spannungsdiagramm für positive Ionen.

In Abbildung 2.17 sind stellvertretend für die Flugbahn der positiven Ionen alle Spannungen im Massenspektrometer dargestellt. Die Bezeichnung der Spannungen entspricht der Bezeichnung in der Steuerungssoftware. Die absoluten Werte stellen die maximal zulässige Spannung an der jeweiligen Stelle dar. Die erste Extraktionsspannung kann optional gepulst werden. Der gepulste Betrieb ist noch nicht installiert, sämtliche Extraktionsspannungen liegen also zeitlich konstant an. Nachdem die Ionen in einem Reflektron umgelenkt worden sind (RLb, RL, RM, RB), treffen sie auf eine Multikanal-Platte und lösen dort eine Elektronenlawine aus. Das Elektronensignal wird in einem Szintillator in ein Photonensignal umgewandelt und schließlich mit einem Photomultiplier detektiert.

Für die Simulation der Spezifikationen des bipolaren Massenspektrometers wurde davon ausgegangen, dass die Ionen in einem Radius von 150  $\mu\text{m}$  um die genaue Mitte der Ionisationsregion erzeugt werden. Dieser Radius entspricht in etwa dem Durchmesser des Laserfokus, wie er für die Ablation einjustiert ist. Die so simulierte theoretische Massenauflösung beträgt  $\frac{m}{\Delta m} = 700$  bei einem Massenbereich  $> 5000$ . Die IONENTRANSMISSION beträgt rechnerisch 100 % bis zur Masse 2000. In der Praxis verläuft der Partikelstrahl jedoch nicht immer exakt mittig durch die Ionisationsregion. Die nicht-mittige Position der Ionenquelle senkt die Massenauflösung deutlich. Die in der Praxis tatsächlich erzielten Massenaufösungen sind in Abschnitt 3.4.3 ermittelt.

## 2.7 Elektronik

### 2.7.1 V25-Controller

Der V25-Controller übernimmt praktisch die gesamte Prozesssteuerung des ALABAMA. Die Datenaufnahme findet absichtlich getrennt davon auf einem separaten PC statt. Bei dem V25 handelt sich um ein Embedded Controller System der Firma MME Müller Mikroelektronik, Berlin. Neben einem zentralen 8 MHz-Mikrocontroller kann der V25 mit verschiedenen Einsteckkarten bestückt werden. Die Steckkarten werden überwiegend von der hauseigenen Elektronikwerkstatt des Max-Planck-Institutes für Chemie entwickelt und werden über eine Backplane vom Mikrocontroller angesprochen. Die Software zur Kontrolle der Einsteckkarten kann über einen Pascal-Code programmiert werden und wird nach dem Kompilieren vom Mikrocontroller ausgeführt. Die gesamte Software inklusive dem Compiler wurde von der Elektronikwerkstatt des MPI selbst programmiert. Tabelle 2.6 führt alle Einsteckkarten des V25 auf. Die Pfeiffer HiPace 300 Turbomolekularpumpen werden seriell über eine RS485 Schnittstelle gesteuert. Dazu gibt es eine Einsteckkarte mit Anschlüssen für beide Pumpen. Über das entsprechende Protokoll wird die Pumpe gesteuert (an/aus) und die Drehzahl sowie die aktuelle Stromaufnahme ausgelesen. Eine automatische Abschaltung der Pumpen bei zu hoher Stromaufnahme ist momentan noch nicht programmiert, soll aber in Zukunft erfolgen.

Die Alcatel ATH31+ Turbomolekularpumpen werden jeweils von einem eigenen im V25 integrierten Miniboard Controller (Alcatel, ACT201) gesteuert, welche auch per RS485 Schnittstelle mit dem V25 kommunizieren. Neben der Steuerung der Pumpen werden ebenfalls die Drehzahl, die aktuelle Stromaufnahme, die Betriebsstundenzahl und eventuelle Fehlercodes ausgelesen.

Anzahl	Name	Funktion
1	Pumpensteuerung Pfeiffer	Steuerung und Überwachung der Pfeiffer Turbomolekularpumpen
2	Pumpencontroller Alcatel (Alcatel ACT201 Controller)	Steuerung und Überwachung der Alcatel Turbomolekularpumpen
1	Druck und HV Not-Aus	Auslesen des Drucks im Massenspektrometer zum Abschalten der Hochspannungen bei Druckverlust
1	Triggerkarte	Ermitteln der Partikelflugzeit aus den PMT-Signalen und Auslösen des Ablationslasers
6	Hochspannungskarte	Erzeugen von jeweils vier Hochspannungen für die PMT's und das Massenspektrometer
1	DC-Karte	12 VDC-Versorgung für die Vorverstärker des Massenspektrometers

Tabelle 2.6: Einsteckkarten im V25-Controller.

Eine weitere Karte liest analog den Druck im Massenspektrometer aus. Ein Druckmesskopf (Leybold Vakuum, Ionivac IR090) misst den Druck und gibt eine Spannung zwischen 0.444 und 10V aus, welche von der Karte ausgelesen wird und anhand einer vom Hersteller angegebenen Umrechnungsfunktion intern in den entsprechenden Druck umgerechnet wird. Der Bediener kann am Display des V25 einen Schwellwert vorgeben. Überschreitet der gemessene Druck den Schwellwert, werden alle Hochspannungen im Massenspektrometer automatisch abgeschaltet. Auf diese Weise wird vermieden, dass es im Falle eines Lecks zu elektrischen Überschlägen im Massenspektrometer kommt. Der Schwellwert, bis zu dem das Massenspektrometer laut Hersteller betrieben werden darf, beträgt  $5 \cdot 10^{-6}$  hPa. In der Zukunft soll mit der gleichen Karte der Druck eines zweiten Druckmesskopfes (MKS, 722A11MBA2FA) ausgelesen werden, welcher kontinuierlich den Druck vor der aerodynamischen Linse misst. Der Messbereich des Druckmesskopfes beträgt 0-10 hPa und wird als Spannung zwischen 0 und 10 V (lineare Umrechnung) ausgegeben. Der gemessene Druck wird mit einem vom Benutzer vorgegebenen Sollwert verglichen. Stimmt der Druck nicht mit dem Sollwert überein, steuert die Karte mit Hilfe einer Steuerspannung ein elektrisch geregeltes Durchflussventil, welches Teil der Druckregelung am Einlasssystem ist und dadurch den Druck vor der Linse konstant hält (siehe Abschnitt 2.2.2).

Die Triggerkarte erhält als Eingangssignal die verstärkten Signale der Photomultiplier, also der Partikelstreulichtsignale. Aus diesen Signalen wird die Partikelflugzeit berechnet und entsprechend zeitlich abgestimmte Pulse ausgegeben, welche die Blitzlampen und die Güteschaltung des Ablationslasers auslösen. Die genaue Funktion und das Timing der Triggerkarte sind in Abschnitt 2.7.2 ausführlich beschrieben.

Die mit dem Massenspektrometer mitgelieferte Hochspannungsversorgung war für den mobilen Einsatz des ALABAMA zu groß und insbesondere für den Flugzeugeinsatz zu schwer ( $\sim 17$  kg). Die Elektronikwerkstatt des MPI hat daher Einsteckkarten für den V25 entwickelt, welche jeweils 4 Hochspannungen bis zu 4 kV über HV-BNC Stecker ausgeben. Sechs dieser Karten liefern 24 frei vom Benutzer einstellbare Spannungen ( $> 300$  V), von denen zwei auf die Versorgung der Photomultiplier entfallen und je 11 auf die positive beziehungsweise negative Seite des Massenspektrometers (Beschleunigungsspannungen, Driftspannungen, MCP, Szintillator, PMT).

Eine DC-Karte liefert eine 12 VDC Versorgungsspannung für die Vorverstärker des Ausgangssignals des Massenspektrometers. Die Spannung ist fest eingestellt und kann nicht vom Benutzer variiert werden. Die Karte bietet noch Kapazität für weitere Versorgungsspannungen für eventuelle weitere Komponenten.

Tabelle 2.7 zeigt die benötigten und erreichten Zeitauflösungen für die verschiedenen vom V25-Controller geregelten Prozesse. Die benötigten Zeitauflösungen können zum Teil nur abgeschätzt werden. Die Drucksensoren messen sowohl den Linsendruck, als auch den Druck im Massenspektrometer. Die Werte werden benutzt um den Druck vor der Linse einzuregulieren, sowie die Hochspannungen im Massenspektrometer im Falle eines Verlustes des Vakuums abzuschalten. Da unter der Annahme keiner schweren äußerlichen Gewaltanwendung nicht mit einem plötzlichen Verlust des Vakuums zu rechnen ist, ist eine Zeitauflösung von etwa einer Sekunde ausreichend um die Hochspannungen rechtzeitig abzuschalten. Die Ansprechzeit der Drucksensoren sind vom Hersteller nicht angegeben,



Prozess	nötige Zeitauflösung	erreichte Zeitauflösung
<b>Druckregelung</b>		
Ansprechzeit Drucksensor	$\sim 1$ s	k.A.
Ansprechzeit Stellventile	$> 5$ s	$< 30$ ms (Ansprechzeit laut Hersteller)
<b>Detektion</b>		
Erfassung des Streulichts	$\sim 190$ ns	$\sim 50$ ns
Triggersignale senden	$170$ $\mu$ s	$\sim 50$ ns

Tabelle 2.7: Zeitauflösung der verschiedenen Prozesse.

liegen aber aus Erfahrung deutlich unter einer Sekunde. Für die Stellventile mit denen der Linsendruck eingeregelt wird (vgl. Abschnitt 2.2.1) wird eine nötige Ansprechzeit von über 5 Sekunden angenommen, da sich der Umgebungsdruck im Flugbetrieb nicht schlagartig ändern wird, sondern an die Steig- und Sinkgeschwindigkeit des Flugzeuges gekoppelt ist. Die vom Hersteller angegebene Ansprechzeit der Stellventile von  $< 30$  ms ist daher mehr als ausreichend.

Die erreichte Zeitauflösung für die von der Triggerkarte gesteuerten Prozesse ergibt sich aus der Taktfrequenz des verwendeten Prozessors (20 MHz) zu 50 ns. Da die schnellsten Partikel etwa eine Geschwindigkeit von  $100 \frac{m}{s}$  haben (Abschnitt 3.3) und der Fokussdurchmesser der Detektionslaser etwa  $190 \mu\text{m}$  beträgt (siehe Abschnitt 2.4.1) ergibt sich einer Durchflugzeit der schnellsten Partikel durch die Detektionslaser von  $\sim 1.9 \mu\text{s}$ . Um Anstieg und Abfallen des Streulichtsignals auswerten zu können wird angenommen, dass 10 Messpunkte für ein Detektionsereignis ausreichen. Daraus ergibt sich eine benötigte zeitliche Auflösung von etwa 190 ns. Um die beiden Streulichtsignale auszuwerten und die Auslösesignale für den Ablationslaser zu senden bleiben nach Abzug der Auslöseverzögerungen noch  $170 \mu\text{s}$ . Für beide Prozesse ist die Auflösung der Triggerkarte von 50 ns also ausreichend. Die genaue Funktionsweise sowie die zeitlichen Abfolgen der Triggerkarte werden im nächsten Abschnitt genau erläutert.

## 2.7.2 Triggerkarte

Die Triggerkarte im V25 regelt die zeitgenaue Auslösung des Ablationslasers, damit ein detektiertes Partikel bei der Ankunft in der Ionisationsregion vom Laserpuls getroffen wird. Die Triggerkarte erhält als Eingangssignal die bereits analog verstärkten Signale der PMTs, welche das Streulicht der Detektionslaser detektieren. Die Signale werden mittels einstellbaren Komparatoren mit einem Schwellwert verglichen, so dass nur Signale gewertet werden, die sich vom Hintergrundsignal abheben und somit eindeutig einem Partikel zugeordnet werden können.

Sobald auf dem ersten Kanal ein Streulichtsignal detektiert wurde, wird der Kanal für einen vom Benutzer definierten Zeitraum („*gateset*“) „blind“ geschaltet und auf ein Signal auf dem zweiten Kanal gewartet. Wird in diesem Zeitraum ein Signal detektiert und liegt dieses zeitlich unter einem definiertem Maximalwert („*TriggerTmax*“), wird die

Zeitdifferenz zwischen den beiden Signalen intern gespeichert und der erste Kanal wieder freigeschaltet. Wird innerhalb des definierten Zeitraums kein Signal auf dem zweiten PMT detektiert, wird davon ausgegangen, dass das Partikel den zweiten Detektionslaser verfehlt hat und der erste Kanal wird ebenfalls wieder freigeschaltet, um ein neues Partikel zu detektieren.

Die Foki der beiden Detektionslaser haben einen nominellen Abstand von 70 mm zueinander. Der Abstand vom zweiten Detektionslaser zur Mitte des Massenspektrometers, also in die Ionisationsregion, beträgt 115.3 mm. Die Flugzeit vom zweiten Detektionslaser zur Ionisationsregion lässt sich somit aus der gemessenen Flugzeit zwischen den beiden Detektionslasern und dem Verhältnis der beiden Flugstrecken ermitteln. Die Einstellung der Auslösezeit für den Ablationslaser erfolgt über den Wert „*gateupdiv*“, welcher ein Verhältnis zu einem intern festgelegten Wert von 65536 entspricht. Stellt man den „*gateupdiv*“ Wert auf 65536, entspricht dies einem Verhältnis der Flugstrecken von 1:2. Ein „*gateupdiv*“-Wert von 32768 entspricht dem Flugstreckenverhältnis 1:1. Die gemessene Flugzeit zwischen den Detektionslasern wird mit dem entsprechenden Faktor multipliziert und somit die Flugzeit zwischen dem zweiten Detektionslaser und der Ionisationsregion berechnet. Die einzelnen Abschnitte sind schematisch in Abbildung 2.18 dargestellt.

Für das ALABAMA ergibt sich der rechnerische „*gateupdiv*“-Wert somit zu:

$$\frac{115.3\text{mm}}{70\text{mm}} \cdot 32768 = 53974.$$

Da zu diesem Zeitpunkt der tatsächliche Laserpuls abgefeuert werden muss, wird dieser Zeitpunkt gewählt, um das Auslösesignal für die Güteschaltung (Q-Switch) zu senden. Da die Justage der Komponenten nicht absolut exakt sein kann und auch zwischen dem Senden des Q-Switch Auslösesignals und dem tatsächlichen Laserpuls eine Verzögerung liegt (vgl. Abschnitt 2.5.1), liegt der tatsächliche „*gateupdiv*“ in der Regel leicht über oder unter dem rechnerisch ermittelten. Der tatsächliche Wert wird experimentell bestimmt.

Weil die Blitzlampen 150  $\mu\text{s}$  vor der Güteschaltung gezündet werden müssen und nach Eingang des Signals noch eine Verzögerung von 500  $\mu\text{s}$  vergeht (vgl. Abschnitt 2.5.1), muss das Signal für die Auslösung der Blitzlampen 650  $\mu\text{s}$  vor dem Signal für die Güteschaltung gesendet werden. Von der berechneten Flugzeit bis in die Ionisationsregion werden die 650  $\mu\text{s}$  intern abgezogen und die Blitzlampen zum entsprechenden Zeitpunkt ausgelöst.

Die interne Zeiteinheit auf der Triggerkarte sind „*upcounts*“, welche sich aus der Taktfrequenz des Prozessors ergeben. Der Prozessor arbeitet mit einer Taktfrequenz von 20 MHz, womit sich eine Zeitdifferenz von 50 ns zwischen den Takten ergibt.

Die Flugzeiten der Partikel zwischen den beiden Detektionslasern liegen größenabhängig typischerweise zwischen 10000 und 23000 *upcounts*, also 500 bis 1150  $\mu\text{s}$ . Da die Flugstrecke und damit auch die Flugzeiten vom zweiten Detektionslaser zur Ionisationsregion etwa 40 % länger ist, ergeben sich keine zeitlichen Probleme, das Auslösesignal für die Blitzlampen 650  $\mu\text{s}$  vor Ankunft der Partikel in der Ionisationsregion zu senden.

[75] hat gezeigt, dass die Ablationsrate (Verhältnis von ionisierten zu detektierten Partikeln) der Partikel größenabhängig sein kann, da große Partikel bereits beim Eintritt in den Detektionslaserstrahl ausreichend Streulicht erzeugen können, um über den Schwellwert zu liegen, kleine Partikel erst deutlich später. Somit ergibt sich ein Fehler bei der

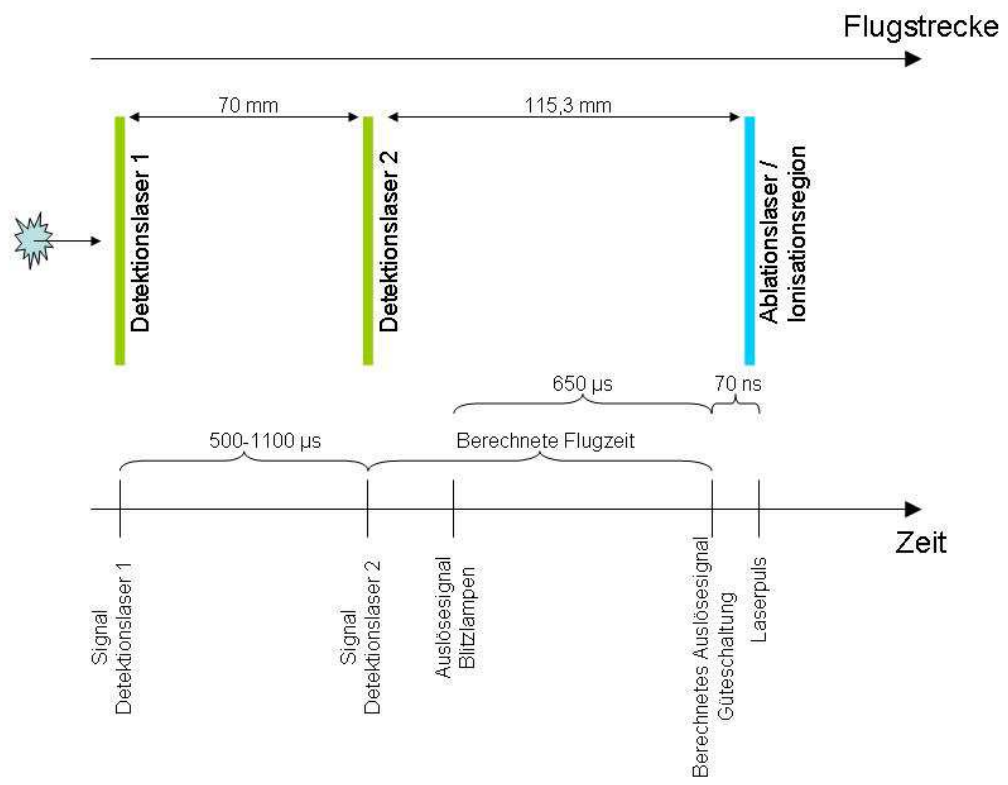


Abbildung 2.18: Timingdiagramm für die Laserablation.

Berechnung der Flugzeit in die Ionisationsregion, der in der Größenordnung der Durchflugzeit durch den Fokus eines Detektionslasers liegt. Bei einem Fokaldurchmesser von etwa  $190\ \mu\text{m}$  entspricht dies einer Durchflugzeit in der Größenordnung von  $1\ \mu\text{s}$  und einem entsprechenden Fehler bei der Berechnung des korrekten Ablationszeitpunktes.

In der Praxis hat sich noch keine signifikante Verschlechterung der Ablationsrate gezeigt, die sich durch Ignorieren dieses Fehlers ergeben. Eine weitere Verbesserung der Triggerkarte in der Zukunft sieht jedoch einen variablen Faktor vor, der bei der Berechnung der Flugzeit die Größe des Partikels (also der Flugzeit zwischen den Detektionslasern) berücksichtigt und somit die unterschiedliche Position des Partikels im Laserfokus zum Zeitpunkt der Detektion ausgleicht.

Die aktuelle Version der Triggerkarte gibt in unregelmäßigen Abständen fehlerhafte Triggersignale aus, welche einen geringeren zeitlichen Abstand als der eingestellte "gate-set" - Wert haben. Eine solche schnelle Abfolge von Triggersignalen lässt die Steuerung des Ablationslaser-Netzteil gelegentlich abstürzen und der Laser muss neu gestartet werden. Die Ursache für diese Signale wird momentan untersucht.

### 2.7.3 Flugzeugtaugliche Stromversorgung - Rack Power Distribution Box (RPDB)

Um die einzelnen elektrischen Komponenten beim Betrieb in einem Flugzeug platzsparend und sicher zu versorgen, wurde in der hauseigenen MPI Elektronikwerkstatt eine kompakte Versorgungseinheit (RPDB) im 19"-Format konstruiert und gebaut. Für die Auslegung der RPDB wurde zunächst der genaue elektrische Bedarf der einzelnen Komponenten ermittelt. Abbildung 2.2 zeigt alle elektrischen Versorgungs- und Signalleitungen innerhalb des Aufbaus. Alle Komponenten wurden so gewählt, dass sie entweder mit  $220\ \text{V} / 60\ \text{Hz}$  oder  $24\ \text{VDC}$  versorgt werden können. Im Laboraufbau wurde die maximale und durchschnittliche Leistungsaufnahme der einzelnen Komponenten ermittelt. Anhand der maximalen Leistungsaufnahme und der Versorgungsspannung wurden die Schaltsicherungen, welche jede Leitung absichern, ausgelegt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2.8 zusammengefasst. Die Standardversorgung auf den meisten Forschungsflugzeugen beträgt  $115\ \text{V} / 400\ \text{Hz}$ , jedoch sind in der Regel auch  $220\ \text{V} / 60\ \text{Hz}$  verfügbar. Da einige Geräte nur mit  $220\ \text{V} / 60\ \text{Hz}$  betrieben werden können, wurde die RPDB so konstruiert, dass sie über zwei Eingänge versorgt wird. Ein Eingang muss mit  $220\ \text{V} / 60\ \text{Hz}$  versorgt werden. Die Spannung wird intern aufgeteilt und an alle  $220\ \text{V}$  Komponenten unterverteilt. Der Eingang muss mehr als  $770\ \text{W}$  erhalten, um alle Geräte versorgen zu können.

Der andere Eingang kann wahlweise mit  $115\ \text{V} / 400\ \text{Hz}$  oder  $220\ \text{V} / 60\ \text{Hz}$  versorgt werden. Somit kann das ALABAMA sowohl im Labor als auch im Flugzeug problemlos betrieben werden. Die Versorgung für die zweite Leitung muss eine Leistung von mehr als  $290\ \text{W}$  liefern. Die Versorgungsspannung der zweiten Eingangsleitung wird an ein in der RPDB befindliches Schaltnetzteil (Astec, iMP4-2Q0-2Q0-20-A) weitergeleitet und nach dem Umwandeln in  $24\ \text{V}$  Gleichstrom an die einzelnen Verbraucher unterverteilt. Das Schaltnetzteil ist mit einer Leistung von  $700\ \text{W}$  mit Absicht überdimensioniert, da auf diese Weise auch beim Hochfahren aller Komponenten gleichzeitig keine Probleme

auftreten. Darüber hinaus haben Schaltnetzteile dieser Bauart einen Leistungsabfall bei hohen Umgebungstemperaturen.

Sowohl die 220 V als auch die 24 V Ausgangsspannungen werden zunächst einzeln über Schaltsicherungen abgesichert. Die entsprechenden Sicherungen ergeben sich aus der aufgerundeten maximalen Leistungsaufnahme beim Hochfahren und sind in Tabelle 2.8 aufgeführt. Die Spannungen werden über Bajonett-Stecker (Amphenol, MIL-DTL 5015) ausgegeben. Die Stecker sind in Abbildung 2.19 schematisch zu erkennen. Die Bajonettverschlüsse sind Voraussetzung für eine Zertifizierung für den Flugzeugbetrieb. Darüber hinaus sind alle Leitungen mit flammhemmenden PTFE ummantelt. Alle Verbindungen sind gebördelt, nicht gelötet.

An der Vorderseite verfügt die RPDB über einen leicht zugänglichen Not-Aus-Schalter (Abb. 2.19), der die Versorgung aller Leitungen sofort unterbricht. Ein Frontdisplay zeigt die aktuelle Leistungsaufnahme an, so dass defekte Komponenten mit zu hoher Leistungsaufnahme erkannt werden können.

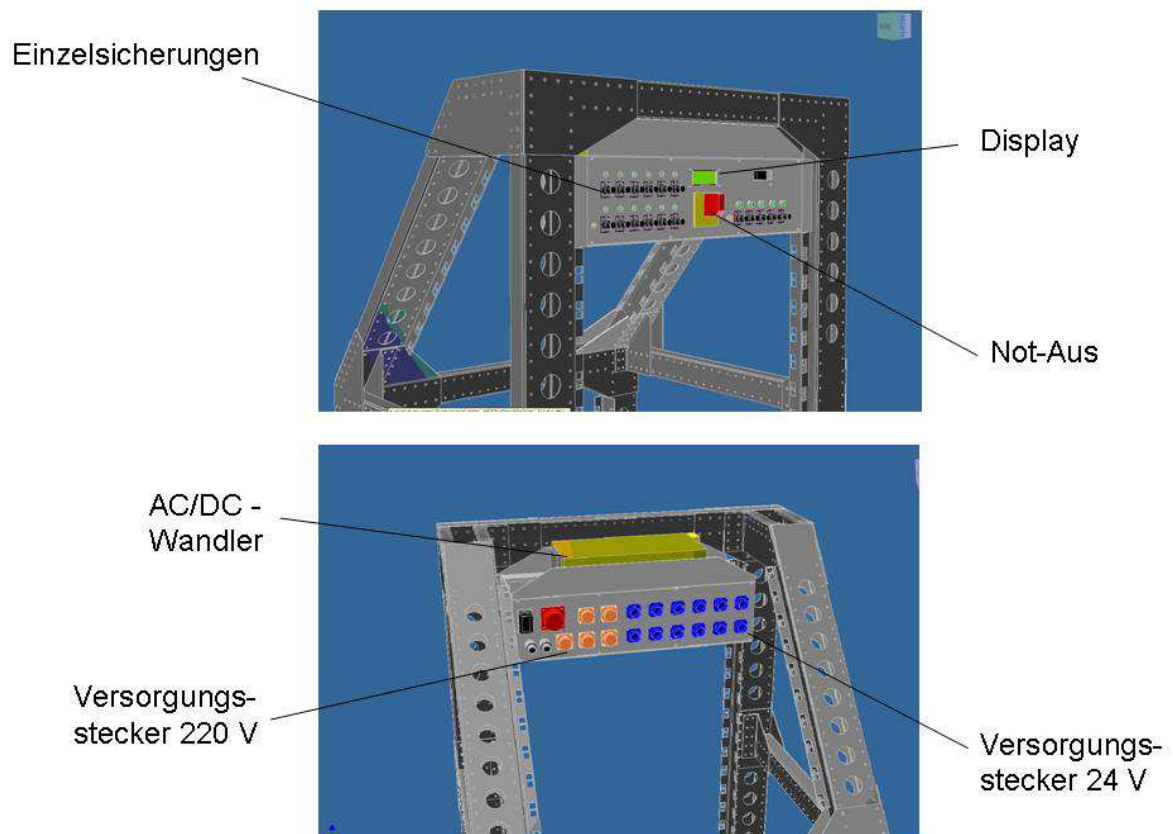


Abbildung 2.19: Rack Power Distribution Box (Front- und Rückansicht).

Komponente	Versorgungsspannung [V]	Durchschn. Leistung [W]	Max. Leistung [W]	Sicherung [A]
V25	24	30	30	2
Druckregelung	24	10	10	1
Alcatel TMP 1	24	40	80	4
Alcatel TMP 2	24	40	80	4
Ventilatoren	24	14	14	1
Pfeiffer TMP 1	24	40	160	7
Pfeiffer TMP 2	24	40	160	7
Detektionslaser	24	40	45	3
Sky OPC	24	30	30	2
		<b>Σ 284 W</b>		
Ablationslaser	220	420	540	3
Vorpumpe	220	220	220	2
Touchscreen	220	10	10	1
Computer	220	120	150	1
		<b>Σ 770 W</b>		
<b>gesamt</b>	<b>1054 W</b>			

Tabelle 2.8: Durchschnittliche und maximale Leistungsaufnahme der elektrischen Komponenten.

## 2.8 Software zur Prozesssteuerung und Datenerfassung

Die gesamte Prozessvisualisierung und -überwachung sowie die Datenerfassung erfolgt über die Software Labview (National Instruments Corporation). Die Software bietet eine anwenderfreundliche graphische Oberfläche. Basierend auf der Software des SPLAT Instrumentes [17] wurde die Software auf die Bedürfnisse des ALABAMA angepasst und erweitert. Die Benutzeroberfläche der Software besteht aus den drei Registrierkarten „V25 Electronics“, „mass spectra“ und „size distribution“, auf die im Folgenden eingegangen werden soll.

Abbildung 2.20 zeigt die Oberfläche der ersten Registrierkarte „V25 Electronics“. Über ein drop-down-Menü kann die serielle Schnittstelle ausgewählt werden, über die der V25-Controller mit dem PC kommuniziert. Über den Befehl „query electronics“ wird die Kommunikation gestartet. Eventuelle Übertragungsfehler werden in dem entsprechenden Error-Fenster angezeigt. Über die Schnittstelle werden die Informationen über Drehzahl und Temperatur der Turbomolekularpumpen vom V25 abgefragt und graphisch dargestellt. Insbesondere bei hohen Umgebungstemperaturen oder starken Belastungen sollten die Pumpentemperaturen überwacht werden. Ein langsames Ansteigen der Pumpentemperatur bei unveränderten Umgebungsbedingungen spricht für einen fortschreitenden Verschleiß der Pumpe, ein plötzliches Ansteigen für einen plötzlich aufgetretenen Defekt. Durch die Temperaturüberwachung kann ein Schaden gegebenenfalls vor einem vollkommenen Ausfall bemerkt werden. Eine Temperaturerhöhung durch fortschreiten-

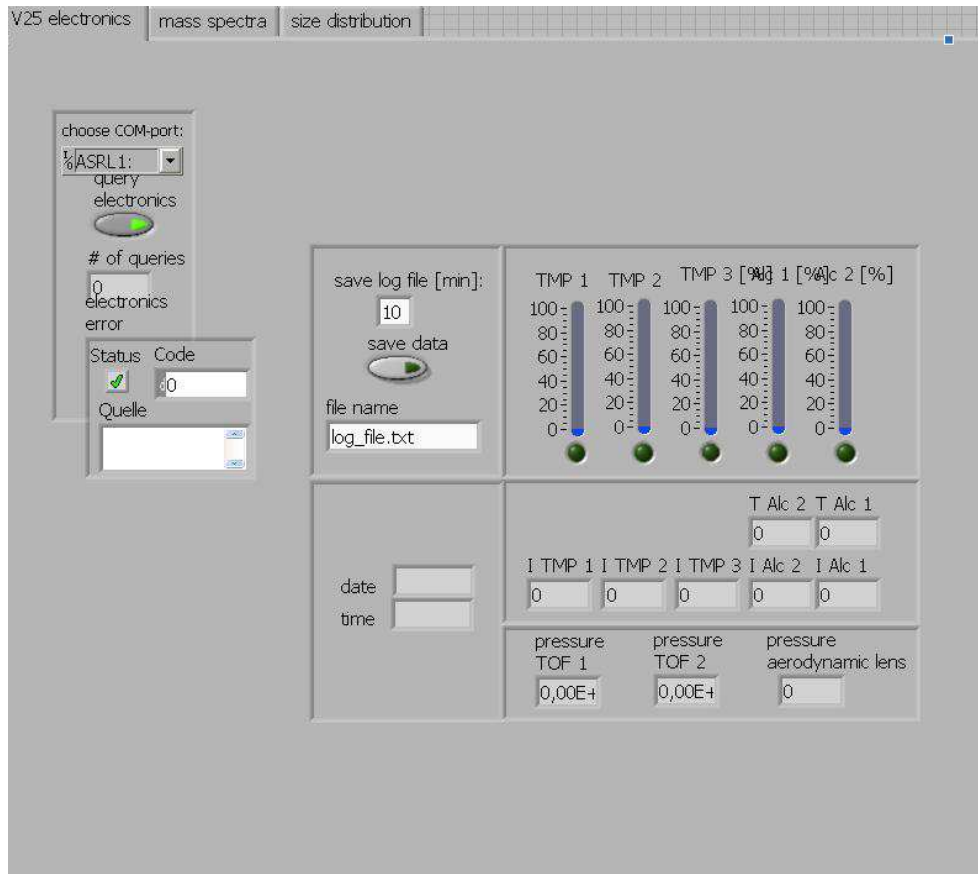


Abbildung 2.20: Benutzeroberfläche der Registrierkarte „V25 electronics“.

den Verschleiß ist in der Praxis jedoch relativ selten.

Abbildung 2.21 zeigt die Registrierkarte „mass spectra“. In diesem Bedienfenster werden die von der Oszilloskopkarte aufgezeichneten Daten (Massenspektren) graphisch dargestellt. In den Auswahlmenüs auf der linken Seite können Einstellungen für die Oszilloskopkarte vorgenommen werden, insbesondere für die zeitliche Auflösung (horizontal) und für den Skalenbereich für die einzelnen Kanäle (im Bild sind nur zwei der vier Kanäle dargestellt). In der Regel werden die positiven und negativen Spektren jeweils mit zwei Kanälen aufgenommen, wobei der erste auf einen Messbereich von 2 V und der zweite auf 0.1 V eingestellt ist. Auf diese Weise werden sowohl schwache Signale mit einer ausreichend hohen vertikalen Auflösung dargestellt, gleichzeitig werden aber auch sehr starke Signale voll erfasst. Später können jeweils zwei Kanäle zu einem Massenspektrum zusammengefasst werden, welches einen weiten Messbereich hat, aber dennoch im Bereich der schwachen Signale hoch aufgelöst ist (vgl. auch Abschnitt 3.4.4.2). Außerdem können die Kalibrationswerte für die Umrechnung der Ionen-Flugzeit in das Masse-Ladungsverhältnis ( $\frac{m}{z}$ ) eingetragen werden, so dass als Einheit für die Abszisse entweder die Flugzeit oder das Masse-Ladungsverhältnis gewählt werden kann. Darüber hinaus kann in der Regis-

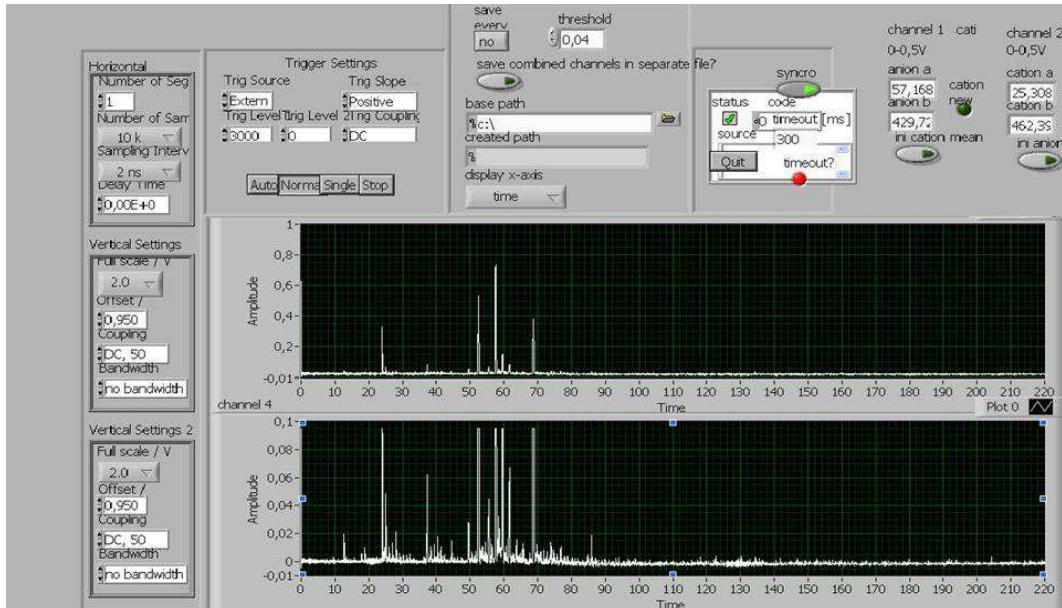


Abbildung 2.21: Benutzeroberfläche der Registrierkarte „mass spectra“.

trierkarte noch der Ordner angegeben werden, in dem die Massenspektren abgespeichert werden sollen. Dabei kann ein Schwellwert angegeben werden, so dass nur Spektren gespeichert werden, die Signale größer diesem Schwellwert aufweisen. So wird vermieden, dass Spektren ohne Information (zum Beispiel wenn der Laser das Partikel verfehlt hat) unnötig gespeichert werden. Die Datenaufnahmekarte bekommt den Auslöser zur Datenaufnahme zeitgleich mit dem Auslöser für die Güteschaltung des Ablationslasers. Die ab dann aufgenommenen Datenpunkte werden im 8-bit Format im angegebenen Zielordner abgespeichert. In der Regel wird eine Zeitauflösung von 2 ns gewählt und 10000 Datenpunkte aufgenommen. Je nach Spannungssatz des Massenspektrometers und der daraus resultierenden Beschleunigung der Ionen wird so ein Bereich bis  $\frac{m}{z} = 350$  abgedeckt. Zusätzlich wird in die Datei noch die Information über die Flugzeit des Partikels mit abgespeichert. Als Dateiname wird für jedes Partikelspektrum das Datum und die Uhrzeit auf die Zehntelsekunde genau aus der Systemzeit übernommen.

In Abbildung 2.22 ist die letzte Registrierkarte „size distribution“ dargestellt. Die vom V25 aus den Streulichtsignalen ermittelten Partikelflugzeiten werden über die serielle Schnittstelle an den PC übertragen und von der Software in einem Histogramm dargestellt. Mit einer im Programm hinterlegten Umrechnungsfunktion (siehe Abschnitt 3.2.1) kann direkt der aerodynamische Durchmesser dargestellt werden. Die graphische Darstellung des Histogramms kann online eingestellt werden. Über den Button „save particle size“ wird eine Datei angelegt, in der die Flugzeitinformation aller detektierten Partikel abgespeichert wird. Zwar ist die Flugzeitinformation auch mit den Massenspektren abgespeichert, in der Regel werden aber nur die Daten der erfolgreich ionisierten Partikel abgespeichert, so dass die Sicherung der Flugzeitinformation aller detektierten Partikel einen detaillierteren Einblick in die Größenverteilung des beprobten Aerosols bietet.



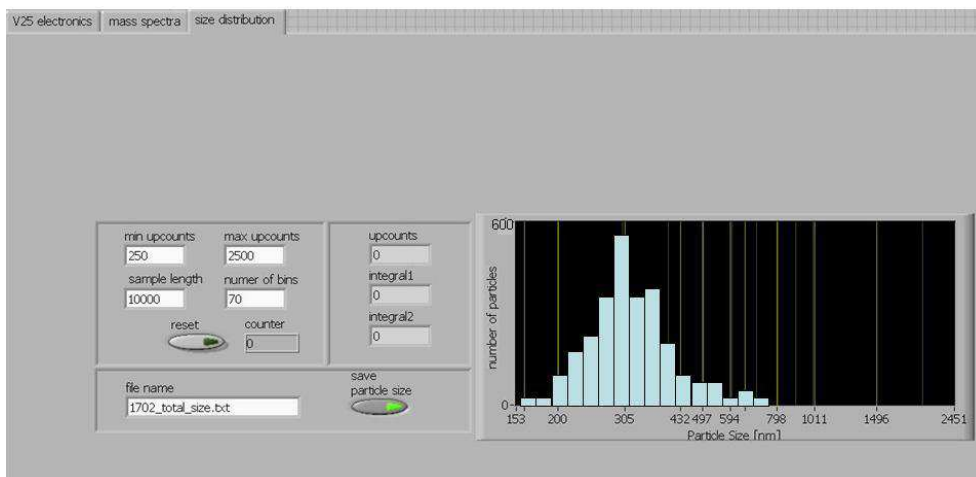


Abbildung 2.22: Benutzeroberfläche der Registrierkarte „size distribution“.

# 3 Experimentelle Charakterisierung der Eigenschaften von ALABAMA

## 3.1 Charakterisierung des Einlass- und Vakuumsystems

### 3.1.1 Auslegung des druckgeregelten Einlasses für den Flugbetrieb

Die Flüsse und Druckgefälle durch/an den Lochblenden des Einlasssystems können zwar berechnet werden, es haben sich jedoch Unterschiede zwischen Praxis und meist idealisierten Rechnungen gezeigt. Die benötigten Blendenkombinationen wurden daher sukzessive in einem einfachen Experiment bestimmt. Der in Abbildung 2.5 gezeigte Aufbau wurde mit verschiedenen Blendenkombinationen aufgebaut. Vor die erste Blende wurde zusätzlich ein Nadelventil und ein Manometer installiert, mit dem man den Druck kontrolliert senken und somit verschiedene Umgebungsdrücke simulieren konnte. Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, müssen die Blenden so ausgelegt werden, dass sich für den minimalen Umgebungsdruck der richtige Linsenvordruck von 3.8 hPa einstellt, ohne dass dieser nachgeregelt werden muss. Für jede Blendenkombination wurde der Umgebungsdruck dann auf einen gewünschten Wert gesenkt und überprüft, ob der Linsenvordruck noch über dem Sollwert von 3.8 hPa lag. Der gewünschte Umgebungsdruck ergibt sich aus der angestrebten Flughöhe. Mit Hilfe der barometrischen Höhenformel (internationale Formel, gültig bis 11 km Höhe):

$$p(h) = 1013.25 \cdot \left(1 - \frac{0.0065 \cdot h}{288.15}\right)^{5.255} \quad (3.1)$$

mit:

$p(h)$ : Umgebungsdruck in Abhängigkeit der Höhe [hPa]

h: Höhe [m]

kann der für diese Flughöhe herrschende Umgebungsdruck abgeschätzt werden.

In einem ersten Versuch wurde ein Außendruck von 130 hPa eingestellt und überprüft, welcher Linsenvordruck sich für verschiedene Blendenkombinationen einstellt (Tabelle 3.1). 130 hPa Umgebungsdruck entsprechen einer Flughöhe von knapp 15 km und damit der maximalen Reiseflughöhe des Forschungsflugzeugs HALO. Für Messflüge bis 15 km Höhe eignet sich eine Blendenkombination einer 400  $\mu\text{m}$  mit einer 200  $\mu\text{m}$  Blende. Wie

Innendurchmesser Blende 1 [ $\mu\text{m}$ ]	Innendurchmesser Blende 2 [ $\mu\text{m}$ ]	Umgebungsdruck [hPa]	Gemessener Linsendruck [hPa]
400	120	130	1.32 +/- 0.05
400	130	130	1.78 +/- 0.05
400	150	130	2.03 +/- 0.05
400	200	130	2.51 +/- 0.05

Tabelle 3.1: Messergebnisse der Blendenauslegung für die dynamische Druckregelung.  
Fehler: Messungenauigkeit des Druckaufnehmers.

bereits erwähnt, ist eine leichte Abweichung von dem unter Normalbedingungen gemessenen 3.8 hPa Linsenvordruck nach oben oder unten unproblematisch, wichtig ist, dass der Druck über einen ganzen Flug konstant gehalten wird, da nur so die Größenkalibration für die Flugzeit der Partikel konstant bleibt (vgl. Abschnitt 3.1.4). Um den Druck zwischen den Blenden ausreichend absenken zu können, werden zwei der elektrischen Regelventile parallel betrieben. Der maximale Volumenfluss pro Ventil beträgt  $5 \frac{l}{min}$ .

Für Flüge auf einem Flugzeug des Typ ATR-42 mit einer maximalen Flughöhe von 7 km musste der Versuch nicht im Detail wiederholt werden, da dies für eine vorherige Kampagne mit einem anderen Instrument mit gleicher aerodynamischer Linse bereits geschehen ist [55]. Die Blendenkombination aus einer 400  $\mu\text{m}$  und einer 140  $\mu\text{m}$  Blende haben sich als ideal für Flughöhen bis 7 km und damit Umgebungsdrücken bis etwa 400 hPa erwiesen.

### 3.1.2 Drücke in Abhängigkeit der Linsenposition

Die Anzahl an verwendeten Turbopumpen ist limitiert durch den Platz am Rezipienten und die Gewichtsregulierungen für den Flugzeugbetrieb. In den ersten Aufbauten des Instrumentes war der Austritt der aerodynamischen Linse nur 3 - 4 mm über dem Skimmer montiert (vergleiche Abbildung 2.7). Da der Radius der Turbopumpen in der ersten Pumpstufe nicht bis auf Höhe des Skimmers reicht, konnte sich kein ausreichender Strömungsfluss einstellen, insbesondere zwischen Austritt der aerodynamischen Linse und der Spitze des Skimmers, so dass der Druck im Massenspektrometer zu hoch für den Betrieb der Hochspannungen war.

In einem ersten Schritt wurde der Lochdurchmesser des Skimmers von 1 mm auf 900  $\mu\text{m}$  verringert. Diese Maßnahme senkt zwar den Druck im Massenspektrometer, jedoch nicht ausreichend, da die Problematik des schlechten Strömungsflusses weiterhin besteht.

Durch eine Vergrößerung des Abstandes zwischen Linsenausritt und Skimmer durch aerodynamische Distanzstücke konnte der Strömungsfluss verbessert und damit der Druck im Massenspektrometer weiter gesenkt werden. Um abschätzen zu können, wie stark der Abstand zwischen aerodynamischer Linse und Skimmer erweitert werden muss, wurde der Abstand sukzessive vergrößert und der sich einstellende Druck im Massenspektrometer gemessen (Abbildung 3.1). Der Fehler bei der Messung des Abstandes von Linsenausritt zum Skimmer mit einem Messschieber wurde großzügig auf +/- 1 mm abgeschätzt, da

das Instrument zum Zeitpunkt der Messung sehr verbaut war und der Messschieber zum Teil nur schwer abgelesen werden konnte. Die Messungen wurden noch mit Turbopumpen mit einer Saugleistung von  $250 \frac{l}{s}$  anstatt der jetzt verwendeten Pumpen mit  $300 \frac{l}{s}$  Saugleistung am Massenspektrometer durchgeführt. Die absoluten Druckwerte sind daher etwas höher als mit dem aktuellen Aufbau, dennoch bietet die Messung einen Einblick in die Größenordnung der Druckänderung mit dem Abstand zwischen Skimmer und aerodynamischer Linse.

Anhand der Messungen wurden die Distanzstücke so gewählt, dass sich ein Abstand vom Austritt der Linse zur Spitze des Skimmers von 43 mm ergibt (Länge der Distanzstücke: 25 mm). Mit diesem Abstand wird eine deutliche Drucksenkung erzielt, ohne dass die Distanzstücke so lang sind, dass die Lagerung der Linse instabil ist.

Mit diesem Aufbau und den aktuell verwendeten Turbopumpen liegt der Druck im Massenspektrometer auch bei hohen Umgebungstemperaturen im Bereich von  $3 \cdot 10^{-6} \pm 0.5 \cdot 10^{-6}$  hPa (vgl. Abschnitt 3.1.3). Der vom Hersteller des Massenspektrometers angegebene Grenzwert für den Betrieb der Hochspannungen von  $5 \cdot 10^{-6}$  hPa wird also im ordnungsgemäßen Betrieb nicht überschritten. Der genaue Druckverlauf im Rezipienten und im Massenspektrometer wird in Abschnitt 3.1.3 genau betrachtet.

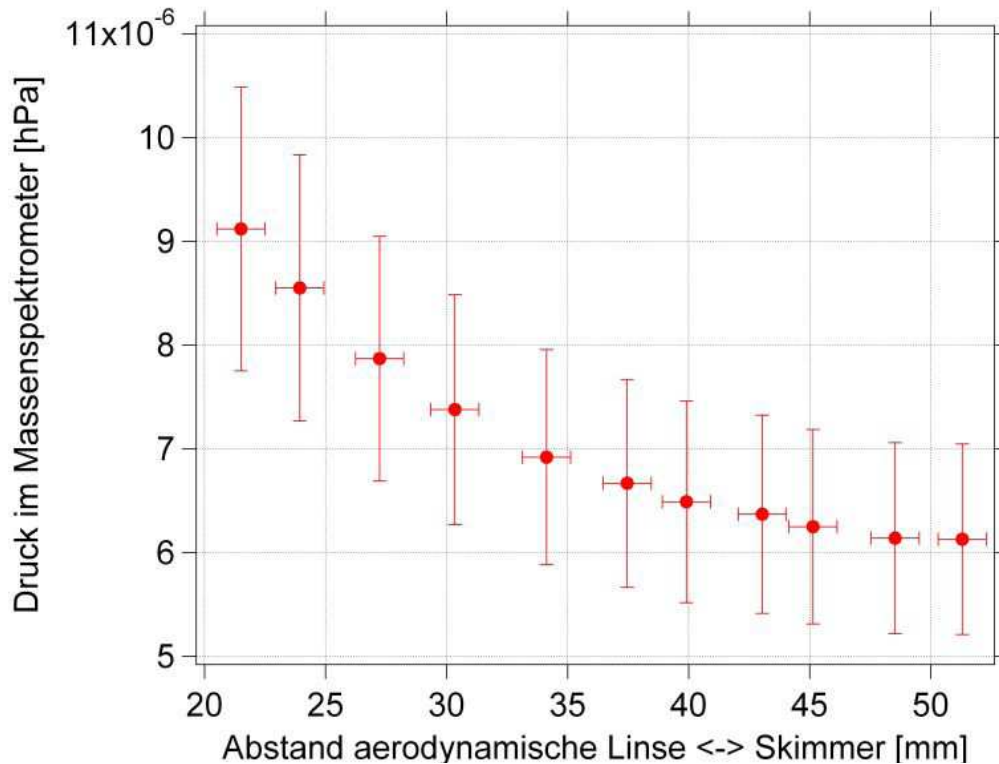


Abbildung 3.1: Druck im Massenspektrometer in Abhängigkeit des Abstandes der aerodynamischen Linse zum Skimmer. Messfehler des Druckaufnehmers laut Hersteller 15 % vom Messwert.

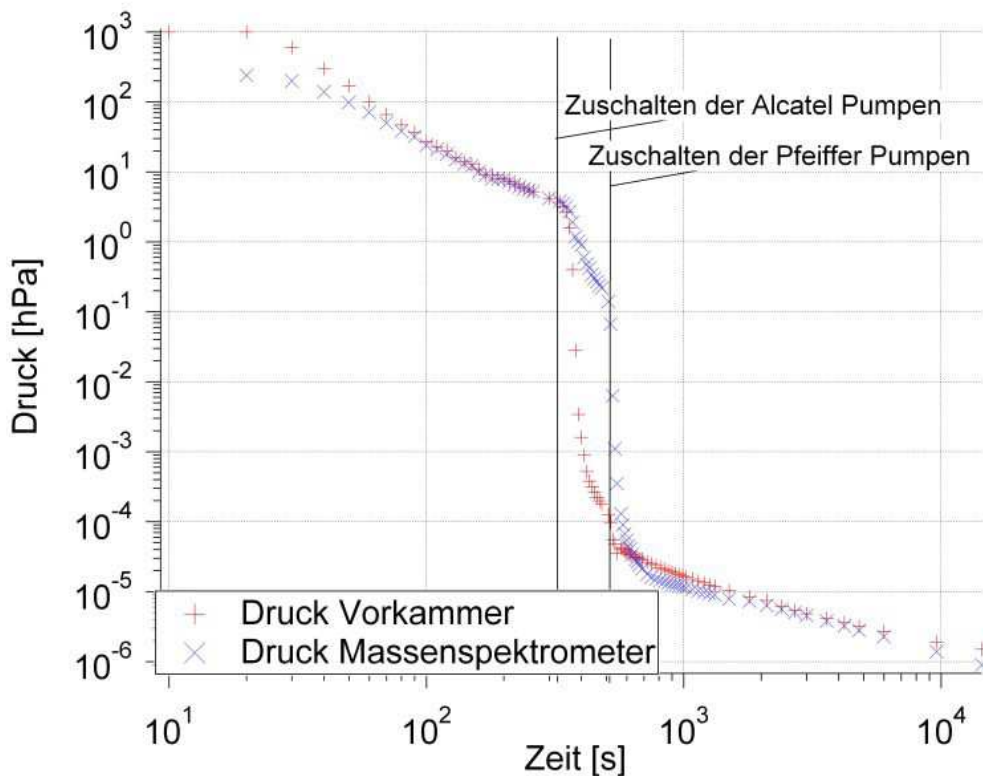


Abbildung 3.2: Druckverlauf in der Vorkammer und im Massenspektrometer, Einlass geschlossen. Messfehler des Druckaufnehmers: 15 % vom Messwert laut Hersteller.

### 3.1.3 Druckverlauf im Inneren von Rezipient und Massenspektrometer

Das Instrument wird insgesamt von 5 Pumpen bepumt. Eine Varian IDP-3 Scrollpumpe als Vorpumpe für die Turbomolekularpumpen, zwei Alcatel ATH 31+ Turbomolekularpumpen mit einem Saugvermögen von je  $30 \frac{\text{l}}{\text{s}}$  an der Vorkammer (hinter dem Einlass der aerodynamischen Linse, vor dem Skimmer), sowie zwei Pfeiffer HiPace 300 Turbomolekularpumpen mit einem Saugvermögen von je  $300 \frac{\text{l}}{\text{s}}$  am Massenspektrometer (siehe Abbildung 2.8). Die Pumpen mussten so kombiniert werden, dass bei geöffnetem Einlass ein Druck von  $< 5 \cdot 10^{-6}$  hPa gewährleistet ist. Dieser Druck ist vom Hersteller des Massenspektrometers als Maximaldruck angegeben, bis zu dem Überschlüge an den elektrischen Bauteilen ausgeschlossen werden können. Der Einlassfluss ist durch die aerodynamische Linse indirekt vorgegeben. Die Linse sollte bei einem Druck von  $0.5 - 5$  hPa (ALABAMA 3.8 hPa) betrieben werden. Bei Normaldruck erreicht man dies, indem man eine  $100 \mu\text{m}$  Lochblende vor die Linse montiert, welche bei kritischem Betrieb einen Druckabfall auf etwa 3.8 hPa bewirkt. Der Fluss durch die Lochblende beträgt dann  $\sim 79 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ . Abbildung 3.2 zeigt den Druckverlauf in der Vorkammer und dem Massenspektrometer ab dem Zeitpunkt des Starts der Vorpumpe. Der Einlass des Instruments ist in diesem

Fall geschlossen. Der Messfehler der Drucksensoren beträgt laut Hersteller 15 % und wurde aus Gründen der Übersicht nicht in das Diagramm eingefügt. Zunächst wird nur die Vorpumpe eingeschaltet, bis der Druck  $< 10$  hPa ist. Dann werden die Alcatel Pumpen zugeschaltet. Wenn die Alcatel Pumpen die volle Drehzahl erreicht haben, werden zuletzt die Pfeiffer Pumpen zugeschaltet. Aus Erfahrung heraus wird das Massenspektrometer erst in Betrieb genommen, wenn der Druck im Massenspektrometer bei geschlossenem Einlass geringer als  $9 \cdot 10^{-7}$  hPa ist. Wenn es vorher komplett belüftet war, ist das Instrument also in weniger als 4 Stunden einsatzbereit. Öffnet man dann den Einlass, beträgt der Druck in der Vorkammer zwischen  $2 \cdot 10^{-2}$  und  $4 \cdot 10^{-2}$  hPa, im Massenspektrometer zwischen  $2.5 \cdot 10^{-6}$  und  $3.5 \cdot 10^{-6}$  hPa, abhängig von den Umgebungsbedingungen (Druck, Temperatur), liegt also immer deutlich unter dem vom Hersteller angegebenen Maximalwert.

### 3.1.4 Transmissionseffizienz der aerodynamische Linse

Die im ALABAMA verwendete aerodynamische Linse wurde 1995 von Liu et al. entwickelt [37] und wird seitdem in verschiedenen kommerziellen und nicht-kommerziellen Instrumenten erfolgreich eingesetzt [33, 51]. Die Linse ist daher ausreichend charakterisiert und praxisbewährt. Entscheidend für die Leistung des ALABAMA ist die Transmissionseffizienz der Linse, also der Anteil der Partikel, der durch die Linse transmittiert und zu einem Partikelstrahl fokussiert wird.

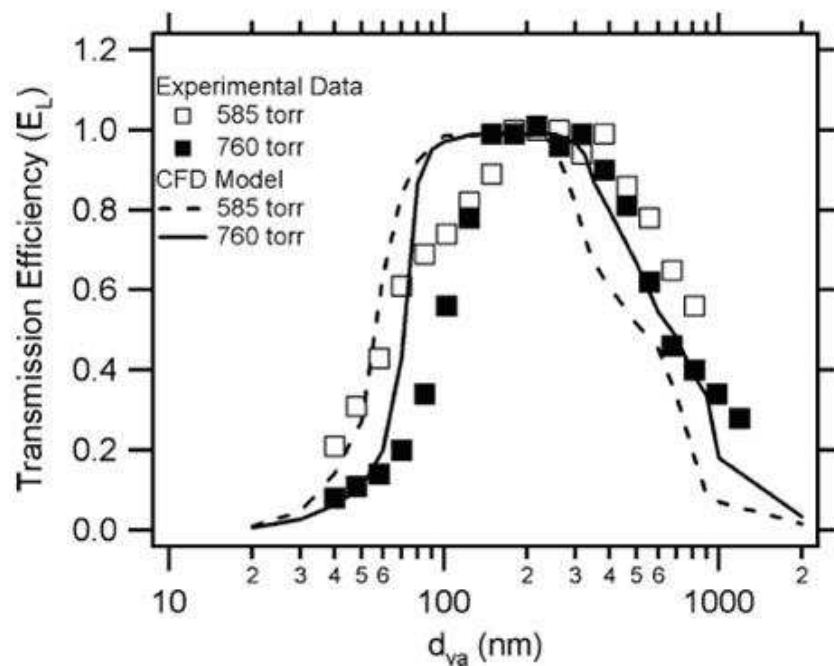


Abbildung 3.3: Errechnete und experimentell bestimmte Transmissionseffizienz der Liu-Linse [38].

Die Transmissionseffizienz der Linse ist größenabhängig. Die Kenntnis der Transmissionseffizienz ist wichtig, um später die Güte der Partikeldetektions- und Ablationseffizienz abzuschätzen, da die Messungen auch die Effizienz der Linse einbeziehen. Weil eine Messung der Transmission für die tatsächlich im Instrument verwendete Linse mit den vorhandenen Mitteln nicht möglich ist, werden die Literaturwerte angenommen. Die heutigen Fertigungsverfahren sind extrem genau, daher kann davon ausgegangen werden, dass die Variabilität der Transmissionseffizienz von Linse zu Linse gering ist.

In Abbildung 3.3 sieht man die per Simulation theoretisch ermittelte und die real gemessene Transmissionseffizienz der Liu-Linse für zwei verschiedene Umgebungsdrücke. Vor der Linse wurde für die Versuche, wie auch beim ALABAMA im Bodenbetrieb, eine 100  $\mu\text{m}$  Lochblende angebracht, die für einen Umgebungsdruck von 1013 hPa den Druck vor der Linse auf  $\sim 3.8$  hPa absenkt. Interessant ist daher die bei 760 torr (1013 hPa) gemessene Kurve, da diese mit dem gleichen Linsendruck gemessen wurde, wie er beim ALABAMA unter Normalbedingungen herrscht, beziehungsweise im Flugbetrieb eingeregelt wird. Die Grafik zeigt, dass die Transmissionseffizienz zwischen 150 und 350 nm Partikeldurchmesser in Theorie und Praxis 100 % beträgt. Alle Verluste bei der Detektionseffizienz in diesem Größenbereich sind also durch Verlustmechanismen der Detektion selbst bedingt. Ab einem Partikeldurchmesser von 350 nm (Simulation) beziehungsweise 450 nm (Messung) sinkt die Transmissionseffizienz mit steigendem Durchmesser ab. Partikel mit einem Durchmesser von einem Mikrometer werden nur noch mit circa 20 % Effizienz transmittiert.

Dieser Umstand ist wichtig, um bei späteren Messungen der Detektionseffizienz (vgl. Abschnitt 3.2.2) zu erklären, warum die Detektionsrate für größere Partikel abnimmt, obwohl diese grundsätzlich leichter zu detektieren sind.

## 3.2 Charakterisierung der Partikeldetektion

Die Aerosolpartikel, die vom ALABAMA gemessen werden, werden über eine aerodynamische Linse in das Vakuum des Instruments geleitet. Im Vakuum wird im ersten Teil der Flugstrecke der aerodynamische Durchmesser der Partikel über eine Flugzeitmessung bestimmt. Da die Partikelgröße nicht direkt, sondern indirekt über die Geschwindigkeit bestimmt wird, muss zunächst mit Partikeln bekannter Größe eine Kalibrationsmessung durchgeführt zu werden, um jeder Partikelgeschwindigkeit einen Durchmesser zuzuordnen zu können.

Um die Geschwindigkeitsmessung zu ermöglichen, müssen die Partikel durch den Fokus beider Detektionslaser fliegen und ein messbares Streulichtsignal produzieren. Die Überführung der Partikel in das Vakuum, sowie die Detektion selbst, ist mit verschiedensten Verlustmechanismen behaftet, so dass nur ein gewisser Anteil der in der beprobten Luft enthaltenen Aerosolpartikel auch tatsächlich hinsichtlich ihrer Größe klassifiziert wird.

Der folgende Abschnitt soll die Verlustmechanismen aufzeigen und die Partikeldetektion ausführlich charakterisieren.

### 3.2.1 Größenkalibration durch Flugzeitmessung von Referenzpartikeln

Wie in Abschnitt 1.2.2.1 beschrieben, werden Partikel mit verschiedenen aerodynamischen Durchmessern in der aerodynamischen Linse unterschiedlich stark beschleunigt und haben somit eine charakteristische Austrittsgeschwindigkeit aus der Linse. Jedem aerodynamischen Durchmesser ist also eine charakteristische Partikelgeschwindigkeit zugeordnet, die durch eine Kalibrationsmessung mit Referenzpartikeln ermittelt wird.

Als Referenzpartikel werden bei diesen Messungen Polystyrol-Latex (PSL) Partikel (Duke Scientific) verschiedener Größen verwendet. Die Partikel sind sphärisch und haben einen sehr exakt bekannten Durchmesser (+/- 1.7 % Abweichung), sowie eine bekannte Dichte ( $1.05 \frac{g}{cm^3}$ ) und eignen sich daher gut zur Kalibration. Die Partikel werden in Wasser dispergiert und in einem Atomizer (TSI Corp., Modell 3076) vernebelt. Anschließend werden die Partikel in einem mit Silica-Gel gefüllten Diffusionstrockner (Eigenbau) getrocknet und schließlich in das Instrument geleitet. Die von den beiden Photomultipliern detektierten Streulichtsignale werden von der Triggerkarte des V25-Controllers automatisch ausgewertet und die Zeitdifferenz zwischen den zwei Signalen ermittelt. Der Bereich in dem eine Flugzeit vom Controller als realistisch eingestuft und somit berücksichtigt wird, kann vom Bediener eingestellt werden. Aus den erwarteten Partikelgeschwindigkeiten [34] und dem Abstand der beiden Detektionslaser (vgl. Abschnitt 2.4.1) ergeben sich Flugzeiten von 500 - 1150  $\mu s$  für den betrachteten Partikelgrößenbereich.

Um eine möglichst genaue Kalibration zu erhalten, wurde die Flugzeit von Partikeln der Größe 200, 240, 300, 400, 600 und 800 nm gemessen. Bei diesen Werten handelt es sich um den vom Hersteller spezifizierten volumenäquivalenten Durchmesser der Partikel. Der vakuum-aerodynamische Durchmesser (gültig im freien molekularen Bereich) berechnet sich daraus gemäß [22]:



$$d_{va} = \frac{\rho_p}{\rho_0 \cdot \chi} \cdot d_v \quad (3.2)$$

mit:

$d_{va}$ : vakuum-aerodynamischer Durchmesser [m]

$d_v$ : volumenäquivalenter Durchmesser [m]

$\rho_p$ : Dichte des Partikels [ $\frac{g}{cm^3}$ ]

$\rho_0$ : Standarddichte,  $1 \frac{g}{cm^3}$

$\chi$ : dynamischer Formfaktor (dimensionslos);  $\chi = 1$  für sphärische Partikel

Abbildung 3.4 zeigt das Histogramm der Partikel-Flugzeiten für die Flugzeitmessung von PSL-Partikeln mit verschiedenen Durchmessern. Der Linsendruck unmittelbar hinter der 100  $\mu\text{m}$  Einlassöffnung zur aerodynamischen Linse betrug 3.77 hPa. Die Peaks sind deutlich voneinander zu unterscheiden und können somit eindeutig den verwendeten Partikelgrößen zugeordnet werden. Um aus den Daten eine Kalibrationskurve zu erzeugen wird zunächst eine Gauß-Kurve durch die einzelnen Peaks gelegt. Der Scheitelpunkt der Gauß-Kurve wird als mittlere Flugzeit der jeweiligen Partikelgröße angenommen. Tabelle 3.2 zeigt die ermittelte Flugzeit für die verschiedenen Partikelgrößen.

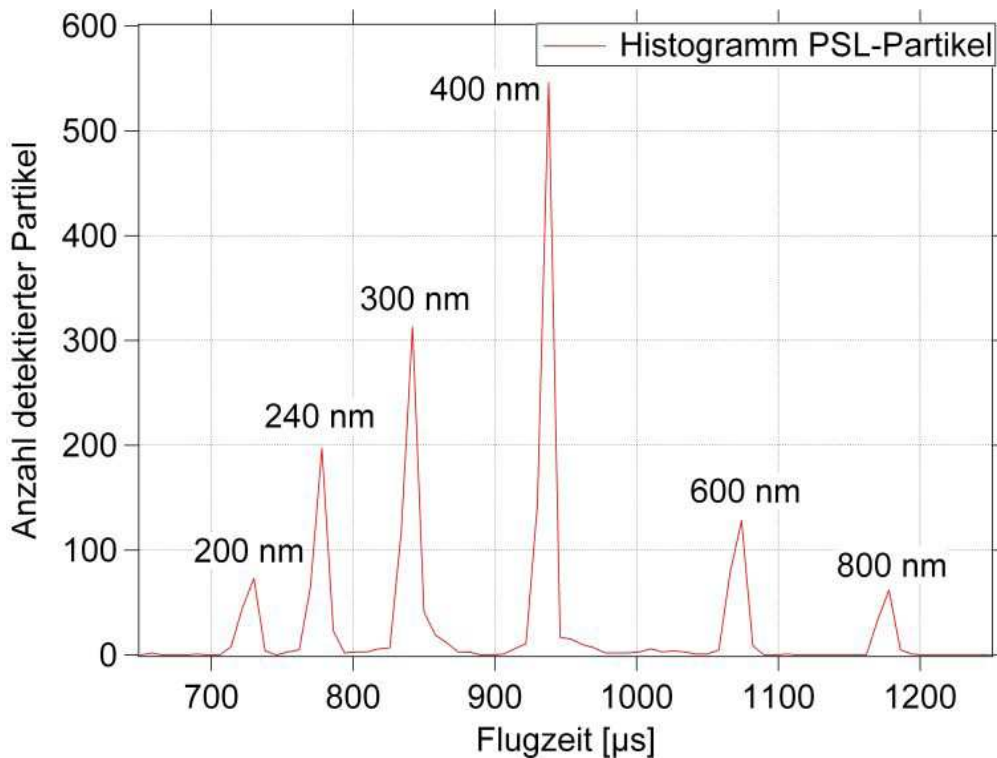


Abbildung 3.4: Histogramm der Flugzeiten für PSL-Partikel.

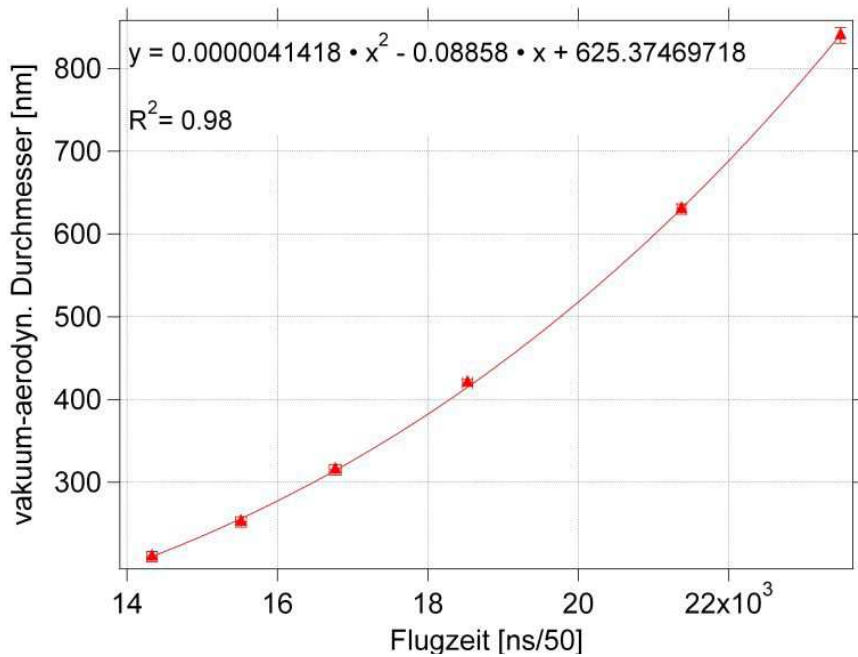


Abbildung 3.5: Flugzeit in Abhängigkeit der Partikelgröße mit quadratischer Fitkurve.

Aus der Halbwertsbreite der Gauß-Kurven ergibt sich der Fehler der Partikelflugzeit. Um eine Kalibrationsfunktion zu erhalten, wird die Flugzeit der Partikel gegen den aerodynamischen Durchmesser der Partikel laut Herstellerangabe aufgetragen (Abbildung 3.5). Durch die Punkte wird eine quadratische Kurve gefittet. Da der V25-Controller die Flugzeit in 50 ns – Inkrementen („Upcounts“) verwendet, wird die Kalibrationskurve mit entsprechender Zeitachse gefittet, um die Funktion auch direkt im V25-Controller zu verwenden und somit aus den gemessenen Flugzeiten die aerodynamischen Durchmesser zu errechnen. Es hat sich gezeigt, dass eine Darstellung der Gleichung des Fits mit bis zu 10 Nachkommastellen sinnvoll ist, um ein genaues Ergebnis zu erhalten.

Tabelle 3.3 vergleicht die vakuum-aerodynamischen Durchmesser die sich aus der quadratischen Fit-Funktion ergeben und deren Abweichung, die sich aus der Halbwertsbreite der Gauß-Kurven im Histogramm der Flugzeiten (Tabelle 3.2) errechnen lassen, mit den Herstellerangaben (umgerechnet mit Gleichung 3.2). Es zeigt sich, dass mit Hilfe der Größenbestimmung über die Flugzeit der aerodynamische Durchmesser bis auf 1 % Genauigkeit bestimmt werden kann und die gemessene Abweichung im Bereich der vom Hersteller angegebenen Größenabweichung der Partikel liegt.

In der Praxis ist eine Größenkalibration nur sehr selten nötig. Im normalen Laborbetrieb ändert sich die Kalibrationskurve praktisch nicht, lediglich nach Transport des Instruments und/oder Neujustage der Detektionslaser sollte eine neue Kalibrationsmessung durchgeführt werden.

PSL vol.-äquiv. Durchmesser [nm]	PSL vakuum-aerodyn. Durchmesser [nm]	Partikelflugzeit [ $\mu$ s]
200	210 +/- 6.3	729.76 +/- 3.95
240	252 +/- 6.3	779.94 +/- 3.54
300	315 +/- 6.3	843.72 +/- 3.87
400	420 +/- 4.2	940.29 +/- 3.29
600	630 +/- 6.3	1074.3 +/- 2.91
800	840 +/- 9.45	1178.8 +/- 3.35

Tabelle 3.2: Gemessene durchschnittliche Flugzeiten von PSL Partikeln unterschiedlicher Größe. Fehler des Partikeldurchmessers: Herstellerangabe. Fehler der Flugzeit: Halbwertsbreite der für Abbildung 3.4 ermittelten Gauß-Kurven.

vakuum-aerodyn. Durchmesser nach Hersteller [nm]	vakuum-aerodyn. Durchmesser aus Fitfunktion [nm]
210 +/- 6.3	214.70 +/- 2.57
252 +/- 6.3	251.30 +/- 2.89
315 +/- 6.3	309.87 +/- 3.98
420 +/- 4.2	424.19 +/- 4.43
630 +/- 6.3	634.03 +/- 5.21
840 +/- 9.45	838.96 +/- 7.16

Tabelle 3.3: Vergleich der mit ALABAMA ermittelten aerodynamischen Durchmesser mit der Herstellerangabe.

### 3.2.2 Bestimmung der Detektionseffizienz

In der Praxis ist es nicht möglich, 100 % der in der Probenluft enthaltenen Partikel zu detektieren und klassifizieren. Ziel muss es sein einen möglichst großen Anteil der vorhandenen Partikel zu erfassen, um eine gute Zählstatistik zu erreichen. Es ist daher wichtig, die einzelnen Verlustmechanismen zu kennen und die Detektionseffizienzen genau zu charakterisieren. Es sind sehr differenzierte Messungen der Detektionseffizienz notwendig, da es neben den technisch bedingten Verlusten auch verschiedene Verluste gibt, die von Größe, Struktur und Zusammensetzung der Partikel abhängig sind.

#### 3.2.2.1 Effizienzverluste

Die Aerosolpartikel müssen aus der Umgebungsluft in das Vakuum des Instruments überführt werden. Nach einer kritischen Blende werden sie dafür durch eine aerodynamische Linse geleitet (vergleiche Abschnitt 1.2.1), welche sie zu einem Strahl mit weniger als 1 mm Durchmesser fokussiert. Aerodynamische Linsen können lediglich Partikel in einem bestimmten Größenbereich, abhängig von Abstand, Anzahl und Durchmesser der Lochblenden, fokussieren. Zu kleine Partikel werden nicht ausreichend fokussiert, zu große Partikel können den Stromlinien innerhalb der Linse nicht folgen und impaktieren auf

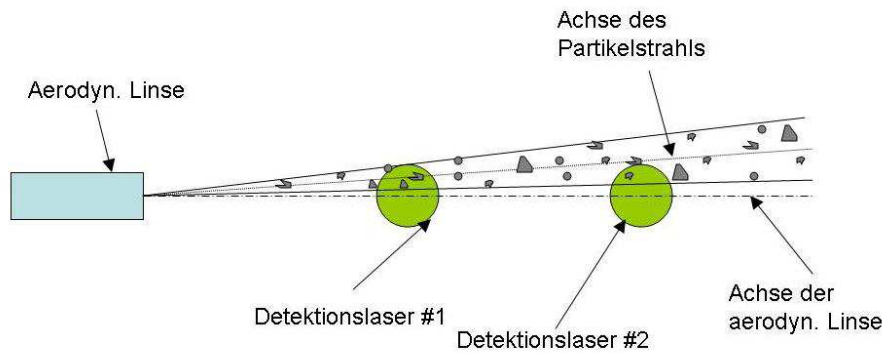


Abbildung 3.6: Partikelstrahl und Detektionslaser schematisch.

den Lochblenden. Die Transmissionseffizienz in Abhängigkeit der Partikelgröße für die hier verwendete Linse ist in Abschnitt 2.2.3 dargestellt. Die im Folgenden gemessenen Detektionseffizienzen beziehen die Transmissionsverluste in der Linse mit ein. Weitere Verluste ergeben sich aus der Divergenz und der Richtungsvarianz des Partikelstrahls. Abhängig von Größe und Form der Partikel weicht die Achse des Partikelstrahls von der Mittelachse der aerodynamischen Linse ab (vgl. Abschnitt 3.3.1.2). Auch die Divergenz des Partikelstrahls variiert mit Größe und Form der Partikel [30, 31, 37, 43]. Diese Effekte sind in erster Linie durch die aerodynamischen Gegebenheiten in der Linse, aber auch durch Fertigungsungenauigkeiten bedingt und sind entscheidend für die Detektionseffizienz, da beide Effekte dafür sorgen, dass viele Partikel an den Detektionslasern vorbei fliegen. Abbildung 3.6 zeigt den Partikelstrahl und die beiden Detektionslaser schematisch. Die Abweichung der Mittelachse des Partikelstrahls von der Mittelachse des Instruments/der aerodynamischen Linse, sowie die Divergenz des Partikelstrahls sorgen dafür, dass Partikel, die vom ersten Laser detektiert werden, vom zweiten Laser nicht mehr erfasst werden können, oder sogar an beiden Laserfoki vorbei fliegen. Im Folgenden wird die Abweichung und Divergenz des Partikelstrahls, sowie deren Abhängigkeit von Größe und Art der Partikel, beschrieben. Je nach Ausmaß des Effekts, sind die Detektionsverluste nicht durch Nachjustage der Detektionslaser zu kompensieren.

In einem ersten Versuch wurden nach Justage der Detektionslaser mit Raumluft (polydisperses Aerosol) nacheinander PSL-Partikel einer bestimmten Größe in das Instrument geleitet. Über die Software des V25-Controllers wurden die von den Photomultipliern der jeweiligen Detektionslaser #1 und #2 (Abb. 3.6) detektierten Partikeln über Zeiträume von 10 Sekunden gezählt und miteinander verglichen. Tabelle 3.4 zeigt zunächst, dass der zweite Photomultiplier weniger Partikel detektiert als der erste. Auch durch Justage der Detektionslaser lässt sich dieser Umstand nicht ändern. Des weiteren zeigt sich, dass der Effekt größenabhängig ist. Je größer der Partikeldurchmesser, desto weniger Partikel fliegen durch den zweiten Detektions-Laserstrahl und erzeugen ein Streulicht-Signal. Mit dieser Messung allein lässt sich jedoch noch nicht eingrenzen, ob die verringerte Detektionsrate auf dem zweiten Laser durch eine Aufweitung des Partikelstrahls oder durch eine

PSL geom. Durchmesser [nm]	Durchschnittlich detekt. Partikel Detektionslaser #1 [ $\frac{1}{10\cdot s}$ ]	Durchschnittlich detekt. Partikel Detektionslaser #2 [ $\frac{1}{10\cdot s}$ ]	Verhältnis detekt. Partikel Laser #2 zu Laser #1
240	420	208	0.50
300	330	141	0.43
400	326	145	0.44
500	316	130	0.41
700	248	82	0.33
900	263	79	0.30

Tabelle 3.4: Verhältnis der detektierten Partikel auf Detektionslaser #1 und #2.

von der Partikelgröße abhängige Verkippung der Achse des Partikelstrahls bedingt ist. Mit dem technischen Aufbau der Detektionslaser lässt sich der Partikelstrahl nicht exakt vermessen, da die Detektionslaser nicht in definierten Schritten durch den Partikelstrahl gefahren werden können. Aus entsprechenden Messungen mit dem Ablationslaser (siehe Abschnitt 3.3.1.2) zeigt sich jedoch, dass der Partikelstrahl sowohl divergent als auch verkippt ist und beide Eigenschaften von der Partikelgröße abhängig sind.

Diese Effekte (Strahlverkippung und Strahldivergenz) beeinträchtigen die Detektionseffizienz erheblich, lassen sich jedoch nicht vollständig verhindern, da zum einen die Fertigungsgenauigkeit begrenzt ist, zum anderen selbst eine perfekt gefertigte Linse eine Strahldivergenz durch Diffusionseffekte aufweisen würde (vgl. Abschnitt 1.1). Aus diesem Grund ist es besonders wichtig, die Detektionseffizienz ausführlich zu charakterisieren, um die Leistungsfähigkeit des Instruments unter Einbeziehung aller Komponenten zu ermitteln. Die Effekte werden nur unter Laborbedingungen ausführlich untersucht. Ob Vibrationen, wie sie beispielsweise bei flugzeuggetragenen Messungen auftreten, die Qualität des Partikelstrahls oder die Justage der Detektionslaser maßgeblich beeinträchtigen, kann nicht untersucht werden. Flugzeuggetragene Messungen haben jedoch gezeigt, dass das Instrument ausreichend vor Vibrationen und Erschütterungen geschützt ist (siehe Abschnitt 4.1.3), so dass die im Labor erzielten Leistungswerte erreicht werden können.

Weitere Effizienzverluste bei der Detektion ergeben sich aus der Abnahme der Streulichtintensität für kleinere Partikel (vgl. Abschnitt 1.2.2.2). Durch im Vakuumrezipienten gestreutes Licht detektieren die Photomultiplier ein ständiges Hintergrundsignal. Je geringer die Intensität eines Streulichtsignals eines Partikels ist, desto schwieriger ist es vom Hintergrundsignal zu unterscheiden (Signal-Rausch-Verhältnis). Für Partikel  $< 300$  nm sinkt somit die Detektionseffizienz drastisch, auch wenn die Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse in diesem Größenbereich noch bei  $\sim 100$  % liegt.

Ein weiterer Verlustmechanismus ergibt sich für große Partikelkonzentrationen aus dem Versuchsaufbau selbst. Der Abstand zwischen den beiden Detektionslasern beträgt 70 mm. Erzeugt ein Partikel auf dem ersten Detektionslaser ein Streulichtsignal, welches auch detektiert wird, so wird die erste Detektionsstufe für einen vorgegebenen Zeitraum

„blind“ geschaltet ("gateset"), das heißt, es werden keine Signale ausgewertet bis ein Signal auf dem zweiten Photomultiplier detektiert wird. Alle Partikel, die während dieser Totzeit die erste Detektionsstufe passieren, werden nicht verwertet. Damit die Datenverarbeitung im V25 nicht überlastet ist, bzw. damit der Ablationslaser nicht zu oft getriggert wird, um konstante Ausgangsenergie zu erzeugen, haben sich in der Praxis *gateset*-Zeiten  $t_{max}$  zwischen 70 und 800 ms bewährt. Damit innerhalb des *gateset*-Zeitraums im Schnitt nur ein Partikel die Detektionsstufe passiert, ergibt sich aus dem bekannten Volumenfluss in das Instrument von  $Q \approx 1.4 \frac{cm^3}{s}$  für ein *gateset* von 70 ms eine maximale Partikelkonzentration  $C_{max}$  im beprobten Volumen von:

$$C_{max}(t_{max} = 70 \text{ ms}) = \frac{1}{Q(70ms)} = 102 \frac{\#}{cm^3} \quad (3.3)$$

für ein *gateset* von 800  $\mu$ s:

$$C_{max}(t_{max} = 800 \text{ ms}) = \frac{1}{Q(800ms)} = 0.893 \frac{\#}{cm^3} \quad (3.4)$$

Liegt die Partikelkonzentration des beprobten Volumens über diesem Wert, muss davon ausgegangen werden, dass nicht mehr alle detektierten Streulichtsignale verarbeitet werden und somit die totale Detektionseffizienz sinkt. Dieser Effekt ist nicht von der Partikelgröße abhängig.

Für die folgenden Messungen der Detektionseffizienz wurden daher geringe Partikelkonzentrationen von etwa  $1 - 10 \frac{\#}{cm^3}$  verwendet, um diesen Effizienzverlust auszuschließen.

### 3.2.2.2 Versuchsaufbau und Durchführung

Die Detektionseffizienz wird im Folgenden definiert als das Verhältnis von Partikeln, die erfolgreich vom ALABAMA detektiert und größenklassifiziert wurden, zu der Anzahl der Partikel, die über die Probenluft in den Einlass des Instrumentes gelangen. Diese Definition der Detektionseffizienz berücksichtigt also alle Arten von Verlusten in der aerodynamischen Linse sowie im Vakuumrezipient.

Abbildung 3.7 zeigt den Versuchsaufbau für die Messungen der Detektionseffizienz. Die Partikel werden zunächst in deionisiertem Wasser dispergiert und in einem Aerosolgenerator (TSI Inc., Atomizer 3075) vernebelt, beziehungsweise im Falle der Rußpartikel in einem Funkengenerator (PALAS, GFG 1000) erzeugt. In einem mit Silica-Gel gefüllten Diffusionstrockner (Eigenbau) werden die Nebeltröpfchen getrocknet, so dass nur die festen Partikel zur Analyse übrig bleiben. Da die Effizienzen größenabhängig gemessen werden sollten, wurden die Partikel nach dem Trocknen in einem Differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA) (TSI Inc., 3080) gröñenselektiert, so dass zur Messung ein monodisperser Aerosolfluss zur Verfügung stand (mehrfach geladene Partikel waren von ihrer Anzahldicke vernachlässigbar). Der Aerosolfluss wurde dann geteilt und parallel in einem optischen Kondensations-Partikelzähler (TSI Inc., CPC 3010) zur Referenz und

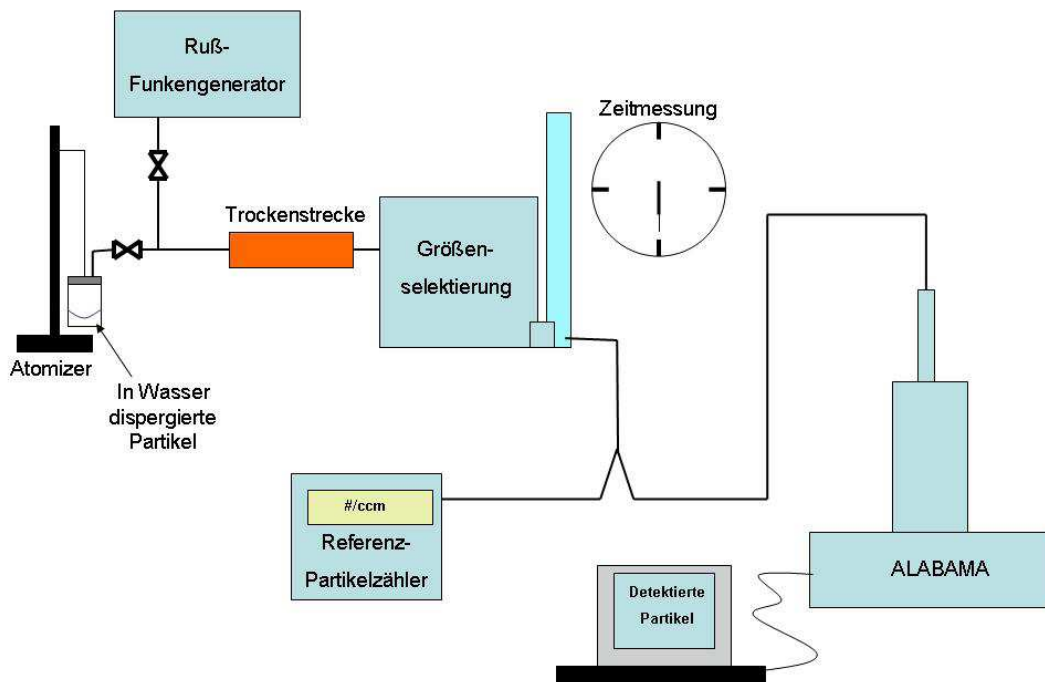


Abbildung 3.7: Versuchsaufbau für die Messung der Detektionseffizienz.

im ALABAMA gemessen. Der Kondensations-Partikelzähler eignet sich sehr gut zur Referenzmessung, da er den gesamten für ALABAMA interessanten Partikel-Größenbereich erfasst und der Messfehler gering und ausführlich charakterisiert ist. Die Messungen werden jeweils über einen definierten Zeitraum durchgeführt und die vom ALABAMA in diesem Zeitraum detektierte Partikelanzahl mit der vom CPC detektierten Anzahl verglichen.

Wie bereits in Abschnitt 1.2.1 beschrieben, ist die Beschaffenheit des Partikelstrahls nicht nur von der Größe, sondern auch der Zusammensetzung und Form der Partikel abhängig. Die Messungen wurden also nicht nur größen aufgelöst durchgeführt, sondern auch an verschiedenen Partikelsorten mit variierender Zusammensetzung und Form. Die Detektionseffizienz wurde für folgende Partikelsorten ermittelt:

- Polystyrol-Latex (PSL) – Partikel (Duke Scientific)

Die PSL-Partikel haben einen scharf definierten Durchmesser und sind sphärisch. Sie werden daher gut fokussiert und detektiert und eignen sich entsprechend, um die maximal mögliche Detektionseffizienz zu ermitteln. In der Natur kommen derart „ideale“ Partikel jedoch nur geringfügig vor.

Dichte:  $1.05 \frac{g}{cm^3}$

Form: sphärisch

Shape-Faktor: 1

gemessener Größenbereich: 200 - 900 nm (geometrischer Durchmesser)

- Natriumchlorid-Partikel

Die NaCl Partikel sind nicht sphärisch, werden also schlechter fokussiert als PSL-Partikel. Ein Vergleich der Detektionseffizienz mit den sphärischen PSL-Partikeln ist daher interessant, insbesondere da Seesalz-Partikel eine relevante Partikelklasse bei Messungen in der Atmosphäre darstellen. Kenntnisse über die Detektionsfähigkeit beziehungsweise über die Detektionseffizienz sind daher wichtig.

Dichte:  $2.17 \frac{g}{cm^3}$

Form: kubisch

Shape-Faktor: 1.08 [23]

gemessener Größenbereich: 280 - 500 nm (Mobilitätsdurchmesser)

- Ammoniumnitrat-Partikel

Ammoniumnitrat stellt ein ebenfalls häufig in der Atmosphäre vorkommendes Salz dar und kann beispielsweise in Form von Tröpfchen als Wolkenkondensationskeim dienen.

Dichte:  $1.72 \frac{g}{cm^3}$

Form: -

Shape-Faktor: 0.85 [3]

gemessener Größenbereich: 250 - 500 nm (Mobilitätsdurchmesser)

- Rußpartikel

Aufgrund seiner sehr fraktalen Struktur [58] stellen frische Rußpartikel eine Art Grenzfall dar, da sie im Gegensatz zu sphärischen Partikeln deutlich schlechter von der aerodynamischen Linse fokussiert werden. Der Partikelstrahl ist also sehr divergent, so dass viele Partikel die Detektionslaser verfehlen. Weiterhin reflektieren Rußpartikel schwach bei 532 nm [57], so dass nur wenig Streulicht zur Detektion verbleibt. Die Messung der Detektionseffizienz für Ruß stellt daher eine Art Untergrenze der Detektionseffizienz einer in der Atmosphäre relevanten Partikelklasse dar.

Dichte: Primärpartikel etwa  $2 \frac{g}{cm^3}$ , ansonsten schwer zu bestimmen

Form: fraktal [58]

Shape-Faktor: nicht genau definiert [15, 56]

gemessener Größenbereich: 300 - 800 nm (Mobilitätsdurchmesser)

Vor den Messungen wurden die aerodynamische Linse, die Detektionslaser und die Photomultiplier so justiert, dass eine maximale Detektionsrate erreicht wurde. Dazu wurden PSL-Partikel mit 300 nm Durchmesser in das Instrument gelassen und die Intensität



und Frequenz der Streulichtsignale auf beiden Photomultipliern getrennt voneinander betrachtet. Alle Komponenten wurden dann solange justiert, bis Detektionsrate und Signalintensität auf beiden Multipliern maximal war.

Jede Partikelsorte und -größe wurde über einen Zeitraum von 10 bzw. 15 Minuten gemessen. Es wurde darauf geachtet, dass etwa 100, in der Regel jedoch mehr als 500 Partikel vom ALABAMA detektiert wurden um ein statistisch relevantes Ergebnis zu erlangen.

### 3.2.2.3 Ergebnisse

Die folgenden Abbildungen zeigen die gemessenen Detektionseffizienzen für PSL-, NaCl-, Ammoniumnitrat- und Rußpartikel. Die Messfehler ergeben sich aus der Poisson-Statistik und der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung.

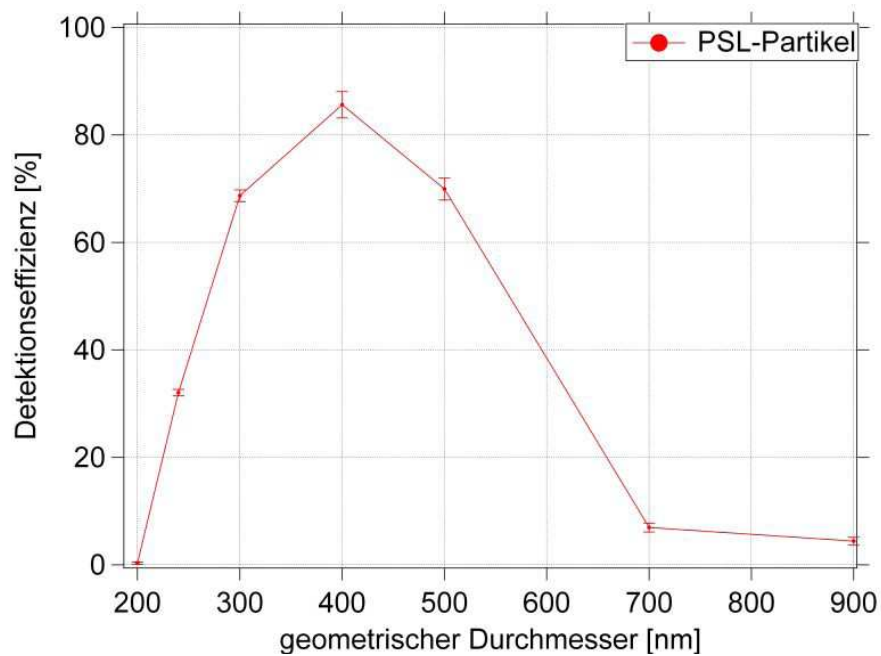


Abbildung 3.8: Detektionseffizienz von PSL-Partikeln

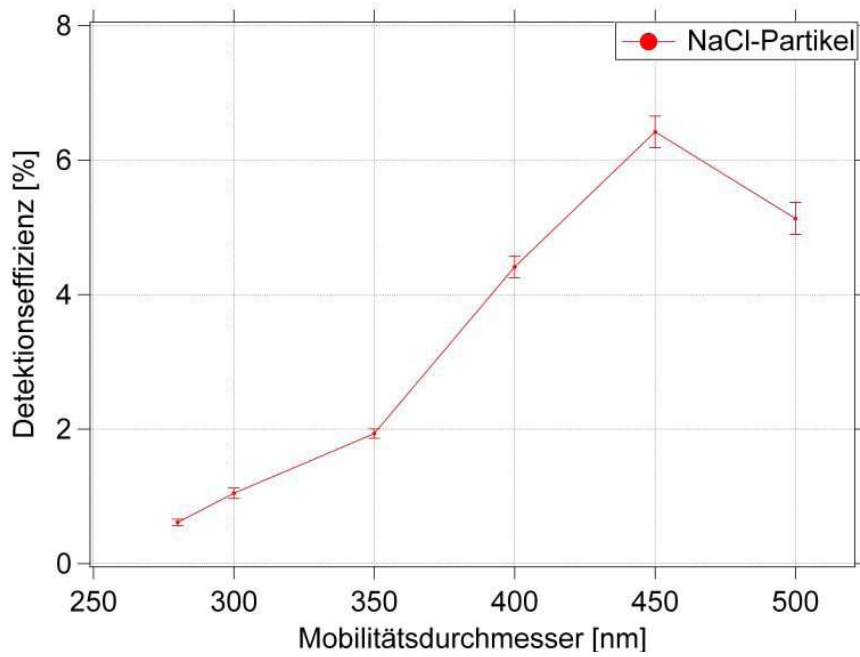


Abbildung 3.9: Detektionseffizienz von NaCl-Partikeln.

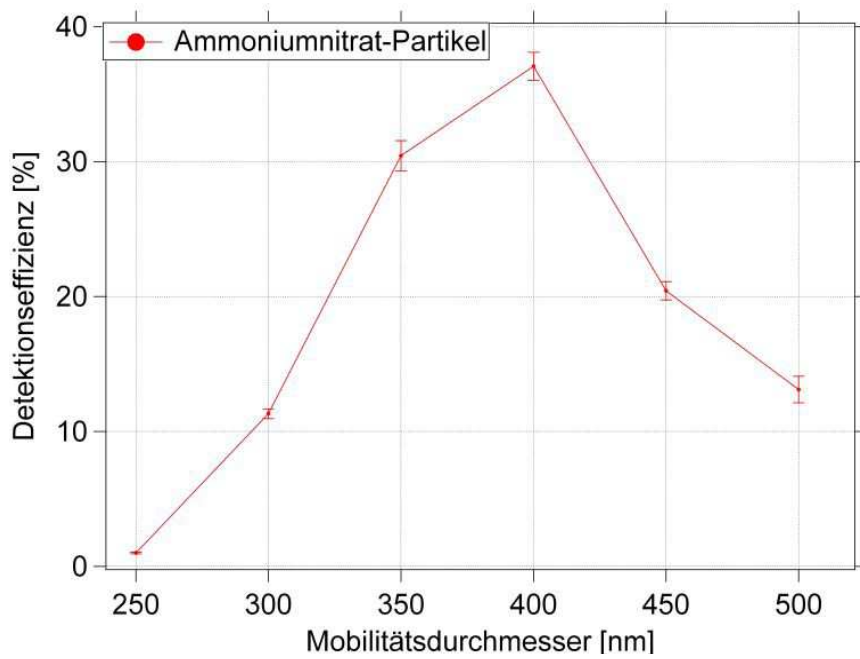


Abbildung 3.10: Detektionseffizienz von Ammoniumnitrat-Partikeln.

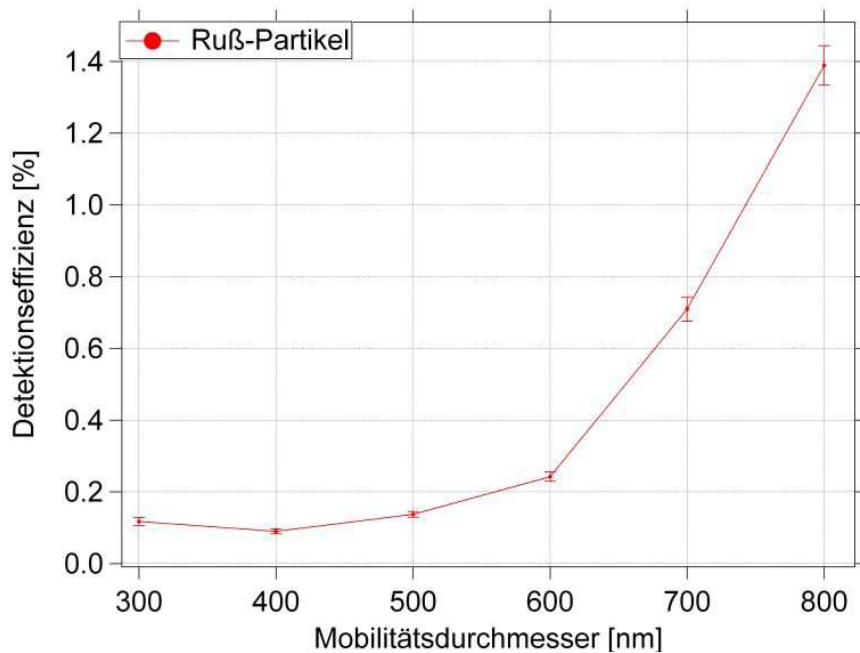


Abbildung 3.11: Detektionseffizienz von Rußpartikeln.

Die Messergebnisse für die Detektionseffizienzen decken sich gut mit den Erwartungen. Die sich aus der Zählstatistik ergebenden Fehler konnten durch lange Messungen (also einer großen absoluten Anzahl an gemessenen Partikeln) sehr gering gehalten werden. Mit den Polystyrol-Partikel (PSL) lassen sich die höchsten Detektionsraten erzielen (maximal 86 %, siehe Abbildung 3.8). Dies liegt an der sphärischen Form der Partikel, die eine gute Fokussierung und somit geringe Strahldivergenz erlauben. Auf Höhe des zweiten Detektionslasers ist der Partikelstrahl daher weniger aufgeweitet als bei Versuchen mit nicht-sphärischen Partikeln und anteilmäßig mehr Partikel fliegen durch den Laserfokus und produzieren ein Streulichtsignal. Partikel mit geringerem Durchmesser erzeugen laut Theorie weniger Streulicht und sind daher schwieriger vom Hintergrundsignal zu unterscheiden. Dies deckt sich mit der stark abfallenden Detektionseffizienz für kleinere Durchmesser der PSL-Partikel (0.3 % Detektionseffizienz bei  $d_{geom.} = 200$  nm). Größere Partikel sind zwar leicht zu detektieren, die Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse für diese sinkt aber deutlich [38]. Da die Detektionseffizienz auch diese Verluste mit einbezieht, erklärt sich die Abnahme der Detektionsrate für größere Partikel.

Ammoniumnitrat- und Natriumchlorid-Partikel zeigen die gleichen Tendenzen (Abbildung 3.9 und 3.10), jedoch bei deutlich geringeren absoluten Detektionseffizienzen. Aufgrund ihrer nicht-sphärischen Form werden die Partikel schlechter fokussiert und verpassen daher öfters den Fokus der Detektionslaser.

Die Detektionseffizienz für die mit einem Funkengenerator (PALAS, GFG 1000) erzeugten frischen Rußpartikel ist noch eine Größenordnung schlechter. Dabei ist zu beachten, dass Abbildung 3.11 den Mobilitätsdurchmesser darstellt. Aufgrund der geringen Dichte von Rußpartikeln von etwa  $0.2 - 0.25 \frac{g}{cm^3}$  [76] ist der aerodynamische Durchmesser

gemäß Gleichung 3.2 also etwa um den Faktor 3 - 4 geringer. Die aerodynamisch sehr kleinen Partikel sind entsprechend schwer zu detektieren, Partikel mit größeren Durchmessern werden nicht mehr von der Linse transmittiert. Hinzu kommt die sehr fraktale Struktur der Partikel (siehe REM-Bild in [76]), aufgrund dessen der Partikelstrahl sehr divergent ist und entsprechend die Detektionseffizienz senkt. Da die Ablationseffizienz für Rußpartikel (vgl. Abschnitt 3.3.2) über der von Natriumchlorid-Partikeln liegt, kann davon ausgegangen werden, dass die Strahldivergenz nicht deutlich stärker ausgeprägt ist. Die deutlich schlechtere Detektionseffizienz muss also auch an der hohen Absorption des schwarzen Rußes bei der Wellenlänge des Detektionslaser liegen. Alle Effekte zusammen führen zu der im Vergleich zu beispielsweise PSL-Partikeln deutlich niedrigeren Detektionseffizienz. In der Atmosphäre sind Rußpartikel überwiegend gealtert und mit verschiedenen Substanzen überzogen. Dadurch verlieren die Partikel ihre fraktale Struktur und sind leichter zu detektieren, was der in Abschnitt 5.1 gezeigte hohe Anteil an gemessenen Rußpartikeln bei Atmosphärenmessungen zeigt. Die frischen Rußpartikel zeigen also nur die Grenzen des Instruments auf, stellen aber nicht die realen Grenzen der Detektion von (überwiegend gealterten) atmosphärischen Rußpartikeln dar.

Insgesamt haben die Messungen qualitativ eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Ergebnissen gezeigt. Durch die verschiedenen Messungen konnten die Detektionseffizienzen für verschiedene relevante Partikeltypen quantifiziert werden. Bei Messungen von realer Umgebungsluft, die eine große Anzahl unterschiedlicher Partikelsorten mit größtenteils gemischter Zusammensetzung enthält, sind dadurch zwar später keine genauen quantitativen Messungen der Zusammensetzung möglich, da es zu viele nicht charakterisierte Partikelsorten gibt, jedoch können die Messungen eine grobe Abschätzung über das jeweilige Auftreten verschiedener Partikelsorten liefern.

Wie die Messungen in diesem Abschnitt gezeigt haben, variiert die Detektionseffizienz mit Größe und Art der Partikel stark, die Messungen repräsentieren also in der Regel nicht die tatsächliche Zusammensetzung des Aerosols.

### 3.3 Charakterisierung der Ablation

Nachdem ein Partikel im ersten Teil des Instruments erfolgreich detektiert wurde, soll es gezielt in der Ionisationsregion des Massenspektrometers von einem Laserpuls getroffen werden, um es zu verdampfen und zu ionisieren. Mit der aus der Flugzeitmessung bekannten Partikelgeschwindigkeit sowie den bekannten Abständen im Vakuumrezipienten und dem Massenspektrometer ist zu errechnen, wann ein zuvor detektiertes Partikel in der Ionisationsregion ankommt. Der Ablationslaser muss dann exakt getriggert werden, um mit dem 5.2 ns andauernden Laserpuls das Partikel zu treffen.

Aus Abschnitt 3.2.1 ist bekannt, dass die Partikelflugzeiten zwischen den Detektionslasern zwischen 700 und 1200  $\mu\text{s}$  betragen. Die Distanz zwischen den Detektionslasern beträgt 70 mm. Daraus ergeben sich Fluggeschwindigkeiten der Partikel zwischen 60 und 100  $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ . Der Fokus des Ablationslasers kann auf minimal 200  $\mu\text{m}$  in der Ionisationsregion fokussiert werden. Die Flugzeit der Partikel durch den Ablationsfokus beträgt somit im Extremfall nur  $\sim 2 \mu\text{s}$ . Der Ablationslaser muss also im Mikrosekundenbereich genau getriggert werden, dabei müssen alle Auslöseverzögerungen berücksichtigt werden. Da alle Verzögerungen zwischen dem Triggersignal und dem tatsächlichen Puls des Lasers bis auf wenige Nanosekunden konstant sind (vgl. Abschnitt 2.7.2) und die Auslöseverzögerung in 50 ns Inkrementen bis zu einer maximalen Trefferrate des Ablationslaser variiert werden kann, wird auf den Einfluss der Genauigkeit des Timings des Ablationslasers auf die Ablationseffizienz nicht weiter eingegangen, da der Effekt im Vergleich zu anderen Effizienz-Einbußen vernachlässigbar ist.

Den entscheidenden Einfluss auf die Ablationseffizienz hat, wie auch schon bei der Detektion, die Verkippung und Divergenz des Partikelstrahls durch die aerodynamische Linse. Da der Fokus des Ablationslasers in Flugrichtung noch deutlich weiter vom Austritt der aerodynamischen Linse entfernt liegt als die Detektionslaser, ist die Auswirkung der Verkippung und Divergenz auf die Ablationseffizienz noch signifikanter als der auf die Detektionseffizienz. Je weiter man vom Austritt der aerodynamischen Linse entfernt ist, desto weiter hat sich der Partikelstrahl aufgeweitet und desto weiter ist der Partikelstrahl von der Mittelachse der Linse entfernt. Die Breite und Position des Partikelstrahls in der Ionisationsregion sind jedoch ausschlaggebend für die Ablationsrate.

Im Gegensatz zur Detektion hat bei der Ablation auch noch das elektrische Feld in der Ionisationsregion einen Einfluss auf die Breite des Partikelstrahls. Aufgrund ihrer natürlichen Ladungsverteilung werden die Partikel beim Flug durch das E-Feld der Ionisationsregion von ihrer Flugbahn abgelenkt und der Partikelstrahl somit weiter aufgeweitet [63]. Eine Möglichkeit dieses Effekt zu minimieren wäre eine Neutralisation der Partikel vor dem Einlass des Instruments, wie es beispielsweise in [51] gezeigt wird.

Einfluss von Position und Breite des Partikelstrahls sollen im Folgenden größenabhängig für verschiedene Partikelarten untersucht werden. Nur so ist eine effektive Justage des Ablationslasers möglich, die eine maximale Trefferquote ermöglicht.

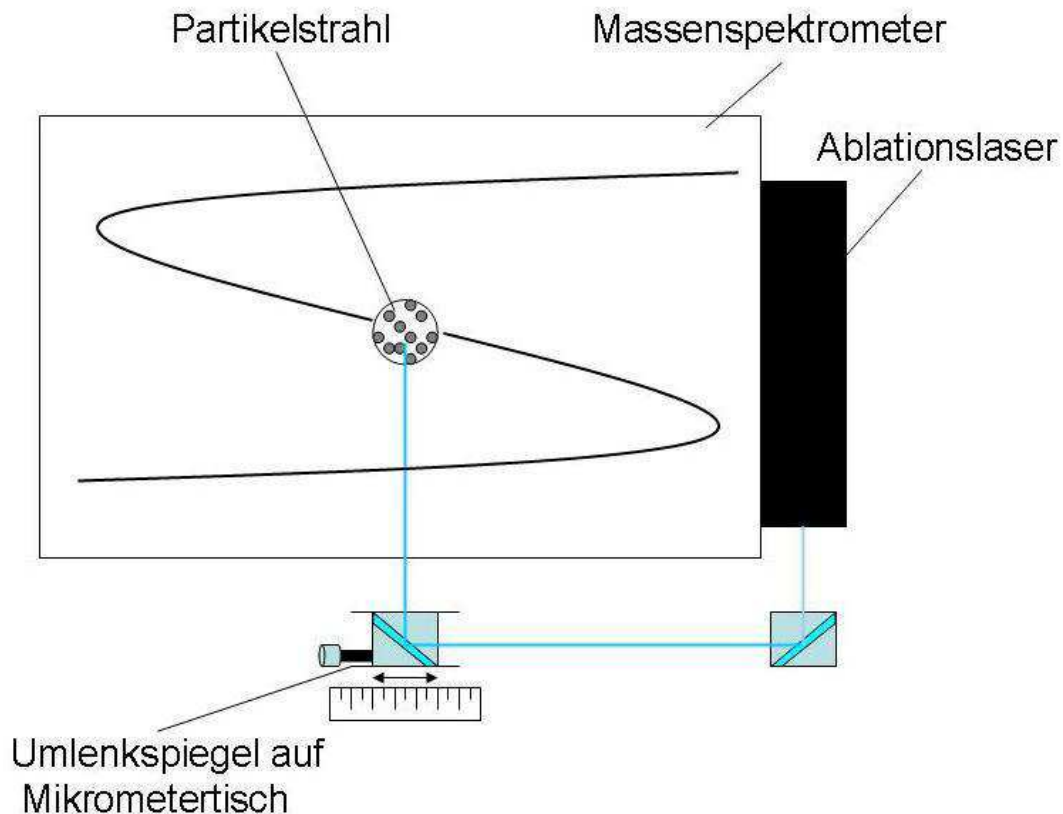


Abbildung 3.12: Vermessen des Partikelstrahls (schematisch).

### 3.3.1 Eigenschaften des Partikelstrahls

#### 3.3.1.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Abbildung 3.12 zeigt eine schematische Draufsicht des Massenspektrometers und des Ablationslasers. Das Licht des Ablationslasers wird über zwei Spiegel umgelenkt und in die Ionisationsregion geleitet. Der Partikelstrahl kommt von oben in das Massenspektrometer und verläuft mittig durch die Ionisationsregion. Die Achse des Laserstrahls und die des Partikelstrahls sind orthogonal zueinander. Der zweite Umlenkspiegel ist auf einem Mikrometertisch montiert und kann in  $5\ \mu\text{m}$ -Schritten bewegt werden, so dass der Strahlengang des Ablationslasers durch den Partikelstrahl hindurch gefahren werden kann. Dabei wird der Ablationslaser getriggert, wenn ein Partikel von den Detektionslasern erfasst wurde.

Anhand des Verlaufs der Ablationseffizienz kann man die Position des Partikelstrahls und dessen Mittelachse direkt ermitteln. Die Breite des Partikelstrahls kann mit dieser Methode nicht ermittelt werden, lediglich der „messbare Bereich“. Der Ablationslaser wird nur getriggert, wenn ein Partikel zuvor detektiert wurde. In Abbildung 3.13 ist schematisch einer der Detektionslaser sowie der Ablationslaser zweidimensional dargestellt.

Die Skizze macht den Einfluss der Breite des Partikelstrahls deutlich. Angenommen der Partikelstrahl weist für zwei Partikelgrößen die gleiche Divergenz auf, so kann es sein, dass das größere Partikel beim Durchfliegen des Detektionslasers ein messbares Streulichtsignal erzeugt, das kleinere Partikel jedoch nicht. Der Ablationslaser würde also nur für das größere Partikel ausgelöst werden und könnte ein Signal erzeugen. Dieser Effekt wird durch die gaußförmige Intensitätsverteilung des Detektionslasers noch begünstigt. Trotz gleicher Strahlbreite wäre also die „messbare Strahlbreite“ für große Partikel größer, als für kleine Partikel. Die tatsächliche Breite des Partikelstrahls in der Ionisationsregion wäre nur zu ermitteln, wenn der Ablationslaser nicht durch die Partikeldetektion ausgelöst würde, sondern mit fester Frequenz frei feuern würde. Auf diese Weise wäre jedoch die Trefferquote nahe null. Davon abgesehen, ist für die Charakterisierung der Ablationsrate die messbare Breite des Partikelstrahls interessanter, da sie die tatsächlichen Messparameter des Instrumentes widerspiegelt.

Um aus dem Verlauf der Ablationseffizienz die messbare Breite des Partikelstrahls zu ermitteln, muss außerdem der Durchmesser des Laserfokus in der Ionisationsregion bekannt sein. Eine Berechnung wäre möglich, jedoch ungenau, da der exakte Verlauf des Strahlengangs nicht bekannt ist. Das Massenspektrometer wurde daher nach dem Justieren geöffnet und ein Streifen Fotopapier mittig in die Ionisationsregion geführt. Nach dem Beschuss mit dem Laser konnte anhand der Verfärbung der Fokusdurchmesser bei der aktuellen Einstellung mit einem Mikroskop mit Skaleneinheit genau ermittelt werden.

Da es keinen direkten Bezugspunkt für die Messungen gibt, wird für die Position des zweiten Umlenkspiegels die Verschiebung des Mikrometertisches aus seiner Anfangslage angegeben. Diese kann je nach Justage der Komponenten variieren, allerdings ist für die Messung der Strahlbreite kein einheitlicher Bezugspunkt nötig. Für die Bestimmung der Positionen der Partikelstrahl-Achsen wurden für alle Messungen die gleichen Justageeinstellungen verwendet. So gibt es zwar auch keinen Bezugspunkt, die Achspositionen sind aber relativ zueinander vergleichbar. Für die Messungen wurde für den Ablationslaser ein Fokusdurchmesser von  $280 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$  eingestellt. Da die absolute Ablationseffizienz für diese Messungen irrelevant ist und die Justage daher nicht zwingend auf maximale Ablationseffizienz ausgelegt war, sind die Ablationsraten auf 1 normiert worden.

Messbare Strahlbreiten und Achsposition wurden exemplarisch für PSL- und NaCl-Partikel verschiedener Durchmesser gemessen. PSL-Partikel zeigen dabei aufgrund ihrer sphärischen Form den Idealfall, da sphärische Partikel von der aerodynamischen Linse am besten fokussiert werden. NaCl-Partikel wurden anhand der Daten aus der Partikeldetektion ausgewählt (Abschnitt 3.2.2), da sie von den bisher gemessenen Partikeln die schlechteste Fokussierbarkeit aufweisen und somit den negativen Grenzfall darstellen. Jeweils eine Partikelgröße wurde mittels eines DMA selektiert und in das Instrument geleitet. Zum Vergleich wurde der Versuch noch mit polydispenser Umgebungsluft durchgeführt.

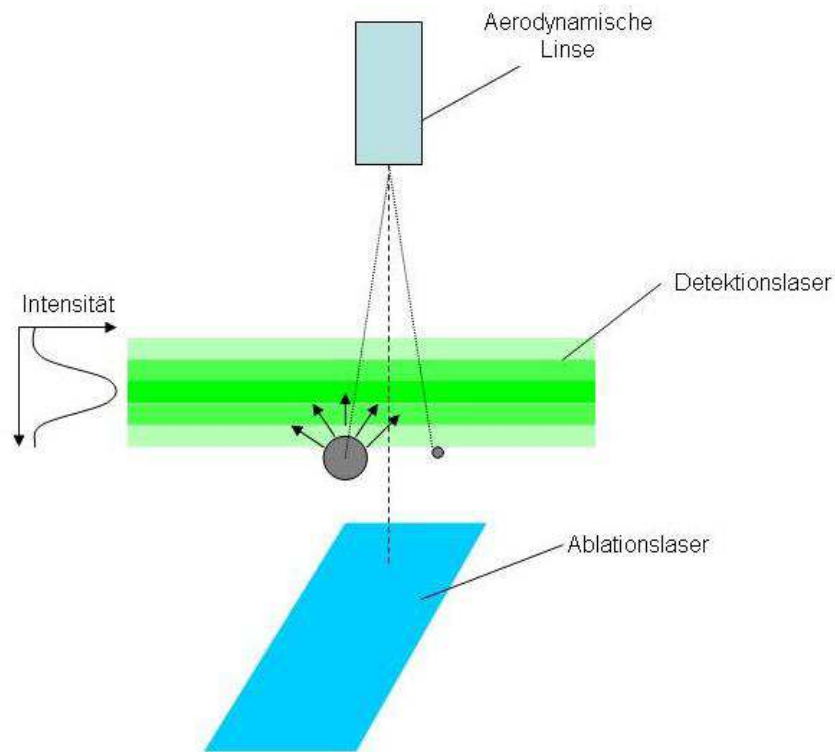


Abbildung 3.13: Anordnung der Laser schematisch.

### 3.3.1.2 Ergebnisse

Abbildung 3.14 bis 3.16 zeigen die Messkurven für PSL- und NaCl-Partikel verschiedener Durchmesser sowie für Raumluftpartikel. Dabei ist die Trefferquote gegen die Position des Ablationslaserstrahls aufgetragen. Relevant ist der Messfehler der Strahlposition. Es wurde angenommen, dass beim Verschieben der Achse des Strahlengangs mit Hilfe des Mikrometertisches durch Fertigungsungenauigkeiten und Vibrationen ein Fehler auftreten kann. Da der Aufwand, um den Messfehler genau zu ermitteln, extrem hoch wäre, wurde er pessimistisch abgeschätzt. Angesichts einer angegebenen Einstellempfindlichkeit der Mikrometertische laut Hersteller von  $1\ \mu\text{m}$ , erscheint ein Fehler von maximal  $\pm 10\ \mu\text{m}$  als realistisch.

Aus den Messwerten werden im Folgenden die Informationen zu Partikelstrahlbreite und Position ermittelt.



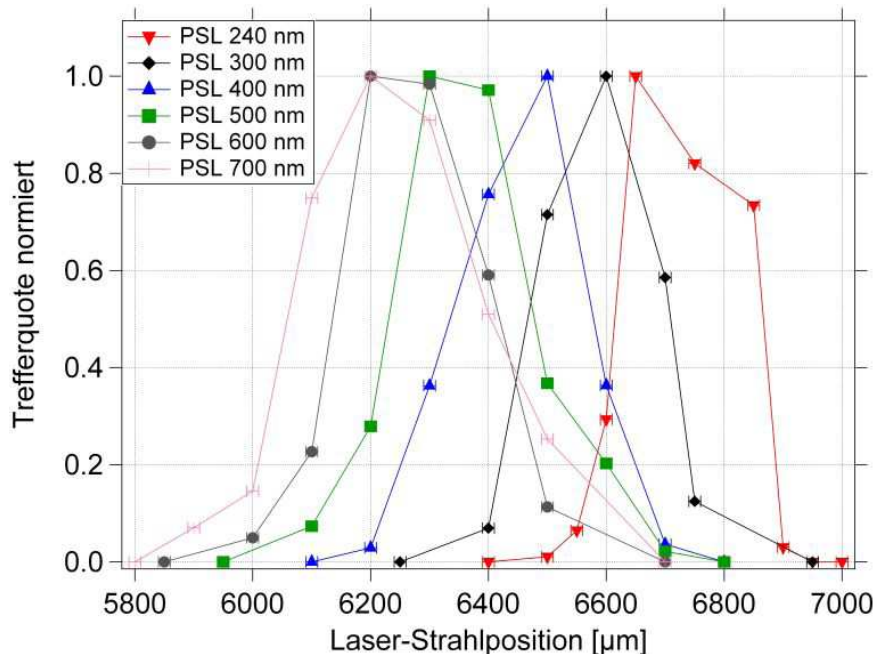


Abbildung 3.14: Trefferquoten in Abhängigkeit der Position des Ablationslaser für PSL-Partikel.

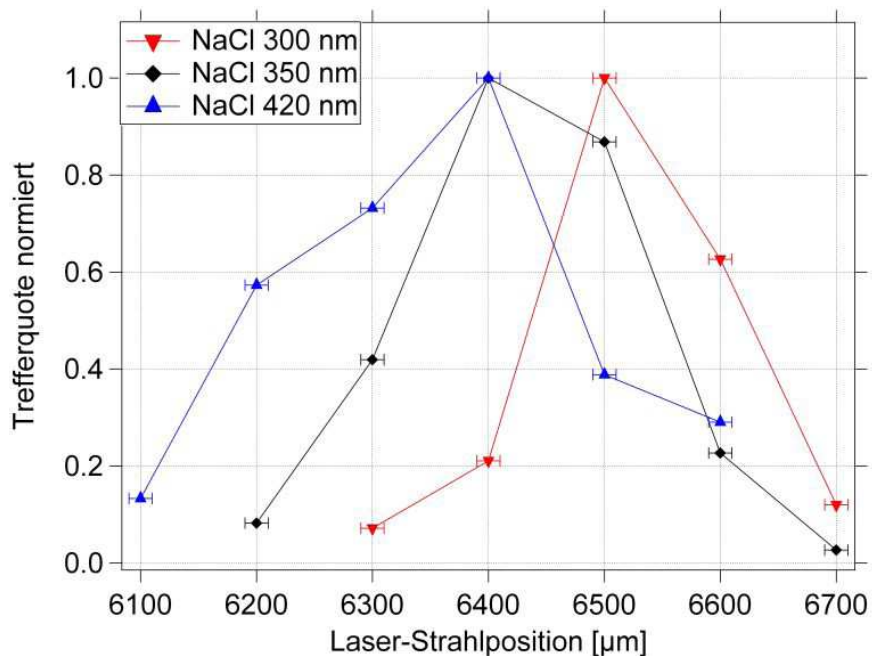


Abbildung 3.15: Trefferquoten in Abhängigkeit der Position des Ablationslaser für NaCl-Partikel.

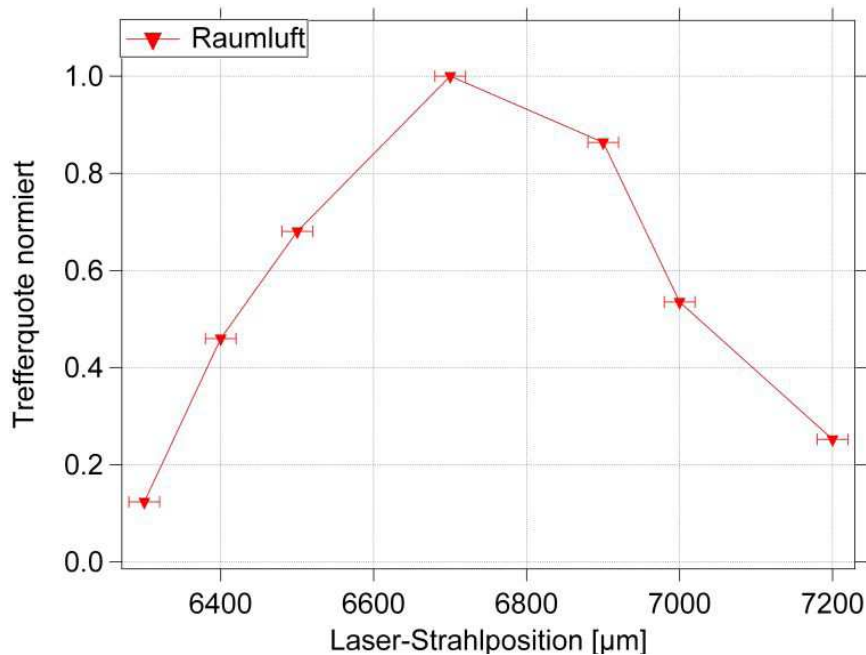


Abbildung 3.16: Trefferquoten in Abhängigkeit der Position des Ablationslaser für polydisperses Umgebungs-Aerosol.

**Messbare Strahlbreite** Um aus den Messreihen die messbare Breite der Partikelstrahlen zu ermitteln, wurde die jeweilige Messkurve mit einer Gauß-Kurve angepasst. Mit der jeweiligen Funktion der Gauß-Kurve wurden die beiden Laser-Positionen ermittelt, an denen die Ablationsrate 1% betrug. Diese Positionen wurden als „Rand“ des messbaren Teils des Partikelstrahls angenommen. Zieht man von der Distanz zwischen diesen Punkten zweimal den Radius des Laserfokus ab, ergibt sich der Durchmesser des messbaren Bereichs des Partikelstrahls. Als Fehler wurde die Standardabweichung der Halbwertsbreite des Gauß-Fits genommen, plus eine Unsicherheit von  $\pm 20 \mu\text{m}$  für die experimentelle Bestimmung des Durchmessers des Laserfokus. Abbildung 3.17 zeigt die Ergebnisse für die verschiedenen Partikelgrößen und Substanzen. Die messbare Strahlbreite ist für die nicht-sphärischen NaCl-Partikel größer als für die sphärischen PSL-Partikel. Dies deckt sich mit der Theorie, da der Partikelstrahl für nicht-sphärische Partikel eine höhere Divergenz aufweist. Für beide Partikelarten steigt die messbare Strahlbreite für größere Partikel deutlich an. Der minimal gemessene Strahldurchmesser liegt bei etwa  $300 \mu\text{m}$ , der maximale bei über  $700 \mu\text{m}$ . Dies ist für die später ermittelte Ablationseffizienz entscheidend, da dies der Größenordnung des Fokusbereichs des Ablationslasers entspricht. Im Widerspruch hierzu haben Messungen einer anderen Forschungsgruppe an einer Linse gleicher Bauart ergeben, dass die Divergenz des Partikelstrahls für größere Partikeldurchmesser tendenziell nicht größer ist [30]. Es ist daher nicht auszuschließen, dass der mit der Partikelgröße ansteigende messbare Durchmesser, wie er hier beobachtet wird, durch die Messmethode begründet ist, wie in Abbildung 3.13 dargestellt. Größere Partikel werden

auch noch gemessen, wenn sie den Fokus des Detektionslasers nur streifen, kleine hingegen nicht. Größere Partikel können also weiter von der Mittelachse des Partikelstrahls entfernt sein als kleine, damit der Ablationslaser noch ausgelöst wird. Dadurch steigt die messbare Strahlbreite mit zunehmendem Partikeldurchmesser.

Da der Effekt aufgrund des Verhältnisses von Partikeldurchmesser zu Durchmesser des Detektionslaser-Fokus überproportional groß erscheint, wäre eine andere Erklärung eine Fertigungsungenauigkeit in der verwendeten Linse. Dies kann eine Aufweitung des Partikelstrahls für große Partikel bewirken, auch wenn dieser Effekt für baugleiche Linsen nicht bekannt ist. Um dies weiter zu untersuchen, muss die Strahlbreite mit Hilfe der Detektionslaser an weiteren Positionen innerhalb des Vakuumrezipienten vermessen werden. Mikrometertische, die entsprechende Messungen ermöglichen, werden in Zukunft an die Halterungen der Detektionslaser montiert.

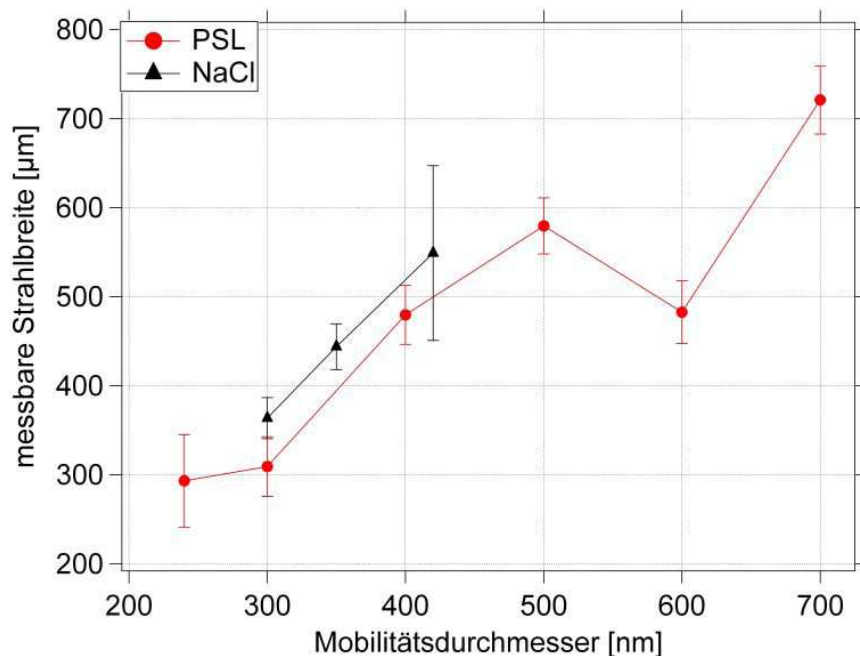


Abbildung 3.17: Messbarer Durchmesser des Partikelstrahls für PSL- und NaCl-Partikel in Abhängigkeit ihres Durchmessers.

**Strahlposition** Aus den Messreihen in Abschnitt 3.3.1.2 kann für die verschiedenen Partikeldurchmesser die Position der Mittelachse des jeweiligen Partikelstrahls ermittelt werden. Dazu wurde wieder eine Gauß-Kurve durch die Messpunkte gelegt und die Position des Maximums bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.18 dargestellt. Die Abbildung zeigt die absolute Position des Mikrometertisches (vergl. Skizze 3.12) zum Zeitpunkt maximaler Trefferrate. Der Fehler ergibt sich aus der Standardabweichung des Gauß-fits, sowie eines abgeschätzten Fehlers von  $\pm 20 \mu\text{m}$ , der sich wieder aus der Ungenauigkeit der Bestimmung des Fokusbereichs ergibt (siehe Abschnitt 3.3.2.1).

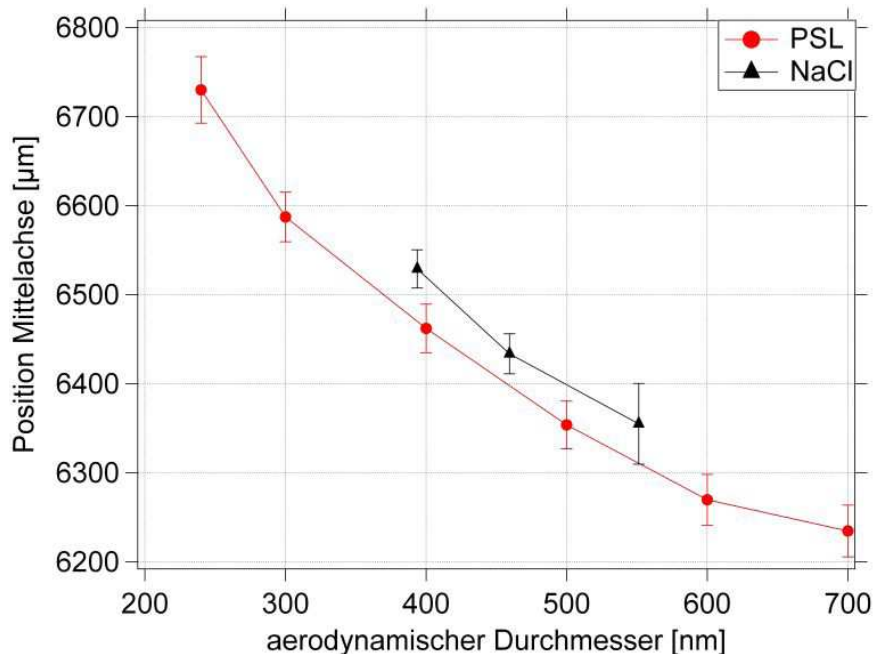


Abbildung 3.18: Position der Mittelachse des Partikelstrahls in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser.

Da es bedingt durch den Aufbau des Instrumentes keinen Referenzpunkt für die Justage des Ablationslasers gibt, ist der Absolutwert der Strahlachsenposition nicht aussagekräftig. Da aber alle Messungen unmittelbar hintereinander mit exakt gleicher Justage aller Komponenten (aerodynamische Linse, Detektionslaser, Ablationslaser, Umlenkspiegel, Detektoren, etc.) durchgeführt wurden, können die Werte relativ zueinander verglichen werden.

Es zeigt sich, dass die Achse des Partikelstrahls sich für verschiedene Partikelgrößen bewegt. Über den gesamten Größenbereich beträgt die Verschiebung in der Ionisationsregion dadurch etwa  $500 \mu\text{m}$ . Die Verkippung des Partikelstrahls liegt dabei für die sphärischen PSL-Partikel und die kubischen NaCl-Partikel in der gleichen Größenordnung, ist also nicht von der Partikelform abhängig. Partikel mit gleichem aerodynamischen Durchmesser werden annähernd an die gleiche Position fokussiert. Die geringfügigen Unterschiede könnten durch die verschiedenen shape-Faktoren der Partikeltypen begründet sein. Der Effekt ist ausschließlich durch die Fokussiereigenschaften der aerodynamischen Linse bedingt. Da die Position des Maximums der Ablationsrate bestimmt wurde, hat die Messmethode (durch Detektion getriggerte Ablation) keinen Einfluss, wie es bei der Bestimmung der Strahlbreite der Fall war. Der Effekt der Partikelstrahl-Verkippung ist signifikant, da der Fokus des Ablationslasers einen Durchmesser zwischen  $250 \mu\text{m}$  und  $700 \mu\text{m}$  hat (siehe Abschnitt 3.3.2) und somit in der Größenordnung der Bewegung des Partikelstrahls liegt.

Die Ergebnisse zeigen, dass es nicht möglich ist, bei einem polydispersen Partikelstrahl

eine Trefferquote von  $\sim 100\%$  zu erreichen, da viele Partikel zwangsläufig den Fokus des Ablationslasers verfehlen. Umso wichtiger ist es die Effekte genau charakterisiert zu haben, nur so ist es möglich eine Justage des Ablationslasers zu finden, die eine maximale Trefferrate ermöglicht.

### 3.3.2 Ablationseffizienz

Ein entscheidendes Leistungsmerkmal eines Einzelpartikel-Massenspektrometers ist die Ablationseffizienz, also das Verhältnis von Partikeln, die vom Ablationslaser getroffen wurden, zu den von den beiden Detektionslasern erfolgreich detektierten Partikeln. Es gibt mehrere Möglichkeiten die Ablationseffizienz zu definieren. Im Folgenden gilt ein Partikel als detektiert, wenn es an beiden Detektionslasern ein messbares Streulichtsignal erzeugt und die daraus errechnete Geschwindigkeitsinformation erfolgreich verarbeitet und gespeichert wurde. Als vom Ablationslaser getroffen gilt ein Partikel, wenn es zumindest teilweise verdampft und ionisiert wurde, und die Ionen ein messbares Signal auf mindestens einem der beiden Photomultiplier im Massenspektrometer erzeugen. Diese Definition ist die praktikabelste, da sie die Ablationseffizienz auf die tatsächlich nutzbaren Massenspektren bezieht, außerdem ist sie direkt messbar. Eine weitere Vereinbarung muss für die Justage des Ablationslasers getroffen werden. Wie in Abschnitt 3.3.1.2 gezeigt, verkippt sich die Achse des Partikelstrahls für verschiedene Partikelgrößen. Um für jede Partikelgröße die maximale Ablationsrate zu ermitteln, müsste also der Ablationslaser für jede Größe nachjustiert werden. Diese Art der Bestimmung der Ablationsrate würde allerdings nicht die Trefferrate bei einer realen Messung mit polydisperserem Aerosol widerspiegeln, da der Ablationslaser nur einmal justiert werden kann und dann für die Messung aller Partikelgrößen und -arten eingesetzt wird.

Für die folgenden Messungen wurde daher eine reale Messung simuliert. Zunächst wurden PSL Partikel mit 400 nm Durchmesser (dies entspricht etwa der Mitte des Messbereiches) in das Instrument geleitet und der Ablationslaser so justiert, dass die Ablationsrate maximal ist. Für die Messungen der weiteren Partikelgrößen wurde die Justage nicht verändert. Die gemessene größenabhängige Ablationsrate stellt daher nicht die maximal mögliche, sondern die unter realen Bedingungen ohne Nachjustage erreichbare dar. Erst in einem zweiten Schritt wurde exemplarisch für den kleinsten Fokussdurchmesser auch die maximal mögliche Ablationsrate mit Nachjustieren des Lasers ermittelt.

Da ein Partikel nur als getroffen gilt, wenn es auch ionisiert wurde, spielt die Leistungsdichte des Lasers eine entscheidende Rolle. Justiert man die Fokussierblende des Ablationslasers so, dass der Fokussdurchmesser in der Ionisationsregion sehr groß ist, trifft man zwar viele Partikel, allerdings ist die Leistungsdichte gegebenenfalls nicht hoch genug, um alle Partikeltypen auch zu verdampfen und zu ionisieren. Die Ablationsraten wurden daher für verschiedene Fokussdurchmesser und Partikelarten untersucht, um ein möglichst vollständiges Bild der Ablationseffizienz zu bekommen.

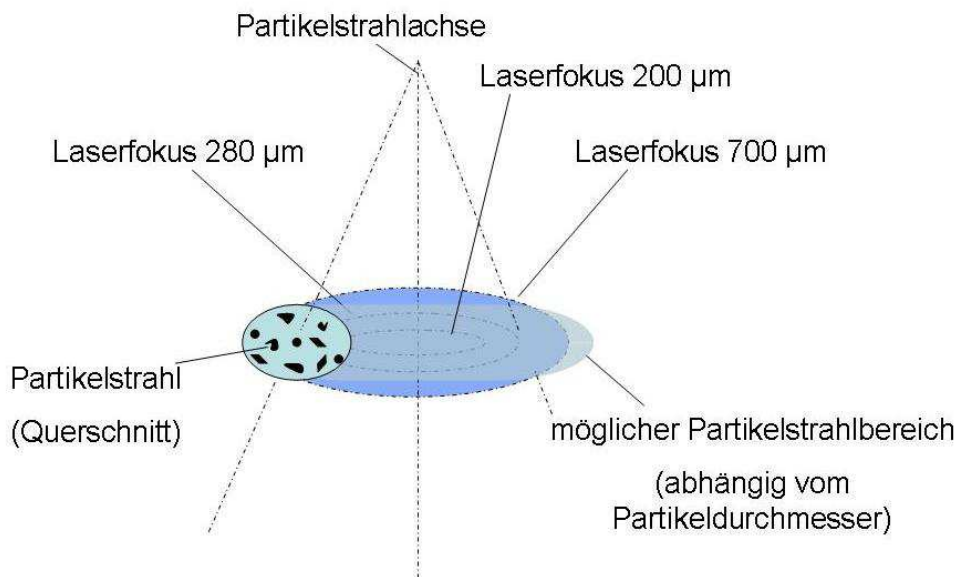


Abbildung 3.19: Ablationslaser und Partikelstrahlbereich schematisch.

### 3.3.2.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Der Versuchsaufbau ist identisch zu dem zur Bestimmung der Partikelstrahlbreite- und Position, vergleiche Abschnitt 3.2.2.2. Nach dem Erzeugen, Trocknen und Selektieren einer bestimmten Partikelart und -größe wird das Aerosol zunächst detektiert und daraufhin der Ablationslaser ausgelöst.

Für die Justage des Lasers werden zunächst 400 nm PSL-Partikel produziert und in das Instrument geleitet. Für alle weiteren Messungen wird die Justage des Ablationslasers exakt beibehalten.

Um den Einfluss der Leistungsdichte des Ablationslasers zu untersuchen, wurde die Fokussierlinse verschoben, um den Fokussdurchmesser des Ablationslasers in der Ionisationsregion zu variieren. Dabei wurden die Durchmesser 200 µm, 280 µm und 700 µm gewählt. 200 µm ist der minimal mögliche Fokussdurchmesser. 700 µm wurde gewählt, da mit einem derart großen Fokus ein Großteil des Partikelstrahls abgedeckt ist, jedoch zu untersuchen ist, ob die Leistungsdichte noch ausreicht um verschiedene Partikelarten zu verdampfen und zu ionisieren. 280 µm Fokussdurchmesser wurde gewählt, um eine weitere Messreihe zur Validierung zwischen den beiden anderen Durchmessern zu erhalten. In Abbildung 3.19 ist eine schematische Ansicht des Ablationslasers mit verschiedenen Fokussdurchmessern, sowie der Partikelstrahlbereich dargestellt. Der mögliche Partikelstrahlbereich überdeckt dabei, abhängig von Durchmesser und Verkippung des Partikelstrahls, einen weiten Bereich, was sich aus den Messungen in 3.3.1.2 und 3.3.1.2 ergibt.

Aus der Energie des Lasers von 8.2 mJ und einer Pulsdauer von 5.2 ns pro Schuss ergeben sich für die verschiedenen Fokussdurchmesser die in Tabelle 3.5 aufgeführten Leistungsdichten.

Fokussdurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	Leistungsdichte [ $\frac{W}{m^2}$ ]
200	$5.02 \cdot 10^{13}$
280	$2.56 \cdot 10^{13}$
700	$3.14 \cdot 10^{12}$

Tabelle 3.5: Leistungsdichte des Ablationslasers bei verschiedenen Fokussdurchmessern.

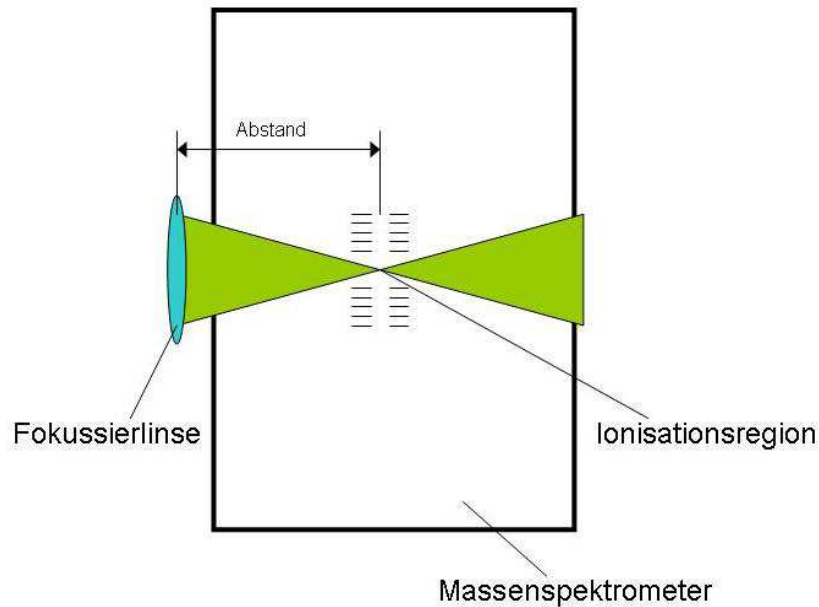


Abbildung 3.20: Abstand der Fokussierlinse von der Ionisationsregion schematisch.

Die Position der Linsen lässt sich zwar theoretisch so bestimmen, dass der Fokus in der Ionisationsregion einen bestimmten Durchmesser hat, in der Praxis ist es jedoch kaum möglich, alle Komponenten so exakt zu justieren, dass die theoretisch ermittelten Maße und Abstände exakt verwendet werden können. Aus diesem Grund wurden die Fokussdurchmesser in der Ionisationsregion mit Hilfe von Fotopapier real gemessen und die Justage entsprechend angeglichen. Dazu wurde das Massenspektrometer geöffnet und ein Fotopapier mittig in die Ionisationsregion geführt. Nach einem Schuss mit dem Laser auf das Papier konnte der Durchmesser unter dem Mikroskop vermessen und die Justage der Laseroptik, insbesondere die Lage der letzten Fokussierlinse (siehe Abb. 3.20), sukzessive angepasst werden. Abbildung 3.21 zeigt die Aufnahmen des Fotopapiers auf das mit dem Ablationslaser bei verschiedener Justage der Linse geschossen wurde (je ein Puls). Die gemessenen Abstände, die die Fokussierlinse von der Ionisationsregion hatte, um den jeweiligen Fokussdurchmesser zu erreichen, sind in Tabelle 3.6 dargestellt. Für die Vermessung des Durchmessers unter dem Lichtmikroskop wird eine Ableseungenauigkeit von

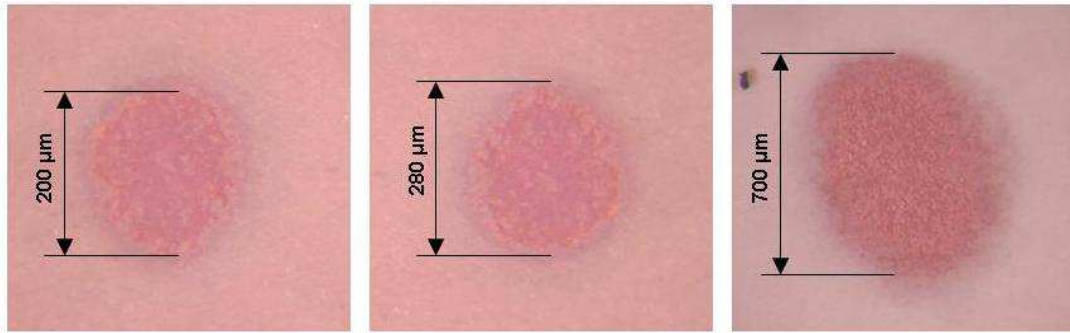


Abbildung 3.21: Mikroskop-Aufnahmen von mit dem Laser beschossenen Fotopapier.

Gemessener Fokussdurchmesser in der Ionisationsregion [ $\mu\text{m}$ ]	Gemessener Abstand der Fokussierblende von der Ionisationsregion [mm]
200 $\pm$ 20	200.1 $\pm$ 0.5
280 $\pm$ 20	197.3 $\pm$ 0.5
700 $\pm$ 20	193.6 $\pm$ 0.5

Tabelle 3.6: Abstand der Fokussierblende zur Ionisationsregion um bestimmte Fokussdurchmesser in der Ionisationsregion zu erzielen.

$\pm$  20  $\mu\text{m}$  angenommen, für die Messung des Linsenabstands mit einem Messschieber eine Ungenauigkeit von  $\pm$  0.5 mm. Mit diesen Abständen der Fokussierlinse wurden Versuche zur Ablationseffizienz durchgeführt.

Die Ablationseffizienz variiert für verschiedene Partikeltypen, da die nötige Ionisierungsenergie von der chemischen Zusammensetzung des Partikels abhängt. Die Ionisierbarkeit und damit auch die Ablationseffizienz ist somit direkt von der Leistungsdichte des Lasers abhängig. Die Ablationseffizienz wurde daher für verschiedene Partikelsorten bestimmt. Tabelle 3.7 zeigt die für die Charakterisierung verwendeten Partikelsorten mit ihrer jeweiligen Ionisierungsenergie. Polystyrol-Partikel sind erfahrungsgemäß leicht zu ionisieren und werden aufgrund ihrer sphärischen Form gut von der aerodynamischen Linse fokussiert. Sie eignen sich daher, um die maximal mögliche Ablationseffizienz des Instrumentes zu bestimmen. Natriumchlorid, Arizona Test Dust und Ruß repräsentieren wichtige Bestandteile atmosphärischen Aerosols. Natriumchlorid kommt in natürlichem Aerosol zum Beispiel in Form von Seesalz vor, Arizona Test Dust soll natürlichen Mineralstaub repräsentieren. Insbesondere aufgrund ihrer Form (NaCl: kubisch, ATD: unregelmäßig, Ruß: fraktal-artig) ist es nötig die Ablationseffizienz für diese Partikeltypen zu bestimmen, da sie von der aerodynamischen Linse schlecht fokussiert werden und daher zu erwarten ist, dass die Ablationseffizienz deutlich unter der von sphärischen Aerosolpartikeln liegt. Ammoniumnitrat ist neben Ammoniumsulfat eines der Hauptbestandteile des anorganischen sub-Mikrometer Aerosols.



Partikeltyp	Chem. Formel / Abkürzung	Ionisierungsenergie [eV]
Polystyrol-Partikel	PSL	7.6
Natriumchlorid	NaCl	8.93
Ammoniumnitrat	$NH_4NO_3$	-
Ruß	$C_n$	11.26
Arizona Test Dust	ATD	-

Tabelle 3.7: Charakterisierte Partikeltypen mit jeweiliger Ionisierungsenergie (Quelle Ionisierungsenergie: NIST-Datenbank).

### 3.3.2.2 Ergebnisse

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, wurde die Ablationseffizienz für verschiedene Partikelsorten bei verschiedenen Durchmessern des Laserfokus in der Ionisationsregion bestimmt. Für alle Messungen wurden geringe Partikelkonzentrationen von etwa  $1 - 10 \frac{\#}{cm^3}$  produziert (ausgenommen Raumluft). Zusätzlich wurde der Laser vor jeder Messung etwa 200 mal „blind“, das heißt ohne Auslösesignal der Triggerkarte, abgefeuert. Ohne diese zeitliche Abstimmung des Laserpulses wurde kein einziges Partikel ionisiert. Es kann also davon ausgegangen werden, dass keine zufälligen Treffer das Messergebnis verfälschen.

Zunächst wurde die Ablationseffizienz für Umgebungsaerosol bestimmt. Dazu wurde nicht-prozessierte Raumluft in das Instrument geleitet und gemessen. Die Aerosole wurden weder getrocknet noch größenselektiert. Mit dieser Messung werden realistische Ablationseffizienzen für Feldmessungen unter Umgebungsbedingungen ermittelt. Wie erwartet, nimmt die Ablationsrate mit geringerem Fokussdurchmesser ab (Abb. 3.22). Die Messfehler ergeben sich aus dem Poisson-Fehler und der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung bei der Berechnung der Ablationseffizienz. Für einen Fokussdurchmesser von  $700 \mu m$  liegt die Ablationsrate bei 93 %. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Abschnitt 3.3.1.2, in der eine maximale Partikelstrahlbreite von etwa  $900 \mu m$  für Umgebungsluft-Partikel ermittelt wurde, die also leicht über dem Durchmesser des Ablationslaser-Fokus liegt. Die Messung zeigt außerdem, dass der Großteil des natürlichen Umgebungsaerosols schon bei dieser Leistungsdichte des Lasers ionisiert wird. Die 7 % der Partikel, die nicht ionisiert werden, haben entweder eine zu hohe Ionisierungsenergie, sie haben den Laserfokus verfehlt, oder das Auslösesignal für den Ablationslaser-Puls kam nicht zur richtigen Zeit. Welcher dieser Effekte dominiert, ist anhand der Ergebnisse nicht zu unterscheiden, da alle drei Effekte zu dem Effizienzverlust beitragen. Für kleinere Fokussdurchmesser nimmt die Ablationseffizienz erwartungsgemäß ab, da ein größerer Anteil an Partikeln den Laserfokus aufgrund der Strahldivergenz verpasst und somit nicht ionisiert wird.

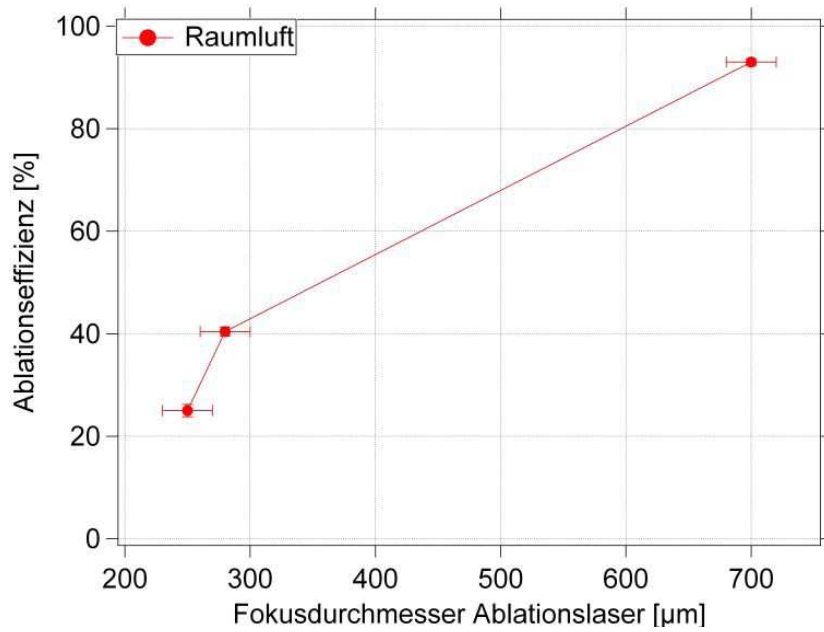


Abbildung 3.22: Ablationseffizienz für Umgebungs-aerosol bei verschiedenen Fokusbereich-messern (Messfehler der Ablationseffizienz: Poisson-Fehler / Gauß'sche Fehlerfortpflanzung).

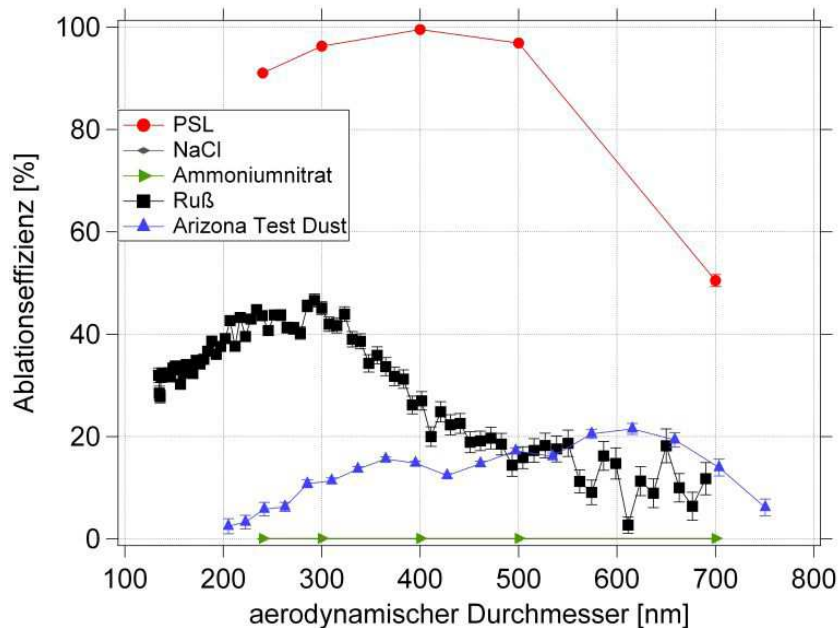


Abbildung 3.23: Ablationseffizienz für verschiedene Partikelarten. Fokusbereich: 700 µm (Messfehler: Poisson-Fehler / Gauß'sche Fehlerfortpflanzung).

Um eine präzisere Charakterisierung zu erhalten, wurden die Messung für die verschiedenen zuvor beschriebenen Partikel separat durchgeführt. Die Daten für Ruß und Arizona Test Dust stammen dabei aus Messungen an einer Atmosphärensimulationskammer (AIDA - Aerosols and Heterogeneous Chemistry in the Atmosphere, Karlsruhe, Oktober 2008).

Die Rußpartikel wurden mit einem Funkengenerator (PALAS, GFG 1000) erzeugt und anschließend in die Simulationskammer geleitet. Die Partikel konnten dann unter verschiedenen simulierten atmosphärischen Bedingungen gemessen werden. Die Größenverteilung der detektierten Partikel wurde mit der Größenverteilung der ionisierten Partikel verglichen. Aus dem Vergleich ließ sich die Ablationseffizienz größen aufgelöst ermitteln.

Alle anderen Ablationseffizienzen wurden unter Laborbedingungen ermittelt, dabei wurde das Aerosol zunächst größen selektiert und erst anschließend gemessen. Für einen Fokusbereich von 700  $\mu\text{m}$  liegt die Ablationseffizienz für PSL-Partikel über einen weiten Größenbereich (240 - 500 nm) zwischen 90 und 100 % (Abb. 3.23). Der Maximalwert liegt bei 99.5 %, es kann also davon ausgegangen werden, dass die Auslöseverzögerung für den Ablationslaser extrem genau funktioniert und geringere Ablationseffizienzen bei anderen Substanzen/Fokusbereichen dadurch bedingt sind, dass Partikel entweder am Laserfokus vorbei fliegen, oder die Energie zum Ionisieren nicht ausreicht.

Für größere Partikel nimmt die Ablationseffizienz ab, da der Ablationslaser auf maximale Ablationsrate bei 400 nm Partikeln justiert wurde. Größere Partikel werden wie in Abschnitt 3.3.1.2 beschrieben von der aerodynamischen Linse in eine andere Richtung abgelenkt und verfehlen dadurch den Laserfokus.

Für Ruß- und ATD-Partikel ist die Ablationsrate bei 700  $\mu\text{m}$  Fokusbereich tendenziell deutlich niedriger ( $< 50$  %). Die Rußpartikel haben eine fraktal-artige Form und werden daher schlechter fokussiert als die ATD-Partikel. Da die Ablationseffizienz für Rußpartikel dennoch über der von ATD liegt, kann daraus gefolgert werden, dass die schlechtere Ablationseffizienz des ATD neben der Strahldivergenz auch entscheidend durch eine schlechtere Ionisierbarkeit begründet ist.

Ammoniumnitrat und Natriumchlorid wurden bei diesem Fokusbereich überhaupt nicht ionisiert. Da die Detektionseffizienz für Ammoniumnitrat nicht derart schlechter ist als für PSL-Partikel, ist die schlechtere Ablationseffizienz nicht durch eine höhere Partikelstrahldivergenz, sondern eine schlechtere Ionisierbarkeit begründet. Um Ammoniumnitrat und Natriumchlorid zu ionisieren, muss der Fokusbereich des Ablationslasers in der Ionisationsregion verringert und damit die Leistungsdichte erhöht werden.

Abbildung 3.24 zeigt die gleichen Messungen, jedoch mit der Fokussierlinse so verschoben, dass der Fokusbereich in der Ionisationsregion 280  $\mu\text{m}$  beträgt. Die Ablationseffizienz für PSL ist tendenziell geringer, außerdem fällt die Kurve steiler und früher ab. Dies lässt sich durch den kleineren Fokusbereich begründen, da Partikel verschiedenen Durchmessers wie gezeigt in verschiedene Richtungen fokussiert wurden und der Laserfokus nun einen kleineren Bereich des Partikelstrahls abdeckt. Bei einem Laserfokus von 700  $\mu\text{m}$  Durchmesser fliegen die Partikel dann immer noch durch den Laserfokus, während beim Laserfokus von 280  $\mu\text{m}$  eine geringere räumliche Abweichung ausreicht, um den Fokus zu verpassen. Die Ablationseffizienz hängt nun also stärker vom

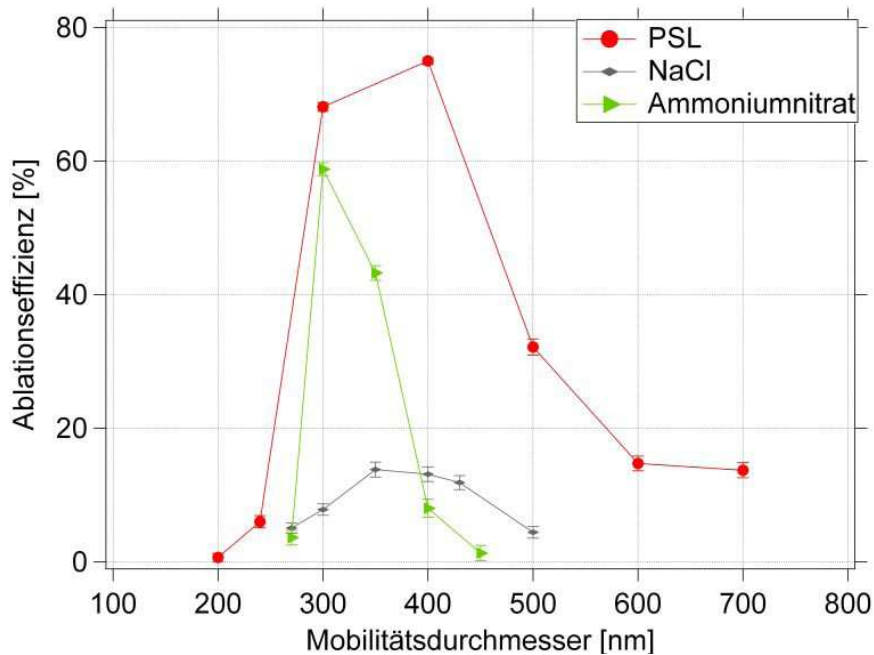


Abbildung 3.24: Ablationseffizienz für verschiedene Partikelarten. Fokusbereich: 280  $\mu\text{m}$  (Messfehler: Poisson-Fehler / Gauß'sche Fehlerfortpflanzung).

Partikeldurchmesser ab.

Die Ablationseffizienz für Ammoniumnitrat und Natriumchlorid ist bei der Verkleinerung des Laserfokus von 700 auf 280  $\mu\text{m}$  von null auf Werte bis zu 60 % (Ammoniumnitrat) beziehungsweise knapp 20 % (Natriumchlorid) angestiegen. Die Leistungsdichte des Lasers reicht also nun aus, um die beiden Partikelarten zu ionisieren. Da die Detektionseffizienz für Ammoniumnitrat deutlich besser ist als für Natriumchlorid, ist es nicht eindeutig, ob die bessere Ablationseffizienz für Ammoniumnitrat durch eine geringere Strahldivergenz, oder eine leichtere Ionisierbarkeit begründet ist.

Eine letzte Messung wurde mit einem Fokusbereich von 200  $\mu\text{m}$  durchgeführt. Abbildung 3.25 zeigt die Ergebnisse der Messung. Es zeigt sich, dass die Ablationseffizienz für Natriumchloridpartikel trotz kleinerem Fokusbereich angestiegen, die von Ammoniumnitratpartikeln jedoch gesunken ist. Es lässt sich also schließen, dass die schlechtere Ablationseffizienz der Natriumchlorid-Partikel in erster Linie dadurch begründet ist, dass diese Partikel sich nur schwer ionisieren lassen. Die sinkende Ablationseffizienz der Ammoniumnitrat-Partikel ist beim kleinen Fokusbereich wiederum auf die Partikelstrahldivergenz zurückzuführen, die sich nicht durch die Erhöhung der Energiedichte des Laserfokus kompensieren lässt.

Zusätzlich sind in Abb. 3.25 die Ablationseffizienzen für PSL- und Natriumchloridpartikel dargestellt, wenn man den Ablationslaser für jede Partikelgröße so nachjustiert, dass die Ablationsrate maximal wird. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ablationseffizienz in den Randbereichen durch das Nachjustieren ansteigt. Dennoch lässt sich keine konstante

Ablationseffizienz über den gesamten Größenbereich erzielen, da sich mit dem Nachjustieren zwar der Effekt der sich verschiebenden Partikelstrahl-Achse kompensieren lässt, nicht jedoch die Divergenz des Partikelstrahls. Für den 700  $\mu\text{m}$  Fokusbereich ist der Effekt durch das Nachjustieren daher deutlich geringer, so dass die Ablationseffizienzen ohne Nachjustieren vergleichbar sind.

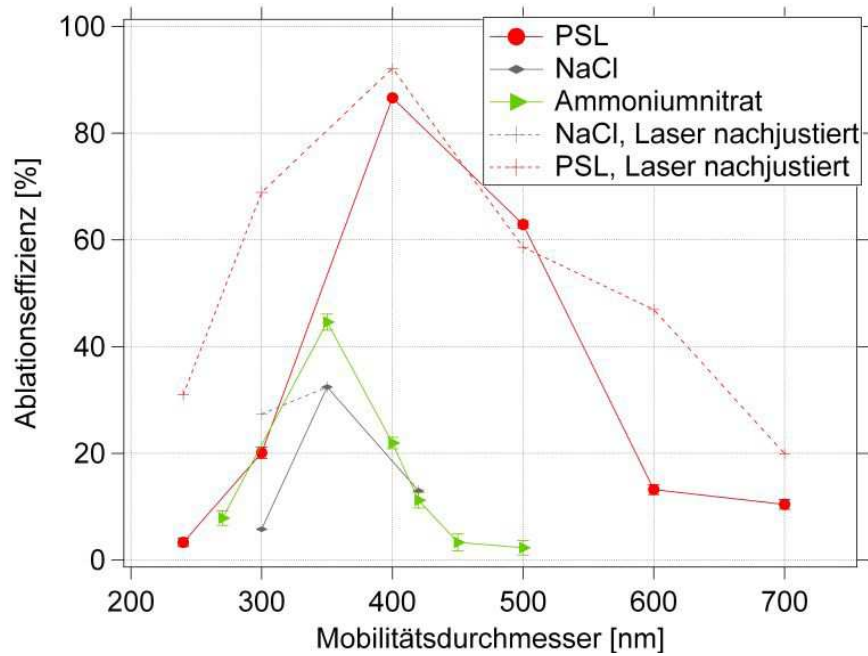


Abbildung 3.25: Ablationseffizienz für verschiedene Partikelarten. Fokusbereich: 200  $\mu\text{m}$  (Messfehler: Poisson-Fehler / Gauß'sche Fehlerfortpflanzung).

## 3.4 Charakterisierung von Massenspektrometer und Datenaufnahme

In diesem Abschnitt sollen die Leistungsdaten des Flugzeit-Massenspektrometers und der beteiligten Komponenten in der Praxis ermittelt werden. Dazu zählt insbesondere die Massenauflösung des Massenspektrometers. Da die tatsächlichen Werte von den simulierten Werten abweichen, wird die Auflösung anhand von real gemessenen Spektren ermittelt. Weiterhin wurde die Auflösung des digitalen Oszilloskopes ermittelt, welches die Daten aufzeichnet und die Auflösung der Spektren somit auch beeinflussen kann. Im Anschluss werden typische Spektren von im Labor erzeugten Aerosolen exemplarisch dargestellt.

### 3.4.1 Reproduzierbarkeit der Spektren

Aufgrund der Laserdesorption-/ionisation der Partikel unterliegen die Massenspektren gewissen Schwankungen, bedingt durch Variationen in dem Ablationsprozess. Die Ionen fragmentieren unterschiedlich, haben unterschiedliche Ausgangsgeschwindigkeiten und unterliegen einer räumlichen Verteilung, starten also von verschiedenen Ausgangspositionen [80]. Daher unterscheiden sich die Massenspektren auch für gleiche Partikel bei gleichen Versuchsbedingungen in der Auflösung, der Intensität und zeitlichen Position (Massenspringen) der Peaks.

Im Folgenden soll diese Variabilitäten genau charakterisiert werden. Insbesondere die Auflösung und das Massenspringen sind entscheidend für eine genau Zuordnung der Signalpeaks zu jeweils einem Masse-Ladungs-Verhältnis ( $\frac{m}{z}$ ).

#### 3.4.1.1 Zeitliche Reproduzierbarkeit

Da der Partikelstrahl divergent ist und die Breite des Partikelstrahls in der Ionisationsregion von der Größenordnung dem Durchmesser des Fokaldurchmessers des Ablationslasers entspricht, werden Partikel an unterschiedlichen Positionen innerhalb der Ionisationsregion vom Ablationslaser getroffen und ionisiert. Für verschiedene Partikel haben die Ionen also verschiedene Startpunkte innerhalb der Ionisationsregion, von denen aus sie beschleunigt werden. Mit dieser örtlichen Ungenauigkeit bei der Ablation variiert entsprechend auch die Flugzeit der Ionen, trotz gleichem Masse-Ladungs ( $\frac{m}{z}$ ) - Verhältnisses. Diese Variation in der Flugzeit wird auch als „Massenspringen“ bezeichnet.

Der Effekt muss ausreichend charakterisiert werden, da er, neben der Auflösung der Massenspektren, entscheidend für die eindeutige Zuordnung der Ionen-Flugzeit zu einem bestimmten  $\frac{m}{z}$ -Verhältnis ist. Dazu wurde zunächst mit einem Rußgenerator (PALAS, GFG 1000) polydisperses Ruß-Aerosol erzeugt und in das ALABAMA geleitet. Ruß ist für diese Messungen gut geeignet, da die einzelnen Massenspektren sehr ähnlich sind. Außerdem sind die Signale leicht einem  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis zuzuordnen, da das Spektrum von den Signalen der  $C_n$ -Moleküle dominiert ist, welche einen charakteristischen Abstand von 12 Masseneinheiten zueinander haben. Abbildung 3.26 zeigt ein typisches Massenspektrum eines Rußpartikels. Deutlich lassen sich die Peaks der  $C_n$ -Moleküle erkennen und

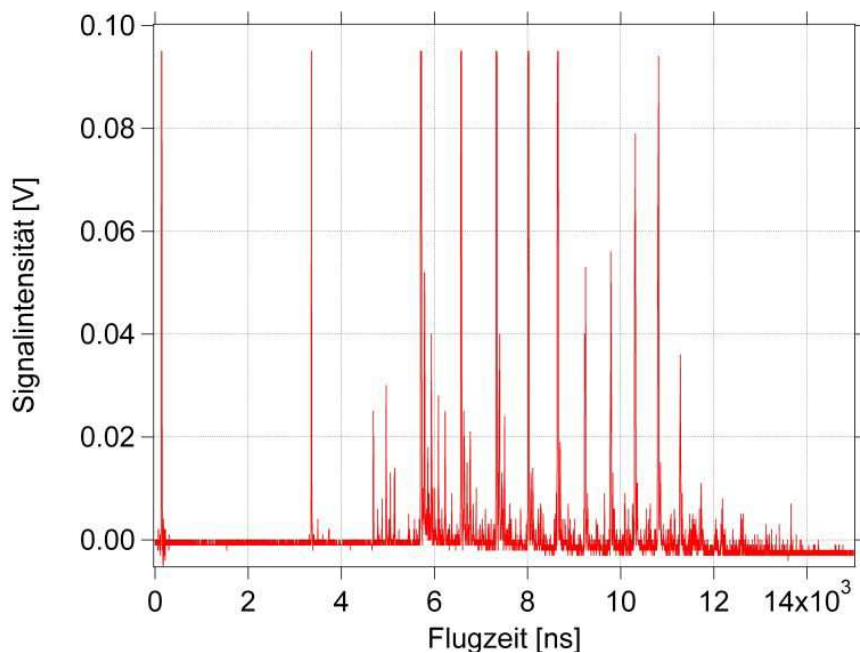


Abbildung 3.26: Typisches Massenspektrum eines Rußpartikels (positive Ionen = Kationen).

zuordnen. Da so das  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis einiger Peaks bekannt ist, lässt sich eine Kalibrationsfunktion ermitteln, welche jeder Flugzeit ein entsprechendes  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis zuordnet. In der Regel werden die Flugzeiten den Wurzeln der zugehörigen  $\frac{m}{z}$  - Verhältnisse zugeordnet, da sich auf diese Weise eine lineare Kalibrationsfunktion ergibt.

Für die Untersuchung des Massenspringens wurden separat die Anionen- und Kationen-Spektren von etwa 140 Rußpartikeln ausgewertet. Um eine eventuelle Abhängigkeit vom  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis zu untersuchen, wurden exemplarisch die Peaks von  $\frac{m}{z} = 48$  ( $C_4$ ) und  $\frac{m}{z} = 108$  ( $C_9$ ) untersucht.

Um das Massenspringen zu quantifizieren, wurde durch jeden Peak eine Gaußkurve gelegt und so die Peakmitte bestimmt, welche die Flugzeit für die Ionen dieser Masse angibt. Die Abbildungen 3.27 bis 3.30 zeigen jeweils ein Histogramm der Flugzeiten der  $C_4$  bzw.  $C_9$  Ionen von 142 (Anionen) beziehungsweise 141 (Kationen) Ruß-Massenspektren. In Tabelle 3.8 ist die jeweilige durchschnittliche Ionen-Flugzeit angegeben, ermittelt als Mittelwert der Signale aller gemessenen Spektren. Die Abweichung ergibt sich aus der Standardabweichung aller Gauß-fits.

Mit der jeweiligen Kalibrationsfunktion konnten die Abweichungen der Flugzeit in Masseneinheiten umgerechnet werden.

Die Flugzeit für die Anionen ist im Durchschnitt kürzer als für die Kationen gleicher Masse. Dies kann an der höheren Extraktionsspannung auf Seiten der Anionen liegen, welche sich im Rahmen des Tunings des Massenspektrometers (vgl. Abschnitt 3.4.2) ergeben haben. Des weiteren ist es möglich, dass der Partikelstrahl nicht genau mittig durch

die Ionisationsregion verläuft und diese Asymmetrie des Ortes der Ionenformation nicht vollständig durch die zweistufige Beschleunigung der Ionen ausgeglichen werden kann. Eine nicht mittige Ionisationsregion würde auch die Unterschiede bei der Massenauflösung von Anionen und Kationen erklären (Abschnitt 3.4.3).

Das Massenspringen für die Kationen-Spektren ist deutlich ausgeprägter als bei den Anionen. Die Signale der Anionen variieren um 0.15 ( $\frac{m}{z} = 48$ ) beziehungsweise 0.31 Masseneinheiten ( $\frac{m}{z} = 108$ ) von Spektrum zu Spektrum. Das Massenspringen steigt also für höhere Massen leicht an. Bei den Kationen springen die Signale um 1.03 beziehungsweise 1.02 Masseneinheiten. Die Variation ist also deutlich stärker als bei den Anionen, der Unterschied für die verschiedenen Ionenmassen ist jedoch vernachlässigbar.

Das starke Massenspringen bei den Kationen lässt sich ebenfalls durch eine asymmetrische Flugbahn der Partikel durch das Instrument begründen, welche aus einer Ablation jenseits der Mitte der Ionisationsregion resultiert. Die Simulationen des Herstellers des Massenspektrometers (TOFWERK AG, Schweiz) haben ergeben, dass eine nicht-mittige Startpositionen der Ionen zu einem deutlichen Massenspringen führen kann. Der Effekt trat zwar auch nach wiederholter Neujustage des Partikelstrahls und der Detektions- und Ablationslaser auf, jedoch gibt es noch keinen Mechanismus, um eine mittige Justage des Partikelstrahls zu überprüfen oder zu garantieren. In einem nächsten Schritt muss eine exakt symmetrische Justage sichergestellt und das Massenspringen bei den Kationen dadurch auf das Niveau der Anionen reduziert werden.

Das Massenspringen ist bei der Laserablationsmassenspektrometrie allgemein bekannt. Um die Signale dennoch den Massen eindeutig zuzuordnen zu können, muss für jedes Spektrum eine eigene Kalibrierfunktion ermittelt werden. Dies ist möglich, wenn es eine Vorkalibrierung anhand eines bekannten Spektrums gibt, in dem die Signale den Massen zugeordnet werden können. Alle weiteren Spektren, die mindestens zwei Signal-Peaks aufweisen, können mit einer entsprechenden Funktion so angeglichen werden, dass die Peaks ganzen Massen zugeordnet werden und das Massenspringen somit kompensiert wird. Ein entsprechender Algorithmus ist bereits in der Datenauswertung implementiert. Das stärkere Massenspringen bei den Kationen stellt daher in der Praxis kein Problem dar.

$\frac{m}{z}$	Anzahl Spektren	Anion / Kation	Durchschn. Flugzeit [ns]	Standardabweichung als $\frac{m}{z}$
48	142	Anionen	3059.76 +/- 4.86	+/- 0.15
108	142	Anionen	4552.27 +/- 6.62	+/- 0.31
48	141	Kationen	3270.27 +/- 34.15	+/- 1.03
108	141	Kationen	4866.91 +/- 22.66	+/- 1.02

Tabelle 3.8: Abweichungen der Flugzeit bei Ionen mit gleichem  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis.



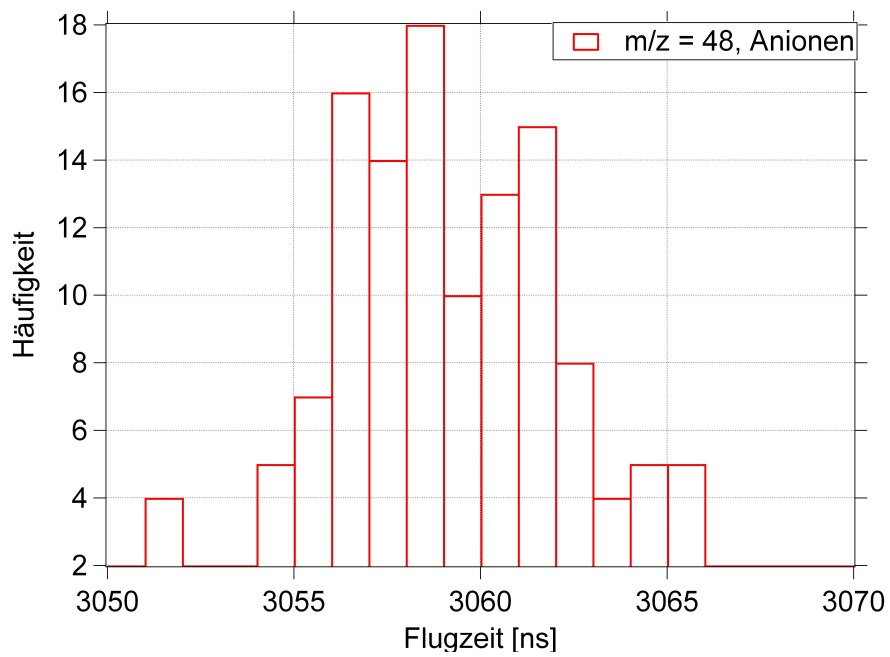


Abbildung 3.27: Histogramm der Flugzeiten von  $C_4^-$  Ionen.

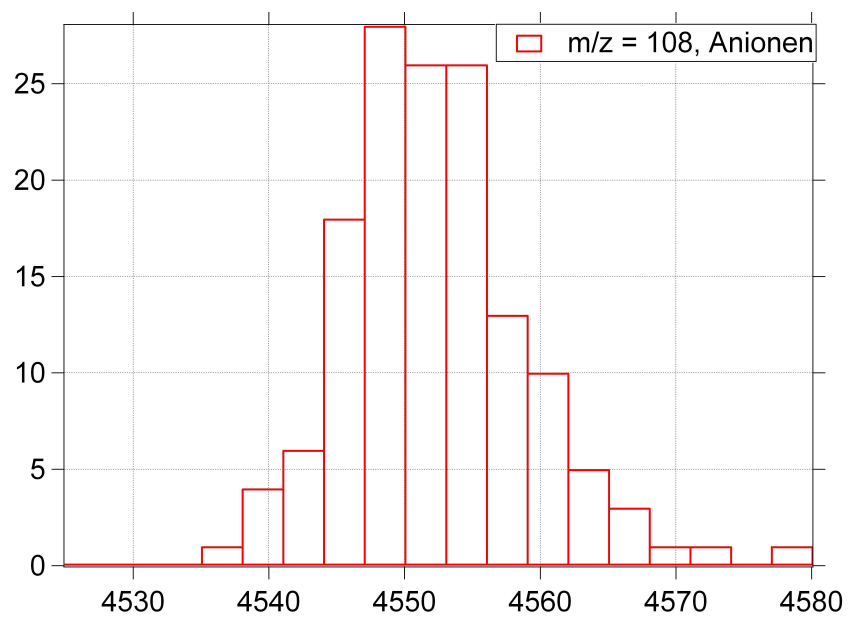


Abbildung 3.28: Histogramm der Flugzeiten von  $C_9^-$  Ionen.

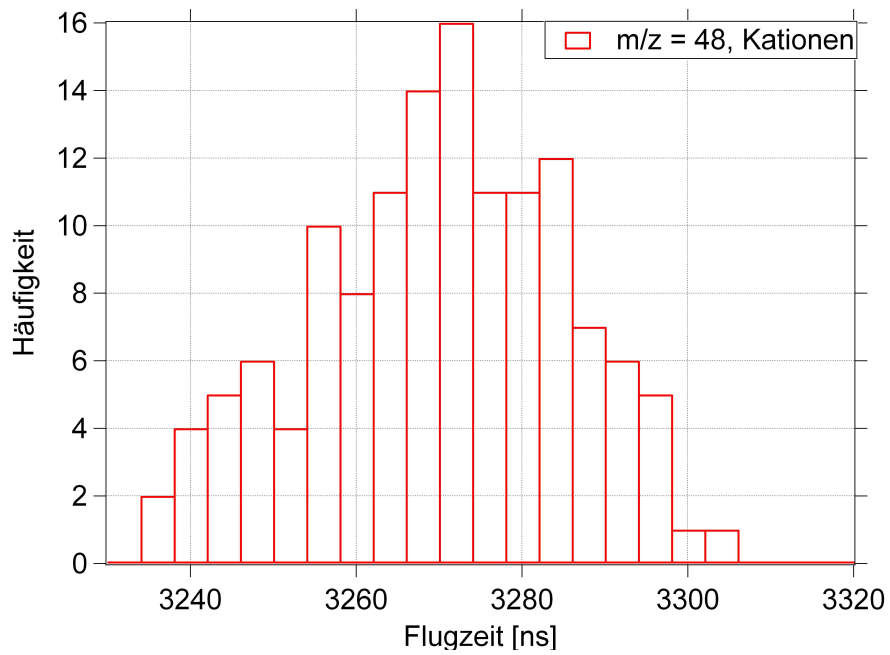


Abbildung 3.29: Histogramm der Flugzeiten von  $C_4^+$  Ionen.

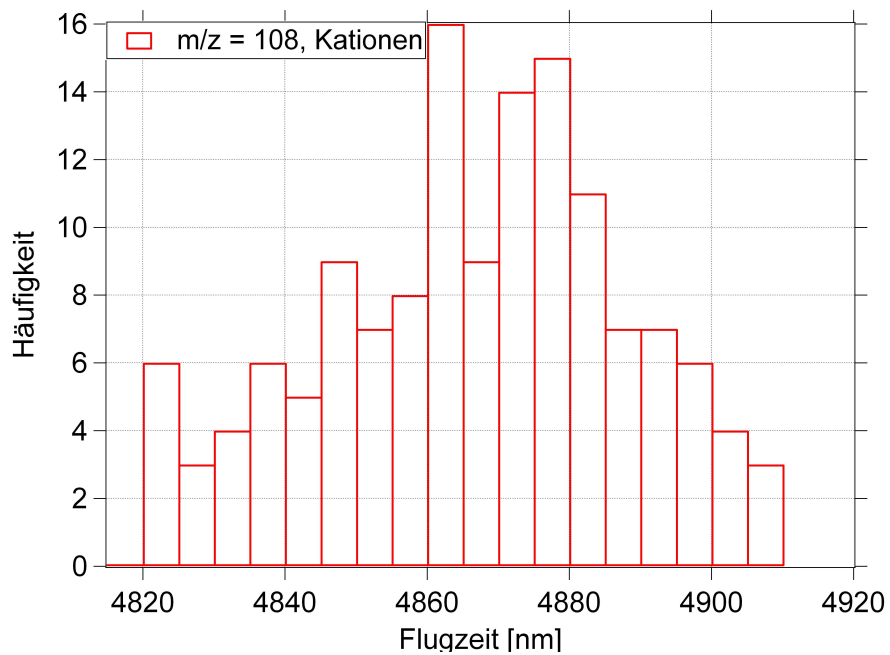


Abbildung 3.30: Histogramm der Flugzeiten von  $C_9^+$  Ionen

### 3.4.1.2 Reproduzierbarkeit der Signalintensität

Neben der Reproduzierbarkeit der Flugzeit der Ionen ist es auch wünschenswert bei gleichen Partikeln und gleichen Randbedingungen die gleichen Signalintensitäten für die einzelnen  $\frac{m}{z}$ -Signale zu erzielen. Aufgrund des komplexen Ablations- und Ionisationsprozesses mit dem Laser ist eine einheitliche Signalstärke aber praktisch nicht zu erreichen.

Um die Signalschwankungen zu untersuchen, wurde wieder mittels Rußgenerator (PALAS, GFG 1000) Rußaerosol produziert und gemessen. Um möglichst einheitliche Bedingungen bei der Ablation zu schaffen, wurden nur Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von  $180 \pm 10$  nm berücksichtigt. Exemplarisch wurde in den Anionenspektren nach dem  $C_5^-$  ( $\frac{m}{z} = 60$ ) Signal gesucht und die Signalintensität in Volt bestimmt. Signale, die größer als der Aufnahmebereich der Datenaufnahmekarte waren, wurden nicht berücksichtigt. Abbildung 3.31 zeigt das Histogramm der ermittelten Signalintensitäten der  $C_5^-$  Ionen. Die mittlere Signalintensität beträgt 0.23 V mit einer Standardabweichung von 0.21 V. Die Signalintensität schwankt also signifikant von Partikel zu Partikel.

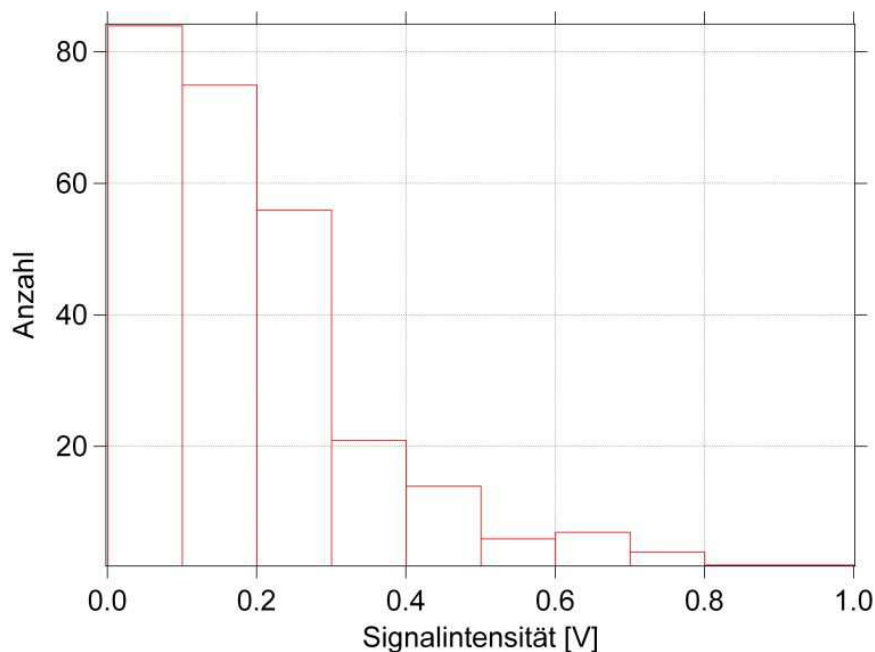


Abbildung 3.31: Histogramm der Signalintensitäten der Ionen  $C_5^-$ .

Um die chemische Zusammensetzung eines Partikels quantitativ zu bestimmen sind nicht nur die Peakintensitäten, sondern insbesondere das Verhältnis der Peakintensitäten zueinander entscheidend. Für die Abbildung 3.32 wurden daher mit der gleichen Methode aus dem gleichen Datensatz von jedem einzelnen Spektrum die Peakintensitäten der  $C_1^-$  bis  $C_9^-$  Signalpeaks bestimmt. Die Peakintensitäten wurden dann jeweils auf die Gesamtsumme aller Peaks des Spektrums normiert. Es wurde also für jeden einzelnen Peak dessen Anteil am gesamten Spektrum ermittelt.

Der mittlere Anteil der  $C_1^-$  bis  $C_9^-$  Signalpeaks am Gesamtsignal (inklusive Standardabweichung) ist im Diagramm 3.32 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass das Verhältnis der Peakintensitäten zueinander stark schwankt. Dennoch lassen sich diverse Kriterien ableiten, welche unter anderem zur Klassifizierung eines Partikels herangezogen werden können. So müssen bei Spektren von Rußpartikel beispielsweise die Ionensignale der  $C_7^-$  bis  $C_9^-$  Kohlenstoffcluster etwa um den Faktor 4 kleiner sein, als die der  $C_2^-$  bis  $C_4^-$  Cluster. Ist dies nicht der Fall, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um eine andere Partikelklasse handelt. Insgesamt schwanken die Verhältnisse der Signalintensitäten innerhalb eines Spektrums also wie erwartet stark, bewegen sich jedoch in deutlichen Grenzen, aus denen sich für bestimmte Partikelklassen, welche einzeln untersucht werden müssten, Kriterien zur Klassifizierung ableiten lassen.

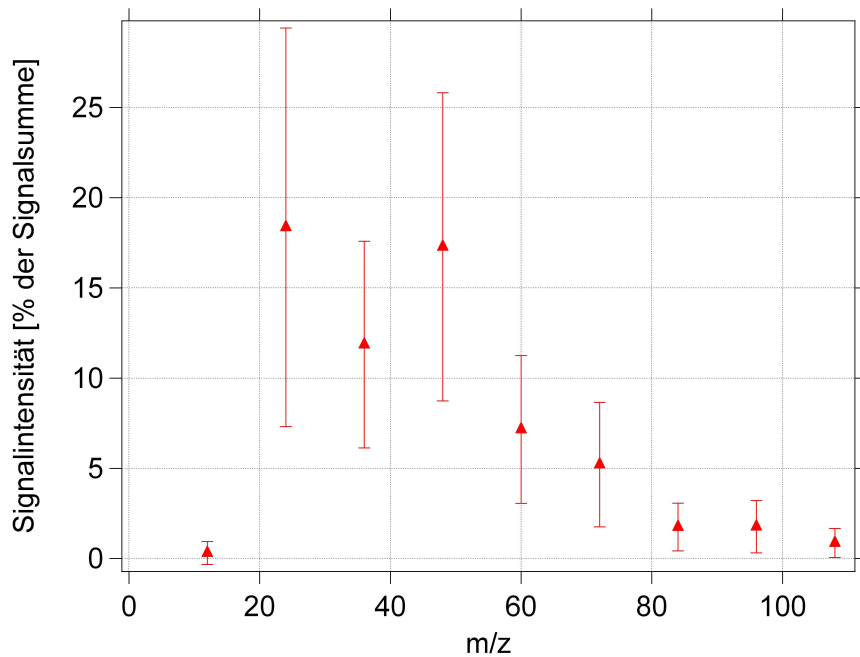


Abbildung 3.32: Signalanteil am Gesamtsignal in Abhängigkeit des  $\frac{m}{z}$  - Verhältnisses.

### 3.4.2 Tuning des Auflösungsvermögens des Massenspektrometers

Per Simulation wurde vom Hersteller ein Spannungssatz für das Massenspektrometer ermittelt, der eine hohe Massenauflösung gewährleisten soll. Um die Spannungen online den realen Bedingungen anzupassen, muss ein Signal bei einem hohen  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis erzeugt und die Veränderung des Signals bei Anpassung der Spannung beobachtet werden. Bei Signalen von Ionen mit kleinem  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis sind Veränderungen der Massenauflösung nur schwer zu erkennen, da die Peaks aufgrund der geringeren Flugzeit deutlich schmaler sind. Die Optimierung der Auflösung könnte dann nur nach Auswertung der Daten zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen und nicht online während der Messung.

Mit dem vom Hersteller vorgegebenen Spannungssatz war die Auflösung für die Anionen

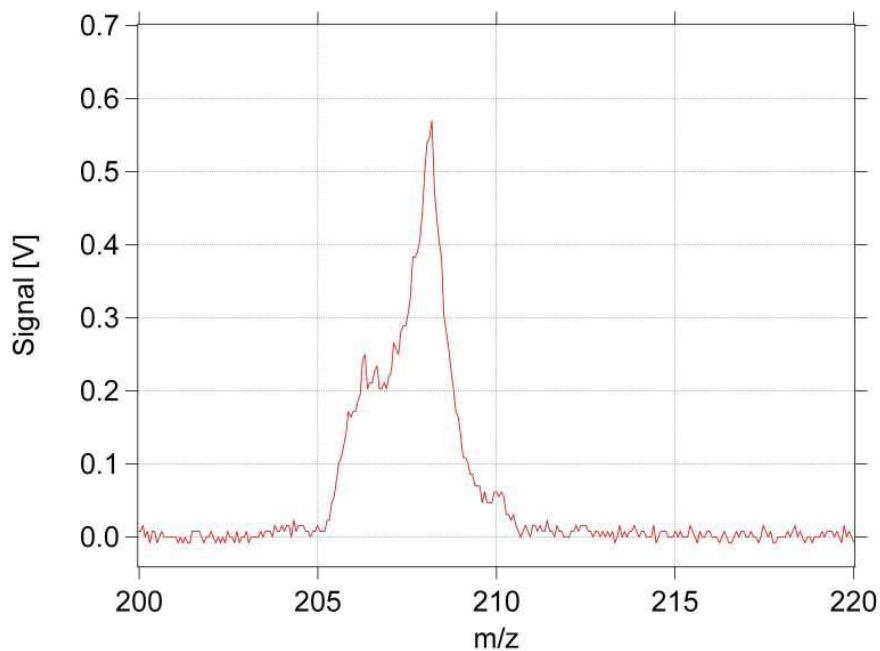


Abbildung 3.33: Ausschnitt aus dem Kationen-Spektrum eines PSL/Bleiacetat-Partikels vor dem Tuning des Massenspektrometers.

bereits zufriedenstellend, die Auflösung für das Kationensignal jedoch nicht. Um das Kationensignal zu optimieren, haben sich bleihaltige Partikel bewährt. Blei lässt sich leicht ionisieren, daher ist es möglich ein Spektrum in regelmäßigen zeitlichen Abständen zu erzeugen, das die drei charakteristischen Peaks der Bleiisotope bei  $\frac{m}{z} = 206, 207$  und  $208$  enthält.

In Abbildung 3.33 ist ein Ausschnitt aus dem Kationenspektrum eines bleihaltigen Partikels (PSL-Partikel und Bleiacetat zusammen in Wasser gelöst) abgebildet. Der Spannungssatz war der theoretisch durch Simulation ermittelte. Die Signale der Bleiisotope sind nicht klar voneinander zu unterscheiden. Die durchschnittliche Massenauflösung für diesen Spannungssatz liegt bei den Kationen bei etwa 50 und bleibt damit deutlich unter dem erwarteten Wert von 700.

Das Tuning der Spannungen wurde von einem Mitarbeiter der Firma TOFWERK AG durchgeführt. Dabei wird von dem durch Simulation ermittelten Spannungssatz ausgegangen. Die genaue Anordnung der Spannungen inklusive der Bezeichnungen ist in Abbildung 2.17 dargestellt. Die Mischung aus PSL und Bleiacetat ermöglicht es mit mehr als 1 Hz Wiederholrate Spektren zu erzeugen, die die charakteristischen Blei-Peaks enthalten. Für das Tuning werden die Spannungen für die Detektion, also Multikanalplatte (MCP), Szintillator (Scint) und Photonendetektor (PM) konstant gelassen. Das Tuning geschieht hauptsächlich durch sukzessives Ändern der Spannungen für die hintere Extraktionsstufe (ExL), sowie der Spannungen des Reflektrons (RB, RM). Durch Variation der Spannungen sieht man, ob die Peaks der Bleiisotope weiter miteinander verschmelzen, oder klar

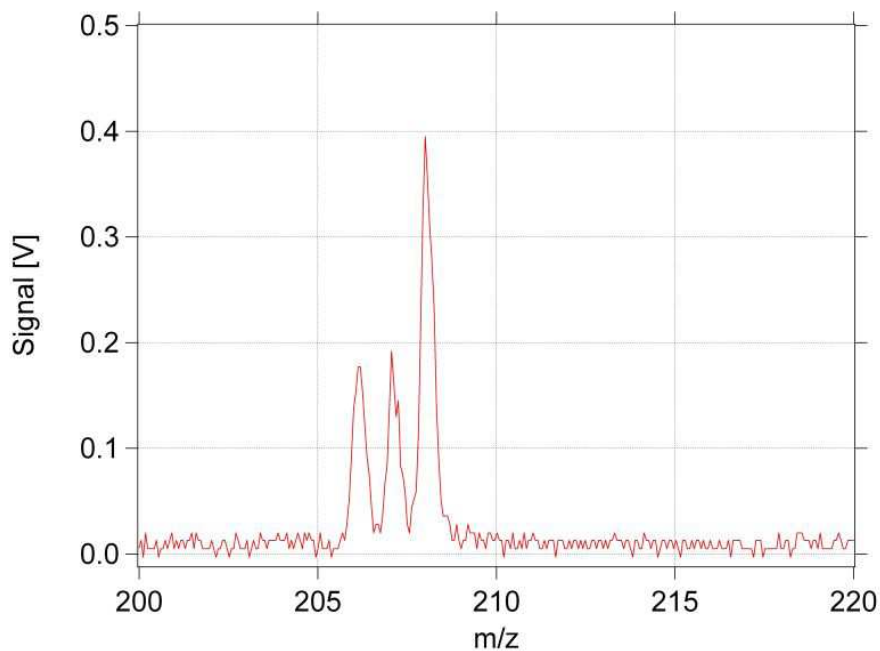


Abbildung 3.34: Ausschnitt aus dem Kationen-Spektrum eines PSL/Bleiacetat-Partikels nach dem Tuning des Massenspektrometers.

voneinander getrennt sind. Abbildung 3.34 zeigt den Ausschnitt für ein typisches Kationenspektrum bleihaltiger Partikel nach dem Tuning. Die einzelnen Peaks der Bleisotope sind klar voneinander zu unterscheiden. Die durchschnittliche Massenauflösung für die Kationen beträgt etwa 200. Alle finalen Spannungswerte inklusive Kurzbezeichnung sind in Tabelle 3.9 gelistet.

Eine genaue Auswertung der Massenauflösung für Anionen und Kationen sind in Abschnitt 3.4.3 aufgeführt.

### 3.4.3 Auflösung des Massenspektrometers

Die Auflösung des Massenspektrometers ist ein wesentliches Charakteristikum des Instruments, da sie die Genauigkeit der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung anhand der Massenspektren festlegt. Die Massenauflösung  $R$  ist gemäß [11] definiert als:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (3.5)$$

mit:

$m$ : betrachtetes  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis

$\Delta m$ : Halbwertsbreite des Ionensignals (FWHM)

Damit bedeutet eine Auflösung von  $R = 400$ , dass benachbarte Ionen bis zu einer Masse

von  $\frac{m}{z} = 400$  getrennt voneinander abgebildet werden.  $\Delta m$  bezeichnet hier die Breite des Signalpeaks auf halber Höhe des Signals der zu messenden Masse (full width at half maximum, FWHM).

Der in Abschnitt 3.4.2 ermittelte Spannungssatz wurde für alle weiteren Messungen verwendet. Die eingestellten Spannungen sind in Tabelle 3.9 aufgelistet. Die Kurzbezeichnungen der einzelnen Spannungen sind in Abschnitt 2.6.1 skizziert. Um die Auflösung des Massenspektrometers zu bestimmen, wurden wieder Rußpartikel in das Instrument geleitet und gemessen. Die Kohlenstoff-Cluster erzeugen Signale, die aufgrund ihres charakteristischen Abstands von 12 Masseneinheiten leicht einem bestimmten  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis zuzuordnen sind, was die Massenkalibration erleichtert.

negative Ionen (Anionen)		positive Ionen (Kationen)	
Kurzbeschreibung	Spannung [V]	Kurzbezeichnung	Spannung [V]
NEx1	1000	PEx1	1000
NEx2	2500	PEx2	1100
NExL	600	PExL	880
NRLb	700	PRLb	950
NRL	500	PRL	1000
NRM	1100	PRM	700
NRB	200	PRB	100
NDrift	4700	PDrift	4400
NMCP	780	PMCP	780
NScint	4000	PScint	3800
NPM	650	PPM	620

Tabelle 3.9: Verwendeter Spannungssatz für das Massenspektrometer.

Es wurden die Massenspektren von 1064 erfolgreich ionisierten Partikeln ausgewertet. Dabei ergaben sich aus allen Massenspektren zusammen  $\sim 11000$  (Anionen) beziehungsweise  $\sim 21000$  (Kationen) auswertbare Signalpeaks über einen Massenbereich von  $\frac{m}{z} = 12$  bis  $\frac{m}{z} \approx 250$ . Peaks die sich nicht klar einem  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis zuordnen ließen, oder die den aufgezeichneten Bereich der Datenaufnahmekarte überschritten, wurden aus Gründen der Übersicht aussortiert. Jeder Peak wurde mittels eines Algorithmus mit einer Gaußkurve gefittet und die Halbwertsbreite (FWHM) bestimmt. Mit der Halbwertsbreite und dem  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis des Signals ließ sich für jeden Peak die Auflösung berechnen. Abbildung 3.35 und 3.36 zeigen für jeden ausgewerteten Peak das  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis und die zugehörige Massenauflösung. Die Fehlerbalken der durchschnittlichen Auflösung ergeben sich aus den Standardabweichungen der Auflösung aller Peaks des jeweiligen  $\frac{m}{z}$  - Verhältnisses.

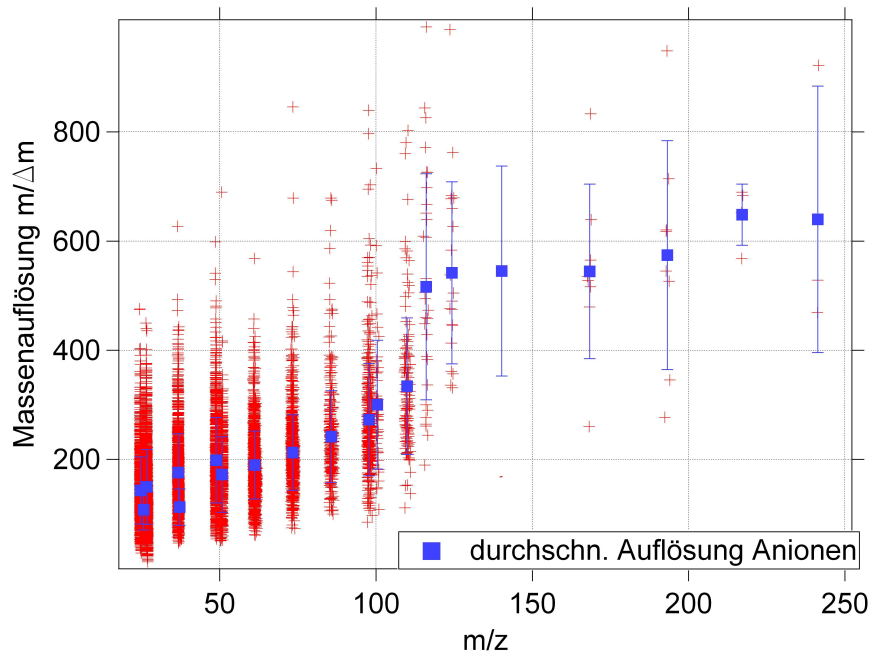


Abbildung 3.35: Massenaufösung einzelner Peaks und massenabhängige durchschnittliche Auflösung, Anionen.

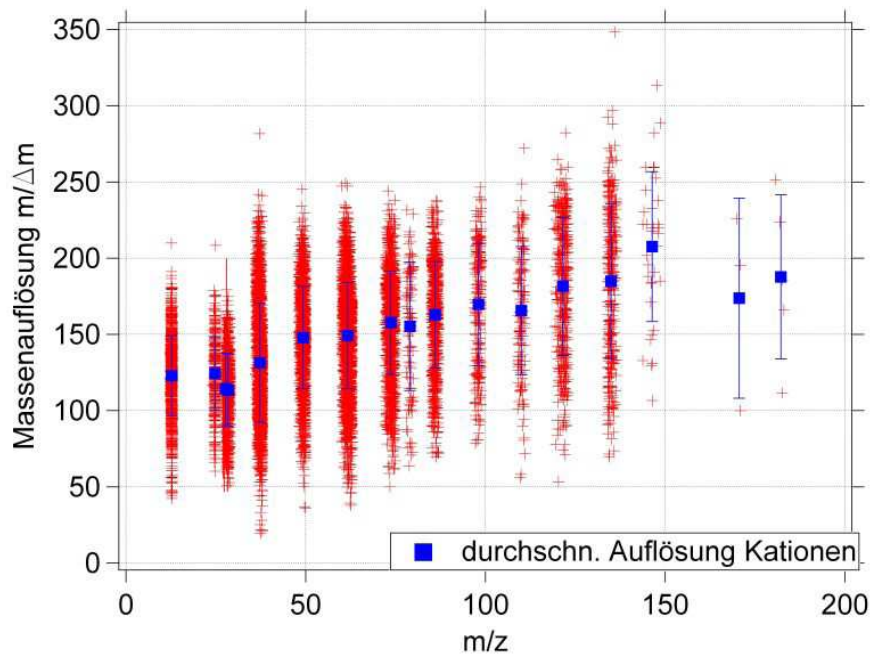
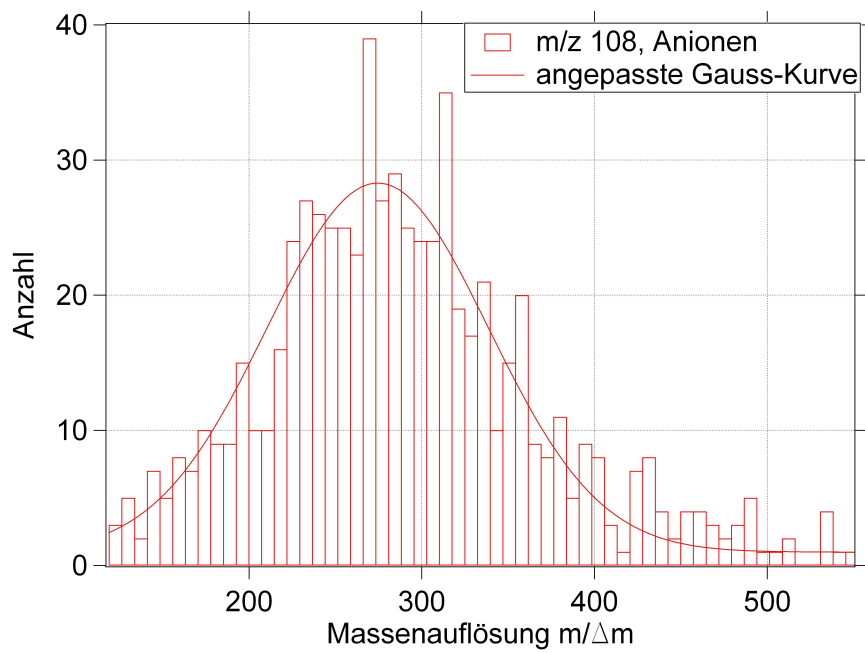


Abbildung 3.36: Massenaufösung einzelner Peaks und massenabhängige durchschnittliche Auflösung, Kationen.

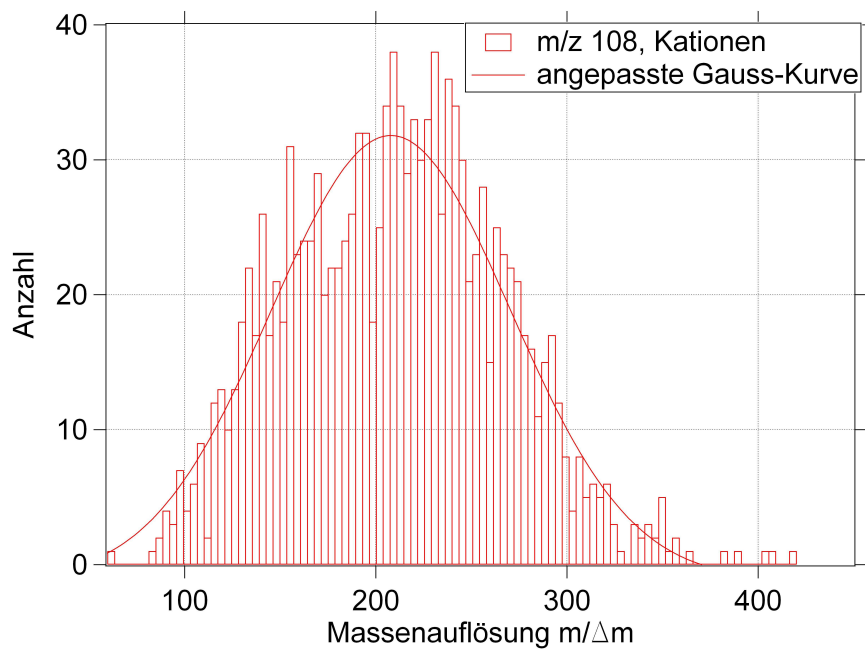


Signalpeaks von kleineren  $\frac{m}{z}$  - Verhältnissen ( $\frac{m}{z} < 150$ ) sind häufiger als größere, da der Großteil der Moleküle bei der Laserionisation stark fragmentiert wird. Man erkennt deutlich, dass die Auflösung von Spektrum zu Spektrum, unabhängig von der Ionenmasse, stark variiert. Bei positiven wie auch negativen Spektren ist jedoch ein klarer Anstieg der Massenauflösung zu höheren Ionenmassen hin zu erkennen. Außerdem ist die Auflösung für Anionen mit Auflösungen von  $R \approx 50$  bis hin zu  $R \approx 800$  deutlich höher als bei den Kationen mit Werten zwischen  $R \approx 50$  und  $R \approx 300$ . Eine ansteigende Massenauflösung mit dem  $\frac{m}{z}$  - Verhältnis wurde auch schon bei anderen Massenspektrometern ermittelt [17, 24]. Der Anstieg, also die Abhängigkeit der Auflösung von der Ionenmasse, ist dabei bei den Anionen stärker ausgeprägt. Diese Unterschiede können viele Ursachen haben. Am wahrscheinlichsten ist eine nicht mittige Justage des Partikelstrahls durch die Ionisationsregion, wodurch auch das stärkere Massenspringen der Kationen begründet wurde (vgl. Abschnitt 3.4.1.1). Die Beschleunigung für Anionen und Kationen ist dadurch geometrisch bedingt verschieden. Die zweistufige Extraktion der Ionen kann diese Asymmetrie nur in einem sehr begrenzten Rahmen ausgleichen. Da die orthogonale Anordnung der Detektionslaser mittig unterhalb der aerodynamischen Linse eine exakte Partikelstrahlführung garantieren sollte, muss davon ausgegangen werden, dass entweder eine oder mehrere Komponenten ungenau gefertigt oder montiert sind, oder die Verkipfung des Partikelstrahls durch die aerodynamische Linse (vgl. Abschnitt 3.3.1.2) schon ausreicht, damit die Partikel nicht mittig zwischen die Gitter der Ionisationsregion gelangen.

Für  $\frac{m}{z} = 108$  sind im Folgenden die Anzahlverteilungen der gemessenen Auflösungen von einzelnen Signalpeaks als Histogramm dargestellt (Abbildung 3.37a und 3.37b), um die Variationen in der Massenauflösung genauer darzustellen. Die Verteilung zeigt, dass es sich um keinen systematischen Fehler handelt, sondern dass die Variation der Auflösung einer statistischen Abweichung unterliegt und damit auf die unterschiedlichen Ausgangsbedingungen bei dem Laserablationsprozess zurückgeführt werden kann.



(a) Histogramm der Massenaufloesung (Anionen).



(b) Histogramm der Massenaufloesung (Kationen).

Abbildung 3.37: Häufigkeit der ermittelten Massenaufloesungen der Signalpeaks bei  $\frac{m}{z} = 108$  (Anionen und Kationen).

### 3.4.4 Datenaufnahme

Die Signale der Photomultiplier des Massenspektrometers werden mit einer digitalen Oszilloskopkarte (Agilent/Acquiris, DC270) aufgezeichnet. Die Einstellungen und Leistungsmerkmale haben einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität und das Datenvolumen der gespeicherten Spektren. Dabei ist die Auflösung der Flugzeit und die Auflösung der Ionensignalintensität entscheidend und soll im Folgenden untersucht werden.

#### 3.4.4.1 Zeitliche Auflösung

Die Oszilloskopkarte zeichnet das Messsignal zeitabhängig in Kanälen auf. Die Anzahl und Intervallbreite pro Kanal können vom Benutzer variiert werden. Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Flugzeit vom  $\frac{m}{z}$ -Verhältnis der Ionen liegen die Signalpeaks mit einem hohen  $\frac{m}{z}$ -Verhältnis zeitlich näher beieinander als die Signalpeaks bei niedrigen  $\frac{m}{z}$ -Verhältnissen. Um zwei nebeneinander liegende Peaks noch voneinander unterscheiden zu können, ist eine Halbwertsbreite von  $\Delta m \leq 1$  nötig. Aus der Flugzeitkalibrationen der Ionen (vgl. Abschnitt 3.4.1.1) ergibt sich daraus für  $\frac{m}{z} = 40$  eine Länge des Signalpeaks von  $\sim 68$  ns. Wegen der quadratischen Abhängigkeit beträgt die Signallänge für  $\frac{m}{z} = 200$  nur noch  $\sim 30$  ns, für  $\frac{m}{z} = 500 \sim 18$  ns. In der Praxis haben sich 10000 Kanäle pro Polarität mit einer Intervallbreite von 2 ns zur Aufzeichnung der Massenspektren etabliert. Damit lassen sich bei überschaubarem Datenvolumen (39 KB / bipolarem Spektrum) Signalpeaks mit einem Masse-Ladungs-Verhältnis bis  $> 500$  problemlos erfassen.

Die Anzahl der Kanäle ließe sich erweitern und die Intervallbreite verringern. Beides würde jedoch das Datenvolumen erhöhen, was zu Engpässen bei der Datenübertragung führen kann. Darüber hinaus ist aktuell die Auflösung des Massenspektrometers der limitierende Faktor, nicht die Auflösung der Datenaufnahme. Da aufgrund der starken Fragmentierung durch die Laserablation keine Ionenmassen  $> 500$  zu erwarten sind und die Auflösung dafür erwiesenermaßen ausreicht, sind die benutzten Einstellungen praktikabel.

#### 3.4.4.2 Vertikale Auflösung

Die digitale Oszilloskopkarte hat 4 Kanäle mit je 8 bit Auflösung. Das gemessene Signal wird also in 256 Stufen unterteilt. Das angestrebte Ziel ist es einen weiten Messbereich zu haben, gleichzeitig aber auch schwache Signale noch ausreichend auflösen zu können. Um beides zu erreichen, wird bei ALABAMA das Anionen- und Kationensignal mit jeweils zwei Kanälen parallel aufgezeichnet. Typische Ionensignale liegen nach der Vorverstärkung im Bereich  $< 2$  V. Der dynamische Bereich des ersten Kanals wird daher auf 2 V eingestellt. Die vertikale Auflösung dieses Kanals liegt damit bei  $\frac{2V}{256} = 7.8125$  mV. Schwache Signale liegen jedoch zum Teil auch im Bereich  $\sim 50$  mV. Diese Signale sind auf dem Kanal mit dem dynamischen Bereich von 2 V nur schwer vom Rauschen zu unterscheiden, da sie nur in 7.8125 mV Schritten aufgelöst werden können. Aus diesem Grund zeichnet der zweite Kanal das gleiche Signal auf, jedoch wird der dynamische Bereich auf 0.1 V eingestellt. Die vertikale Auflösung dieses Kanals liegt damit bei  $\frac{0.1V}{256} =$

0.39 mV. So lassen sich auch die schwachen Signale  $< 50$  mV ausreichend auflösen und vom Untergrundrauschen unterscheiden. Die Aufzeichnungen der beiden Kanäle werden anschließend zu einem Massenspektrum zusammengefügt, welches im Bereich von 0 bis 0.1 V hochaufgelöst ist. Durch die Verwendung von zwei Kanälen pro Polarität lässt sich die chemische Zusammensetzung der Partikel genauer bestimmen, da mehr Ionensignale vom Rauschen zu unterscheiden sind und damit ausgewertet werden können. Eine kostengünstige Alternative zu der Aufzeichnung auf 4 Kanälen wäre ein logarithmischer Verstärker für das Messsignal [46], welcher die schwachen Signale hervorhebt.

### 3.4.5 Beispiele zu im Labor erzeugten Massenspektren

In diesem Abschnitt werden exemplarisch Massenspektren von im Labor erzeugten und gemessenen Aerosolpartikeln dargestellt und interpretiert. Bei der Laserablationsmethode hängt die Fragmentierung der Substanzen neben der Zusammensetzung des Partikels und dem Ionisationspotential der enthaltenen Substanzen auch von der Wellenlänge und der Energie (-dichte) des Ablationslasers ab. Da die Bedingungen variieren können, kann ein Partikel mit der gleichen Zusammensetzung unterschiedlich fragmentieren. Daher wurden von PSL-, Natriumchlorid- und Rußpartikeln bipolare Massenspektren aufgezeichnet, besonders typische Spektren herausgesucht und deren Signale Molekülfragmenten zugeordnet. Die PSL-Partikel wurden dabei mit unterschiedlicher Justage der Fokussierlinse des Ablationslasers und damit einer unterschiedlichen Leistungsdichte gemessen, was in einem unterschiedlichen Fragmentierungsmuster resultierte. Polystyrol (PSL) - Partikel sind sphärische Referenzpartikel und eignen sich aufgrund ihrer einheitlichen Größe und überschaubaren chemischen Struktur für derartige Messungen. Abbildung 3.38 zeigt die chemische Struktur von Polystyrol.

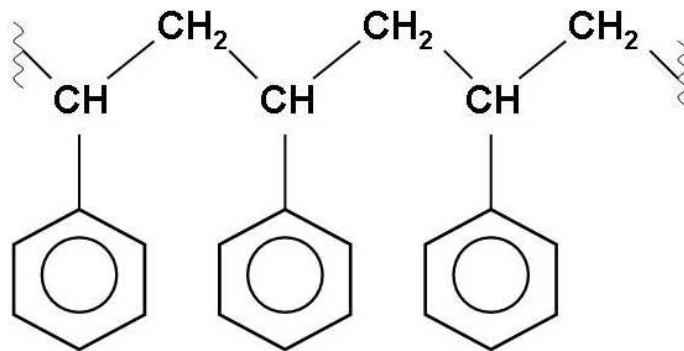


Abbildung 3.38: Chemische Struktur von Polystyrol.

Die Abbildungen 3.39a (Anionen) und 3.39b (Kationen) zeigen ein typisches vom ALA-BAMA aufgenommenes Spektrum für PSL-Partikel. Der Fokusbereich des Ablationslasers in der Ionisationsregion betrug dabei 700  $\mu\text{m}$ , was einer Leistungsdichte von  $\sim 3.14 \cdot 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$  entspricht. Abgesehen von Abweichungen in der Signalintensität sehen dabei alle Spektren bis auf wenige Ausnahmen praktisch gleich aus. Es sind deutlich die  $C_xH_y^+$  und  $C_xH_y^-$  Fragmente zu erkennen. Dabei fällt auf, dass bei den negativen Ionen die  $C_x^-$  Fragmente die intensivsten Signale produzieren. Bei den positiven Ionen sind die Signale der Ionen mit angelagertem Wasserstoff in der Regel stärker.

In einer weiteren Messung wurde der gleiche Partikeltyp (PSL, 400 nm Durchmesser) gemessen, jedoch wurde der Durchmesser des Laserfokus auf 200  $\mu\text{m}$  reduziert (Leistungsdichte  $\sim 5.02 \cdot 10^{13} \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ ) um den Einfluss der Leistungsdichte auf die Fragmentierung zu untersuchen. Bei den Messungen mit erhöhter Leistungsdichte des Lasers gab es zwei typische Sorten von Spektren. Die Abbildungen 3.40a und 3.40b zeigen die erste Art von Spektren, welche praktisch identisch zu denen sind, welche mit der geringeren Leistungsdichte erzeugt wurden (Abb. 3.39a und 3.39b). Abbildung 3.41a und 3.41b zeigen den zweiten Typ von Spektren. Bei den Anionen gibt es deutlich weniger Signale, nur bestimmte Fragmente ( $C_2^-$ ,  $C_3^-$ ,  $C_8^-$ ) sind zu erkennen, andere Kohlenstofffragmente, die in den anderen Spektren noch deutlich auftraten, sind praktisch nicht mehr vorhanden (z.B.:  $C_4^-$ ,  $C_5^-$ ,  $C_6^-$ ). Bei den Kationen erkennt man, dass die Signale der kleineren Cluster ( $C_1H_x^+$ ,  $C_2H_x^+$ ,  $C_3H_x^+$ ) im Vergleich zu den größeren Clustern ( $C_4H_x^+$ ,  $C_5H_x^+$ ,  $C_6H_x^+$ ) deutlich ausgeprägter sind als in der anderen Klasse von Spektren. Aufgrund der höheren Leistungsdichte werden also manche Partikel deutlich stärker fragmentiert. Die Tatsache, dass dies trotz gleicher Leistungsdichte bei allen Schüssen nur bei einem Teil der Partikel geschieht, verdeutlicht die verschiedenen Einflussfaktoren auf die Fragmentierung.

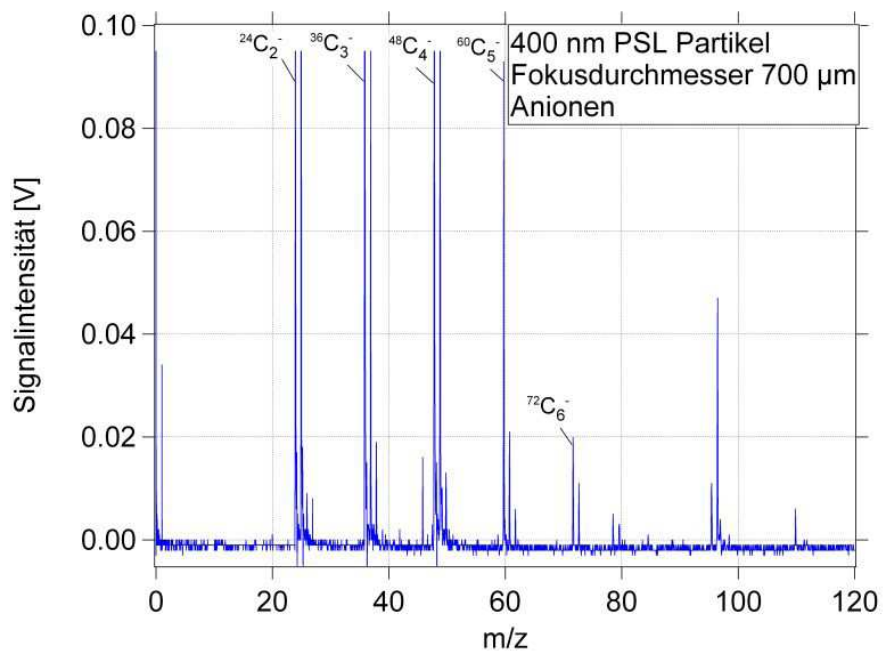
Ähnliche Messungen wurden mit Natriumchloridpartikeln durchgeführt (Laserfokusbereich 280  $\mu\text{m}$ , Leistungsdichte  $\sim 2.56 \cdot 10^{13} \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ ). Die Abbildungen 3.42a und 3.42b zeigen die positiven und negativen Signale eines typischen Spektrums. Die Signale von Natrium und Chlor, deren Isotope, sowie Moleküle aus beiden Elementen dominieren sowohl das Anionen- als auch das Kationenspektrum. Darüber hinaus waren die Kationensignale sehr stark ausgeprägt, zum Teil überstieg das Signal sogar den dynamischen Bereich des Detektors. Dies kann bedeuten, dass die MCP-Spannung gegebenenfalls reduziert werden muss, wenn Luft mit einem hohen Anteil von beispielsweise Seesalz-Partikeln beprobt wird.

Das Isotopenverhältnis von  $^{35}\text{Cl}^-$  zu  $^{37}\text{Cl}^-$  beträgt in den gemessenen Spektren 69.6 % zu 30.4 %. Tatsächlich müsste das Verhältnis laut NIST-Datenbank 75.78 % zu 24.2 % betragen. Aufgrund des komplexen Ablationsprozesses liegt die Genauigkeit des Isotopenverhältnisses aber im erwarteten Rahmen.

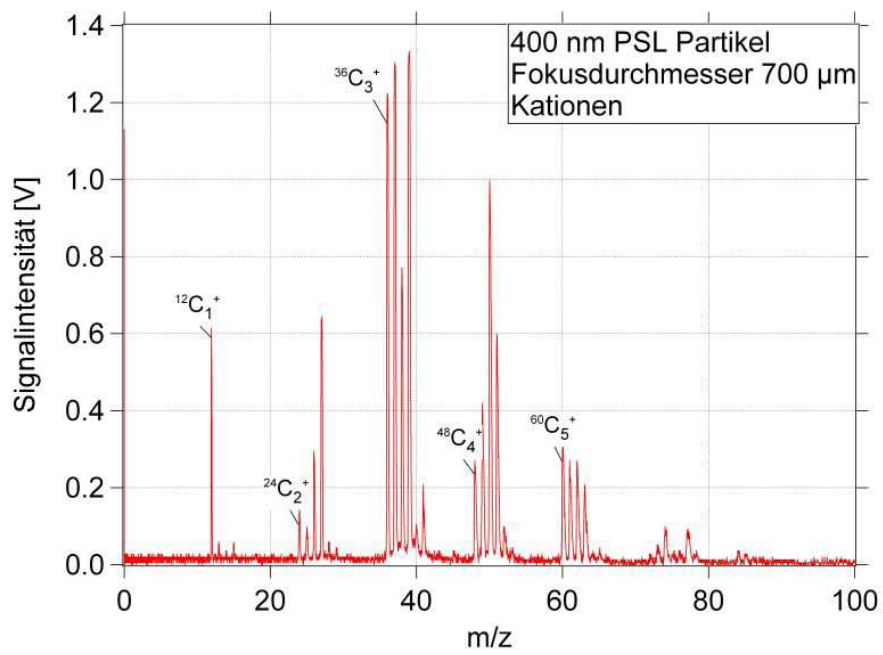
Die Abbildungen 3.43a und 3.43b zeigen ein typisches Spektrum eines Rußpartikels (Laserfokusbereich 700  $\mu\text{m}$ , Leistungsdichte  $\sim 3.14 \cdot 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ ). Sowohl bei den Anionen als auch bei den Kationen sind deutlich die charakteristischen  $C_x$  - Signale zu erkennen. Das Isotopenverhältnis, exemplarisch das für  $C_2^-$ , beträgt in den gemessenen Spektren  $^{24}\text{C}_2^-$  (81.95 %),  $^{25}\text{C}_2^-$  (12.25 %),  $^{26}\text{C}_2^-$  (5.8 %). Das tatsächliche Verhältnis laut NIST-Datenbank beträgt jedoch 97.87 % / 2.11 % / 0.011 %. Die Abweichung des gemessenen Verhältnisses ist damit deutlich stärker als bei den Chlorisotopen. Wie in

Abschnitt 3.4.1.2 zeigt, schwanken die Verhältnisse der Signalintensitäten zueinander deutlich von Spektrum zu Spektrum, dadurch wird eine quantitative Auswertung der Signalverhältnisse zusätzlich erschwert.

In der Zukunft soll eine Laserfaser an dem Ablationslaser installiert werden, welche die Pulse zur Ionisationsregion transportiert. Auf diese Weise wird das Strahlprofil deutlich homogener und die Fragmentierung der Partikel schwankt voraussichtlich weniger als mit der aktuellen Methode. Die Vorteile dieser Faser in Bezug auf die quantitative Auswertbarkeit der Ionenverhältnisse soll in der Zukunft genau evaluiert werden.

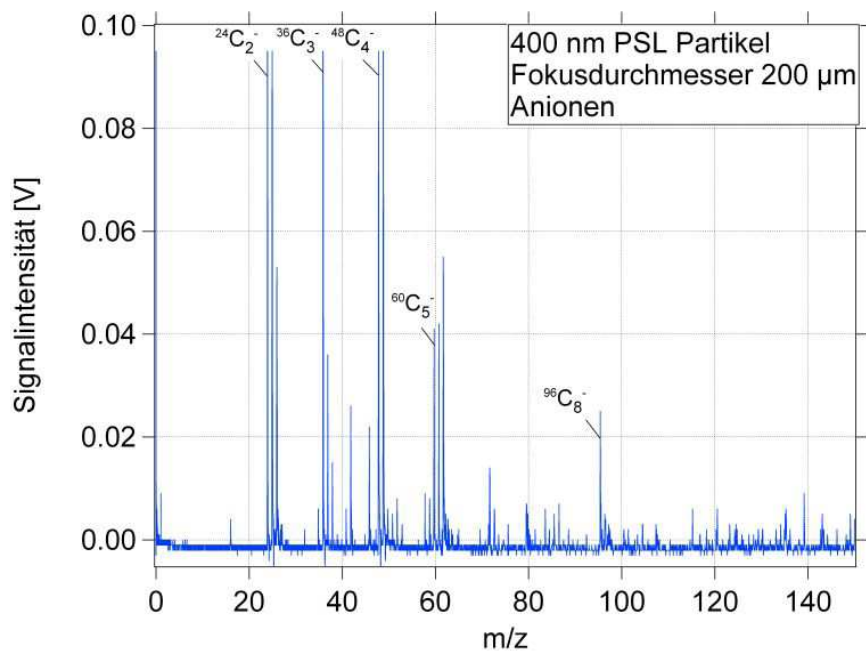


(a) Anionenspektrum PSL.

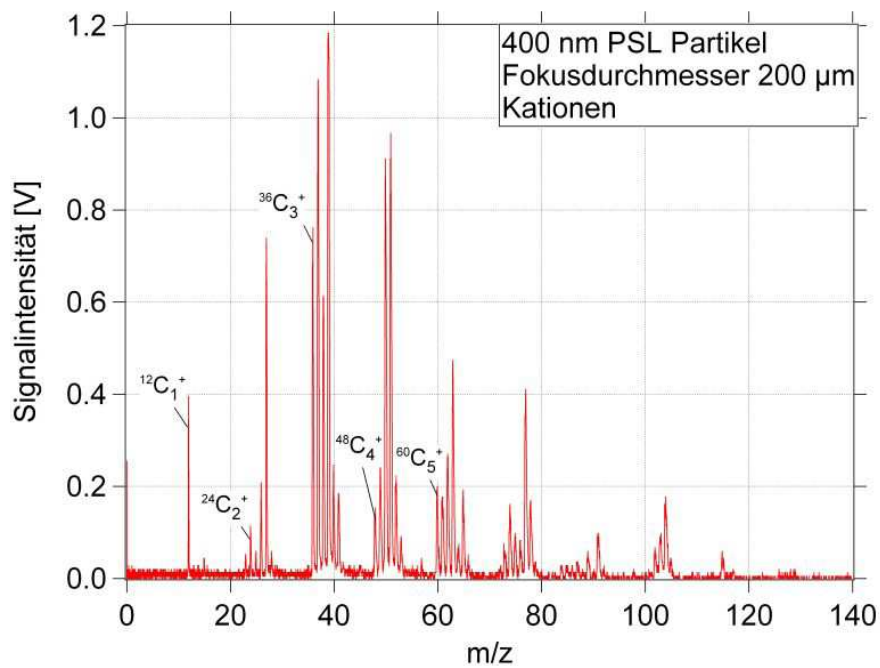


(b) Kationenspektrum PSL.

Abbildung 3.39: Typisches Spektrum eines PSL-Partikels, Durchmesser 400 nm, Leistungsdichte des Lasers  $\sim 3.14 \cdot 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ .



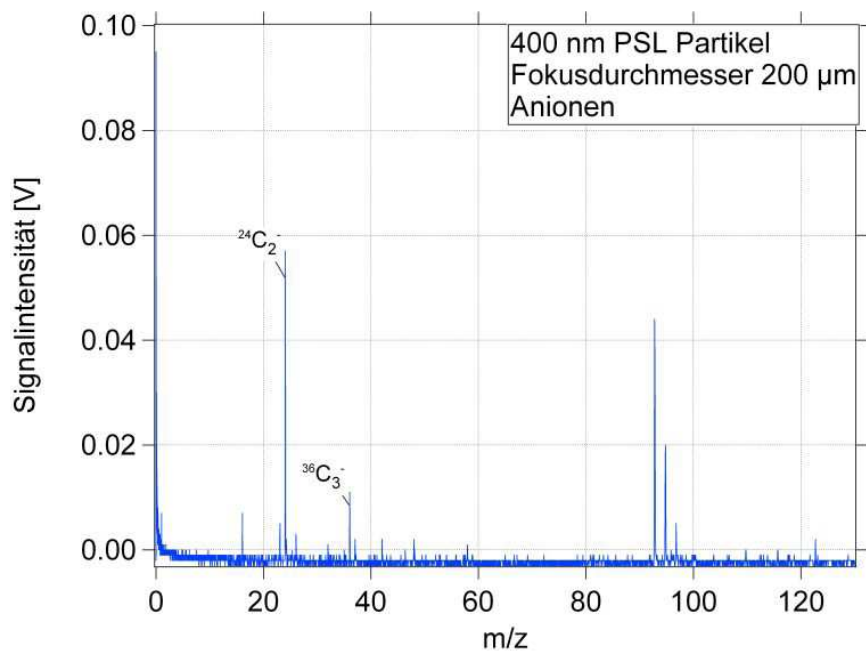
(a) Anionenspektrum PSL.



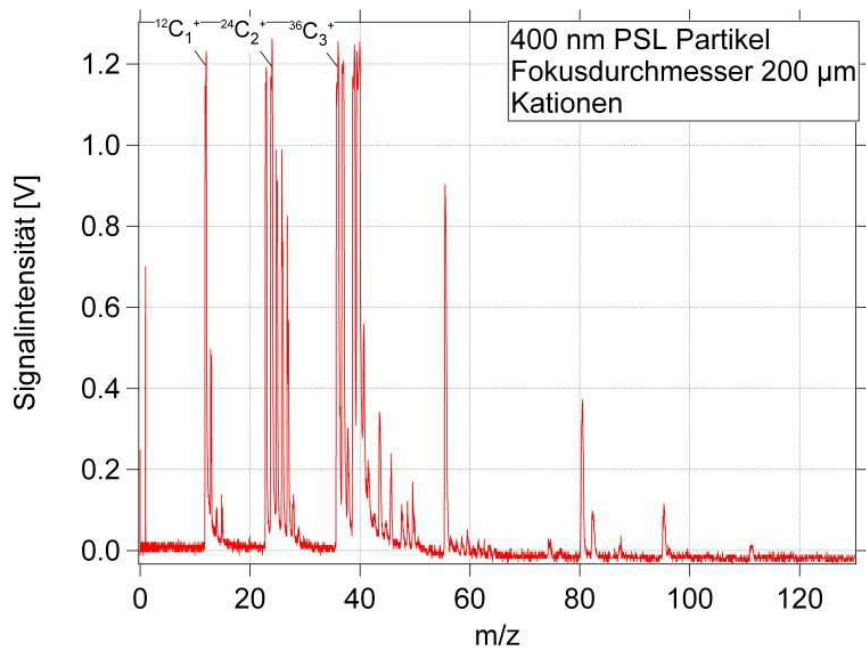
(b) Kationenspektrum PSL.

Abbildung 3.40: Typisches Spektrum eines PSL-Partikels, Durchmesser 400 nm, Leistungsdichte des Lasers  $\sim 5.02 \cdot 10^{13} \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ , Typ 1.



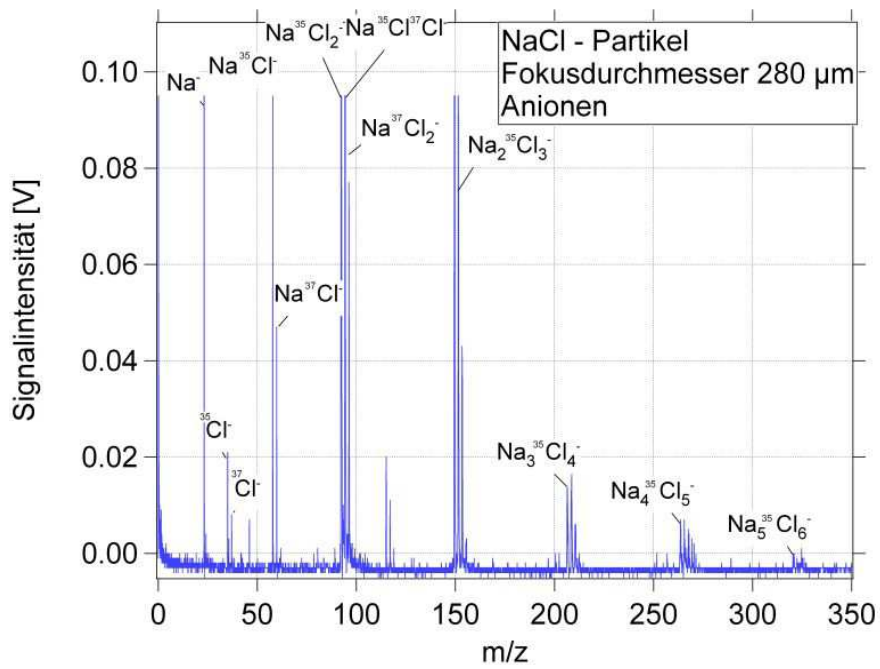


(a) Anionenspektrum PSL.

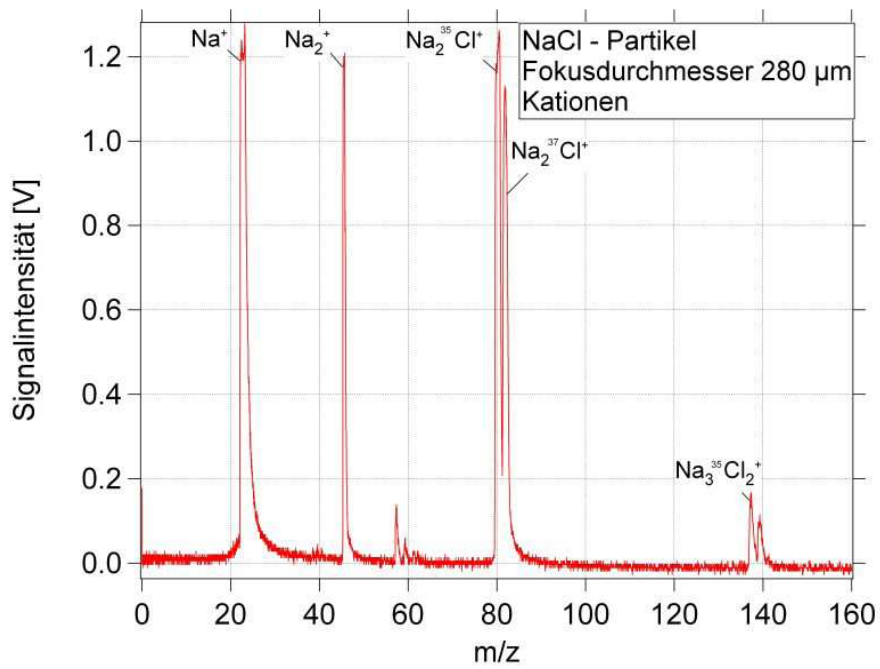


(b) Kationenspektrum PSL.

Abbildung 3.41: Typisches Spektrum eines PSL-Partikels, Durchmesser 400 nm, Leistungsdichte des Lasers  $\sim 5.02 \cdot 10^{13} \frac{W}{m^2}$ , Typ 2.

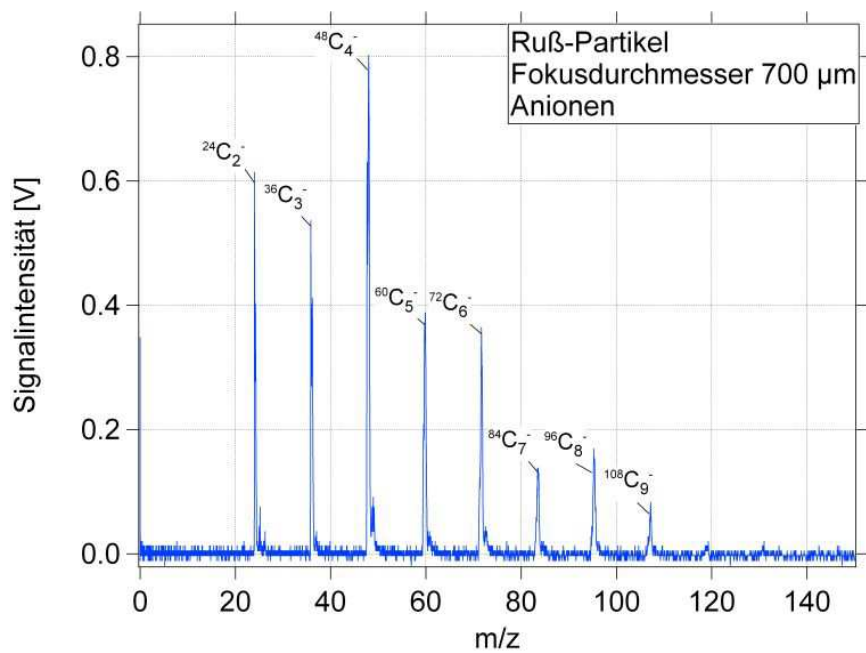


(a) Anionenspektrum NaCl.

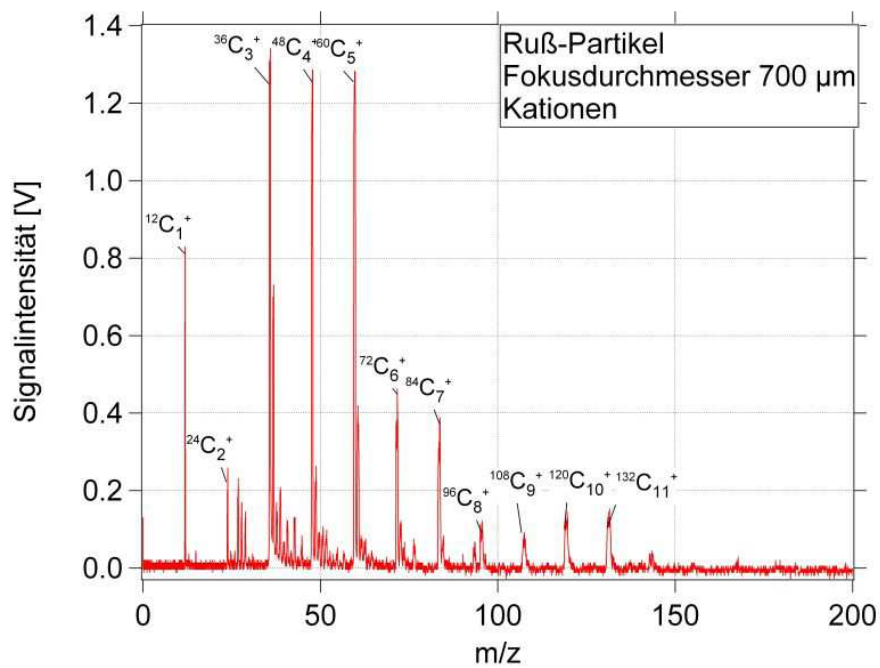


(b) Kationenspektrum NaCl.

Abbildung 3.42: Typisches Spektrum eines NaCl-Partikels, Durchmesser 400 nm, Leistungsdichte des Lasers  $\sim 2.56 \cdot 10^{13} \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ .



(a) Anionenspektrum Ruß.



(b) Kationenspektrum Ruß.

Abbildung 3.43: Typisches Spektrum eines Rußpartikels, Leistungsdichte des Lasers  $\sim 3.14 \cdot 10^{12} \frac{W}{m^2}$ .

### 3.5 Zusammenfassung der Charakterisierung

Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst.

Charakterisierte Größe	Ergebnis
<b>Detektion und Ablation</b>	
detektierter Größenbereich	200 - 900 nm
Detektionseffizienzen - PSL: - Natriumchlorid: - Ammoniumnitrat: - Ruß:	bis zu 86 % bis zu 6.5 % bis zu 37 % bis zu 1.4 %
Partikelstrahl - Strahlbreite  - Position der Strahlachse	290 - 1200 $\mu\text{m}$ in der Ionisationsregion +/- 250 $\mu\text{m}$ um Mitte in der Ionisationsregion
Ablationseffizienzen - PSL: - Natriumchlorid: - Ammoniumnitrat: - Ruß: - Mineralstaub	bis zu 99.5 % bis zu 32.4 % bis zu 58.8 % bis zu 44.8 % bis zu 21.5 %
<b>Massenspektrometer</b>	
Druck im Massenspektrometer	Betriebsdruck in < 4 h erreicht.
Massenauflösung Anionen: Kationen:	durchschn. R = 331 durchschn. R = 155
zeitliche Reproduzierbarkeit:	max. Abweichung $\frac{m}{z}$ +/- 1.03
<b>Datenaufnahme</b>	
zeitliche Auflösung Vertikale Auflösung	ausreichend bis $\frac{m}{z} = 500$ 0.39 mV

Tabelle 3.10: Übersicht der Ergebnisse der Charakterisierung von ALABAMA

## 4 Flugzeugintegration

Die Integration eines wissenschaftlichen Gerätes in ein Forschungsflugzeug stellt besondere Ansprüche an die Konstruktion in Bezug auf Gewicht, Leistungsaufnahme und Sicherheit. In der Regel werden die Instrumente in vorgefertigten, auf das jeweilige Flugzeug zugelassene, Rahmen („Racks“) eingebaut. Diese Racks haben eine fest vorgegebene maximal erlaubte Zuladung. Der Gesamtschwerpunkt aller Einbauten muss normalerweise in einer definierten Zone um die Mittelachse und möglichst tief liegen. Die zulässige Schwerpunktlage ist für jedes Rack in einer "Rackenvelope" festgelegt und wird durch Berechnungen und Zugversuche ermittelt. Darüber hinaus müssen alle Komponenten die Belastung durch definierte Beschleunigungen in alle Raumrichtungen aushalten und entsprechend montiert sein. Die Sicherheit für das Flugzeug und die Passagiere muss zu jeder Zeit nachweislich gewährleistet sein, insbesondere auch bei der Verwendung von Lasern und Betriebsstoffen.

Die folgenden Abschnitte sollen die sehr komplexe Thematik der Flugzeugintegration in ihren wichtigsten Punkten umreißen und im Detail auf die Aspekte von ALABAMA eingehen. Dabei werden sowohl die Anforderungen für die Integration in dem Forschungsflugzeug HALO (High Altitude and LOng range research aircraft) des deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR), sowie für die Integration auf der von der französischen Organisation SAFIRE (Service des Avions Français Instrumentés pour la Recherche en Environnement) betriebenen ATR-42 berücksichtigt.

### 4.1 Rackeinbau und Festigkeitsnachweis

#### 4.1.1 Vorgaben Gewicht und Schwerpunktlage (HALO und ATR-42)

Die Vorgaben bezüglich Gewicht und Schwerpunktlage sind für die Racks der beiden Forschungsflugzeuge HALO und der französischen ATR-42 klar vorgegeben. Tabelle 4.1 zeigt die Gewichtsbeschränkungen auf den beiden Flugzeugen. Die angegebene Zuladung bezieht sich auf alle Komponenten inklusive Kabeln und Betriebsmitteln. Bei der Konstruktion von ALABAMA wurde von Beginn an auf das Gewicht geachtet, es wurden daher möglichst leichte und platzsparende Komponenten ausgewählt.

Plattform	Gewicht Rack [kg]	Zulässige Zuladung [kg]	Gesamtgewicht [kg]
HALO	32	150	182
ATR-42	17	125	142

Tabelle 4.1: Gewichtslimitierungen auf den Flugzeugen HALO und ATR-42.

Die Schwerpunktslage des Gesamtschwerpunktes für das HALO-Rack geht aus den internen Unterlagen zur Zulassung hervor [10]. Bezüglich der x-y-Ebene muss der Schwerpunkt im HALO-Rack innerhalb folgender Grenzen liegen:

$$\begin{aligned}225 \text{ mm} &\leq x_s \leq 425 \text{ mm} \\175 \text{ mm} &\leq y_s \leq 375 \text{ mm}\end{aligned}$$

mit:

$x_{s,HALO}$ : Gesamtschwerpunktslage x-Richtung, HALO

$y_{s,HALO}$ : Gesamtschwerpunktslage y-Richtung, HALO

Das zugehörige Koordinatensystem ist in Abbildung 4.1 eingezeichnet. Die maximale Schwerpunktslage in z-Richtung ist abhängig von der tatsächlichen Zuladung. Abbildung 4.2 zeigt die durch Simulationen und Zugversuche ermittelte Rackenvelope für die zulässige Schwerpunktslage in z-Richtung ( $z_R$ ). Solange die Schwerpunktslage in z-Richtung unterhalb 490 mm von der Rackunterkante liegt, kann die volle Zuladung von 150 kg ausgenutzt werden. Liegt der Schwerpunkt höher, nimmt die zulässige Zuladung entsprechend der Envelope linear ab. Die Schwerpunktslage im Rack für die ATR-42 ist weniger genau definiert. Gemäß [54] gilt die maximal zulässige Zuladung, solange der Schwerpunkt in der unteren Rackhälfte liegt, unter Annahme des gleichen Koordinatensystems wie beim HALO Rack also:

$$0 \text{ mm} \leq z_{s,ATR-42} \leq 655 \text{ mm}$$

mit:

$z_{s,ATR-42}$ : Gesamtschwerpunktslage z-Richtung, ATR-42

Die zugelassene Schwerpunktslage in x- und z-Richtung ist nicht dokumentiert, soll aber nach mündlicher Absprache „so nah wie möglich“ an der Rack-Mittelachse liegen.

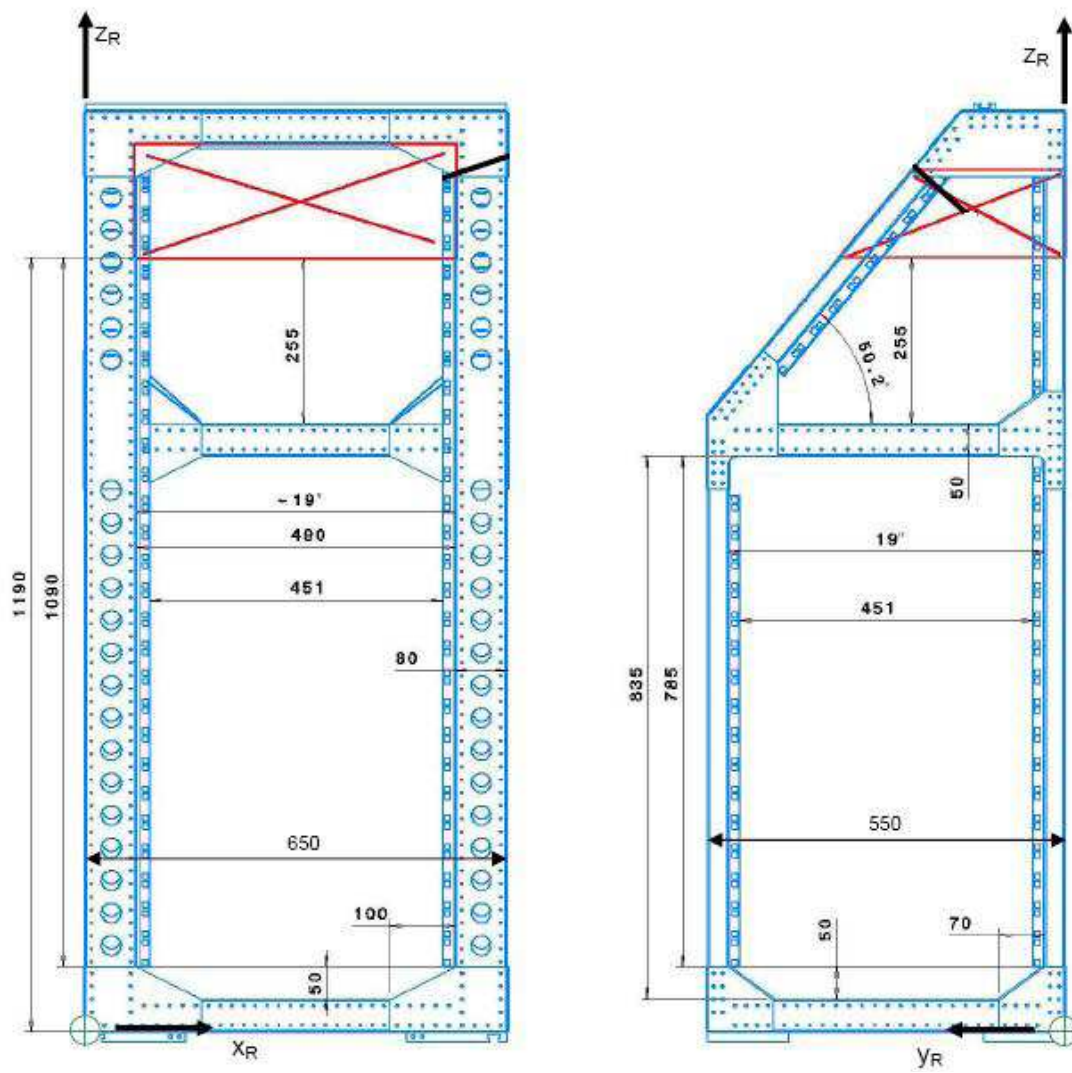


Abbildung 4.1: Front- und Seitenansicht des HALO Racks [10].

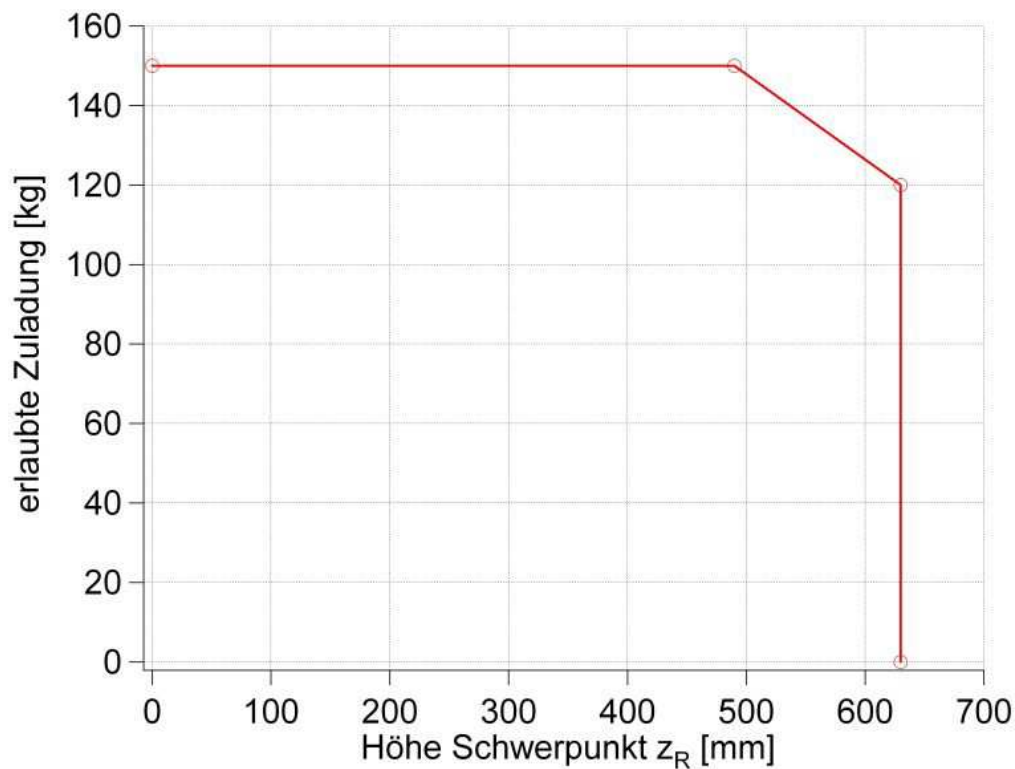


Abbildung 4.2: Rackenvelope für das HALO-Rack gemäß [10].

#### 4.1.2 Gewicht und Schwerpunktslage ALABAMA

Die einzelnen Komponenten sind im HALO und ATR-42 Rack praktisch identisch verbaut. Bis auf wenige Einschränkungen sind Gewicht und Schwerpunktslage also in beiden Racks identisch.

Tabelle 4.2 zeigt die Gewichte der einzelnen Komponenten des ALABAMA für den Flugzeugbetrieb. Zum Teil sind mehrere Komponenten zu Baugruppen zusammengefasst, aus der Summe ergibt sich die Zuladung. In dem Rack der ATR-42 war es nicht möglich, den optischen Partikelzähler (OPC) zu installieren, da sonst das zulässige Gesamtgewicht überschritten worden wäre. Die Druckregelung war bei der ersten Integration auf der ATR-42 nicht nötig, da lediglich in geringer Höhe geflogen wurde. Die Druckregelung könnte für zukünftige Kampagnen aber installiert werden, ohne das zulässige Gewicht zu überschreiten. Für die Installation auf HALO liegt das Gesamtgewicht deutlich unter der zulässigen Obergrenze.



Komponente	Anzahl	Gewicht pro Stück [kg]
Vakuumrezipient	1	10.1
Massenspektrometer	1	25
Pfeiffer Turbomolekularpumpe	2	6.5
Pfeiffer Ventilator	2	0.36
Alcatel Turbomolekularpumpe	2	1.2
Alcatel Ventilator	2	0.2
Laserkopf (Ablation)	1	1.1
Drucksensor	1	0.44
Aerodynamische Linse und Halterung	1	0.6
Vorverstärker	2	0.1
Pumpenschläuche	-	0.8
Strahlfallen	2	0.05
Faser und Halterung Detektion	2	0.05
Netzteil Ablationslaser (ohne Kühlwasser)	1	13.2
Vorpumpe	1	9.5
V25-Controller	1	5.5
PC	1	5.8
Touchscreen	1	0.3
Laserkopf (Detektion)	1	1.5
Montagematerial	-	13.29
Netzteil Detektionslaser	1	0.35
Photomultiplier und Halterung	2	0.3
Kabel	-	11
Power Distribution Box	1	6.2
Optik Ablationslaser	1	0.6
		<b>Σ 122.8 kg</b>
Komponenten ausschließlich für HALO:		
Druckregelung	1	1.3
OPC	1	5.6
		<b>Σ 129.7 kg</b>

Tabelle 4.2: Komponenten des ALABAMA in der Konfiguration für den Flugzeugeinsatz mit Gewichtsangaben.

Der Gesamtschwerpunkt der Komponenten wurde gemäß folgender Formeln berechnet:

$$x_{Ges} = \frac{\Sigma(x_n \cdot m_n)}{\Sigma m_n} \quad (4.1)$$

$$y_{Ges} = \frac{\Sigma(y_n \cdot m_n)}{\Sigma m_n} \quad (4.2)$$

$$z_{Ges} = \frac{\Sigma(z_n \cdot m_n)}{\Sigma m_n} \quad (4.3)$$

mit:

$x_{Ges}$ : Gesamtschwerpunkt in x-Richtung

$y_{Ges}$ : Gesamtschwerpunkt in y-Richtung

$z_{Ges}$ : Gesamtschwerpunkt in z-Richtung

$x_n$ : Schwerpunkt der Komponente n in x-Richtung

$y_n$ : Schwerpunkt der Komponente n in y-Richtung

$z_n$ : Schwerpunkt der Komponente n in z-Richtung

$m_n$ : Gewicht der Komponente n

Für die Berechnung wurden zunächst nur die (schweren) Hauptkomponenten berücksichtigt. Da der Schwerpunkt deutlich innerhalb des erlaubten Bereichs lag, wurde die Rechnung nicht auf die sehr leichten Komponenten ( $< 0.5$  kg) erweitert.

In Tabelle 4.3 sind die Hauptkomponenten mit ihrer jeweiligen Schwerpunktslage aufgeführt. Das zugehörige Koordinatensystem ist Abbildung 4.1 zu entnehmen. Der Gesamtschwerpunkt ergibt sich aus den Gewichten, die in Tabelle 4.2 aufgelistet sind und den Formeln 4.1 bis 4.3. Da die Lochbänder zur Montage der Komponenten in den Racks von HALO und der ATR-42 identisch montiert sind, ist die Schwerpunktslage in beiden Racks gleich. Die Berechnungen (Tabelle 4.3) zeigen, dass der Gesamtschwerpunkt der schwersten Komponenten in x- und y-Richtung nur um ca. 10 mm von der Rackmitte abweicht und damit deutlich innerhalb des in Abschnitt 4.1.1 aufgeführten zulässigen Schwerpunktbereiches liegt. Die in der Rechnung vernachlässigten Komponenten würden das Ergebnis nicht signifikant verändern, da die Gewichtung gemäß den Formeln 4.1 bis 4.3 sehr gering ist.

In z-Richtung liegt der Gesamtschwerpunkt für beide Racks ebenfalls deutlich tiefer als die maximal zulässige Höhe des Schwerpunktes, so dass die erlaubte Gesamtzuladung voll ausgenutzt werden kann.

Komponente	$x_n$ [mm]	$y_n$ [mm]	$z_n$ [mm]
Vorpumpe	300	130	85
Massenspektrometer	300	330	255
Vakuumrezipient	300	330	430
Pfeiffer TMP 1	150	200	440
Pfeiffer TMP 2	430	400	100
Laserkopf	510	120	50
Alcatel TMP 1	300	200	550
Alcatel TMP2	170	330	550
Netzteil Ablationslaser	370	280	800
V25-Controller	330	180	985
PC	330	160	1085
	$x_{Ges}$ [mm]	$y_{Ges}$ [mm]	$z_{Ges}$ [mm]
gesamt	314	269	452

Tabelle 4.3: Schwerpunktslage der Hauptkomponenten von ALABAMA und errechneter Gesamtschwerpunkt.

#### 4.1.3 Schwingungsdämpfung

Da beim mobilen Betrieb des Instrumentes Erschütterungen und Vibrationen auftreten können, müssen empfindliche Teile schwingungsgedämpft montiert werden, um technische Defekte zu verhindern. Ein weiteres Kriterium für die Dämpfung war die Sicherstellung einer konstanten Leistung des Instrumentes. Insbesondere der Ablationslaserkopf und die zugehörige Optik sind empfindlich gegen Erschütterungen, da sie bei relativ hohem Gewicht ( $> 2$  kg) bis auf wenige Mikrometer genau justiert sein müssen. Aus diesem Grund wurde die Einheit aus Massenspektrometer, dem Vakuumrezipient (jeweils mit Anbauten), dem Ablationslaserkopf und der Laseroptik auf Schwingungsdämpfern in das Rack montiert. Die Schwingungsdämpfer wurden von der Firma Sebert Schwingungstechnik GmbH für die Bauteilgruppe maßkonfektioniert und als Drahtseilfeder-elemente ausgeführt. Abbildung 4.3 zeigt die Drahtseilfeder-elemente (Sebert Schwingungstechnik GmbH, Typ J536-10D2), welche so ausgelegt sind, dass sie in der Kombination aus vier Elementen ein Gewicht von 67 kg dämpfen. Die Feder-elemente sollten dafür in der Schwer-punktsebene der Baugruppe montiert werden. Jedes Feder-element muss somit ein sta-tisches Gewicht von 16.75 kg aufnehmen. Die Feder-elemente wurden erfolgreich einem Zugtest mit einer Belastung von 1817 N unterzogen. (Nachweis siehe Anhang II).

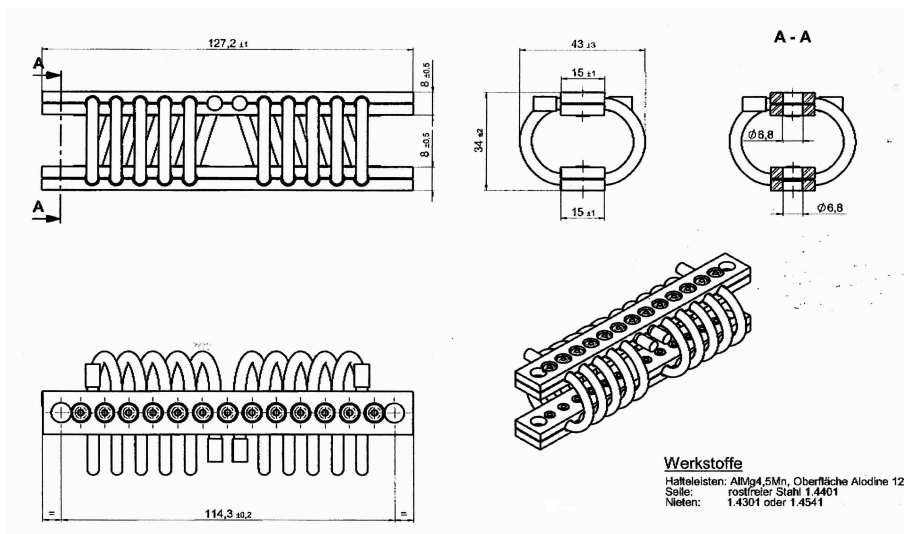


Abbildung 4.3: Technische Zeichnung Schwingungsdämpfer, Sebert Schwingungstechnik GmbH, Typ J536-10D2.

Gemäß:

$$F_{Zug} = m \cdot n \cdot g \quad (4.4)$$

mit:

$F_{Zug}$ : Belastung beim Zugtest [N]

m: Masse die vom Federelement getragen wird [kg]

n: Sicherheitsfaktor

g: Erdbeschleunigung [ $\frac{m}{s^2}$ ]

ergibt sich ein Sicherheitsfaktor von  $n \approx 11$ . Das heißt die Federelemente gewähren eine Abreißsicherheit für die getragenen Komponenten im Falle von 11-facher Erdbeschleunigung.

Die Federelemente werden auf der einen Seite mit dem Massenspektrometer verschraubt, auf der anderen Seite über Winkelschienen mit dem Rack. Abbildung 4.4 zeigt die Montage exemplarisch auf einer Seite des Racks. In der oberen rechten Bildecke sieht man die Distanzstücke, über die die Winkelschiene mit dem Rack verschraubt ist.

Um auch alle weiteren Komponenten zu schützen, ist das gesamte Rack ebenfalls auf Dämpfern gelagert. Das HALO-Rack wird standardmäßig mit vier Silikon-Topfdämpfern (Barry-Mount, Typ C 1035 HDS) gedämpft, welche an den Ecken des Rackunterteils zwischen Rack und Kabinenboden des Flugzeugs montiert sind. In der ATR-42 werden bei Bedarf Drahtseilfederelemente zur Verfügung gestellt, die auf das Gesamtgewicht von Rack und Einbauten ausgelegt sind. Eine Simulation, ob die beiden Dämpfersets sich gegenseitig beeinflussen, gibt es nicht, allerdings haben sich in der Praxis bisher trotz verschiedener Belastungssituationen keine negativen Interferenzen ergeben.



Abbildung 4.4: Montage der Drahtseilfeder-elemente am Massenspektrometer.

#### 4.1.4 Vorgaben Festigkeit (HALO und ATR-42)

Die Anforderungen für die mechanische Festigkeit aller Komponenten und Verbindungen sind für die Zulassung auf HALO höher als für die Zulassung auf der ATR-42 (vgl. [10] und [54]). Auch für den Betrieb des ALABAMA auf anderen mobilen Plattformen, zum Beispiel in einem fahrzeuggetragenen Labor, erscheinen die Vorgaben für die Zertifizierung auf HALO gemäß [10] mehr als ausreichend. Die Vorgaben ergeben sich aus den Bauvorschriften der amerikanischen Luftfahrtbehörde FAA beziehungsweise der europäischen JAA (FAR/JAR 23/25/27) Vorschrift. Für die Auslegung der Befestigungen werden daher die Anforderungen für den Betrieb auf HALO zu Grunde gelegt und die Vorgaben für die ATR-42 nicht gesondert betrachtet.

Wichtigste Vorgabe sind die Lastvielfachen, also das Vielfache der Erdbeschleunigung, denen jede Komponente widerstehen muss. Für den Einbau in HALO (Gulfstream G550) gelten gemäß [10] die in Tabelle 4.4 aufgeführten Bruchlastvielfachen. Die Belastungsrichtung bezieht sich auf die Flugrichtung, beziehungsweise das Koordinatensystem in Abbildung 4.1. Bei dem Vorzeichen der x-Koordinate wurde davon ausgegangen, dass die Möglichkeit bestehen soll ALABAMA sowohl rechts auch als links in Flugrichtung in HALO einzubauen. Entsprechend variiert die Definition von “*vorne*” und “*hinten*”.

Belastungsrichtung	Bruchlastvielfaches [Erdbeschleunigung g]
Nach vorne (+/- $x_R$ )	9
Nach oben (+ $z_R$ )	4.5
Nach unten (- $z_R$ )	7
Zur Seite (+/- $y_R$ )	3
Nach hinten (+/- $x_R$ )	1.5

Tabelle 4.4: Bruchlastvielfache für Einbauten in einem HALO-Rack.

Für jeden Einbau in das Rack muss der Nachweis geführt werden, dass sie den Bruchlastvielfachen entsprechend ausgelegt und montiert sind. Für den Festigkeitsnachweis gibt es zwei Möglichkeiten:

- (1) Rechnung / Simulation
- (2) Zugversuch

Für Einschübe im 19"-Format gibt es in [10], Kapitel 4 Vorgaben für die korrekte Montage. Die Vorgaben wurden vom DLR anhand von Zugversuchen und Rechnungen ermittelt und werden für die Montage aller Standardeinschübe seitens des DLR akzeptiert. Abhängig von dem Gewicht des Einschubs ist die geforderte Anzahl von Winkelschienen und Frontplattenschrauben tabellarisch aufgelistet. Ebenso sind die jeweiligen minimalen Maße und die Güte der Winkelschienen angeführt. Für den Nachweis der Festigkeit beim Luftfahrtbundesamt sind jedoch dennoch eine Simulation oder ein Zugversuch, wie oben beschrieben, nötig.

Für komplexere Einbauten muss ein eigenständiger Nachweis geführt werden. Eine Rechnung beziehungsweise Simulation ist möglich, muss jedoch verifiziert werden und ist daher sehr aufwendig und kostenintensiv. Einfacher ist daher ein Zugversuch am tatsächlichen Einbau. Dabei wird die fertig montierte Komponente mit den entsprechenden Lastvielfachen in alle Richtungen belastet und das Ergebnis (eventuelle Verformungen, Bruch) dokumentiert. Angriffspunkt ist dabei der Schwerpunkt der Komponente. Für empfindliche oder teure Komponenten kann auch ein Dummy mit gleicher Form und Gewicht angefertigt und für den Zugversuch identisch montiert werden.

Neben den Belastungsvorgaben gibt es einige allgemeinere Vorgaben zur Konstruktion. Insbesondere zählt dazu die Verwendung von Schrauben der Festigkeitsklasse 8.8 oder höher. Zusätzlich sollen Schrauben mindestens den Durchmesser M5 haben und müssen zwingend gegen Lösen gesichert werden. Alle Bohrungen müssen passgenau sein und tragende Gewinde in Aluminium müssen mit Gewindeeinsätzen ausgerüstet werden. Weitere Vorgaben, beispielsweise für Schweiß- und Nietverbindungen, sind [10] zu entnehmen.

	RPDB	PC	V25	Netzteil Ablationslaser
Gewicht [kg]	6.2	5.8	5.5	13.2
2 Winkelschienen	✓	✓	✓	✓
4 Winkelschienen				
2 Frontplattenschrauben		✓		
4 Frontplattenschrauben	✓		✓	
Abstützung oben über Winkelschiene		✓		✓
Rückseitenbefestigung		✓	✓	✓

Tabelle 4.5: Befestigung der 19'' Einschübe ALABAMA.

#### 4.1.5 Festigkeitsnachweise für ALABAMA

Alle 19''- Einschübe des ALABAMA wurden gemäß der Richtlinien des DLR ausgeführt (vgl. auch Abschnitt 4.1.4) . In Tabelle 4.5 sind die einzelnen Einschübe mit Gewicht und Maßnahmen zur Befestigung aufgeführt. Das Netzteil des Ablationslasers hat zwar 19''-Format, muss aber gegebenenfalls noch separat betrachtet werden, da es über keine Frontplattenbefestigung verfügt, sondern stattdessen mit Stopplötzen fixiert ist.

Für die Vorpumpe und das Massenspektrometer (mit Laseranbau und Pumpen) wurden grundlegende Rechnungen zur Festigkeit durchgeführt. Mit Hilfe von Kräfte- und Momentengleichgewichten wurden für die drei Belastungsrichtung die jeweiligen Kräfte berechnet, die in Axial- und in Scherrichtung auf die Schrauben wirken. Eine exemplarische Rechnung befindet sich in Anhang III. Die ermittelten Lasten wurden mit den für die verwendeten Schrauben gültigen Festigkeitswerten verglichen. Die Rechnungen legen nahe, dass die Befestigungen für den Massenspektrometer-Aufbau und auch für die Vorpumpe ausreichend dimensioniert sind. Aufgrund des komplexen Aufbaus ist eine solche Rechnung nicht für eine Nachweisführung der Festigkeit auf HALO zulässig. Es wird daher im Laufe des Zulassungsverfahrens für alle Komponenten des Instrumentes ein Zugversuch stattfinden, der die Abreißsicherheiten beweist.

Die Schwingungsdämpfer (Firma Sebert Schwingungstechnik) wurden bereits einem Zugversuch unterzogen, dem ein Gewicht des Aufbaus von 67 kg zu Grunde lag. Für die Federelemente wurde eine Abreißsicherheit bis zu einem Lastvielfachen von 11 g nachgewiesen (siehe Abschnitt 4.1.3).

Die Montage wurde nach ausführlicher Begutachtung durch Luftfahrtingenieure der Betreiberfirma des französischen ATR-42 Flugzeuges für den Einsatz während der Messkampagne in Paris (vgl. Abschnitt 5.1) freigegeben.

## 4.2 Sicherheit

### 4.2.1 Lasersicherheit

Da im ALABAMA zwei Laser eingebaut sind (Detektions- und Ablationslaser) muss dafür gesorgt werden, dass die Sicherheit des Operators und aller sich im Umfeld des ALABAMA befindlichen Personen zu jeder Zeit gewährleistet ist. Die Grundlagen für den Laserschutz werden wiederum durch [10] für den Betrieb auf HALO festgelegt und basieren auf den Dokumenten [1] und [2] zur Unfallverhütung beim Umgang mit Lasern. Neben einer genauen Beschreibung des Lasersystems sind insbesondere die maximal zulässige Bestrahlungsstärke (MZB) und die „Nominal Ocular Hazard Distance“ (NOHD), also die für das menschliche Auge sichere Distanz zu den Lasern entscheidend. Anhand von Tabellen lässt sich unter Berücksichtigung der Wellenlänge und der Impulsdauer des jeweiligen Lasers die MZB in  $\frac{J}{m^2}$  ermitteln. Der Ablationslaser hat am Austritt einen Durchmesser von 2 mm, woraus sich eine Energiedichte von  $\sim 2 \cdot 10^3 \frac{J}{m^2}$  ergibt und somit weit über der gemäß [2] zulässigen MZB von  $30 \frac{J}{m^2}$  liegt.

Der Detektionslaser hat einen Austrittsdurchmesser von ca. 1 mm, woraus sich eine Leistungsdichte von  $\sim 1.9 \cdot 10^8 \frac{W}{m^2}$  errechnet, welche ebenfalls deutlich über dem zugelassenen Wert von  $4300 \frac{W}{m^2}$  liegt. Es ist somit zwingend erforderlich, die Strahlengänge beider Laser vollständig abzuschirmen und sie somit zu Lasern der Klasse 1 herabzustufen.

Am Austritt des Ablationslasers ist ein Tubussystem der Firma Linos Photonics angebracht, welches den Strahl bis in das Massenspektrometer führt. Alle zugänglichen Stellen wurden mit schwarz eloxierten Aluminiumblechen vollständig verblendet. Am Austritt des Massenspektrometers ist eine Strahlenfalle fest montiert.

Die Faser des Detektionslasers ist mit einem massiven schwarz eloxierten Aluminiumblock am Laserkopf angebracht. Das andere Ende der Fasern ist in den ebenfalls eloxierten Haltetischen eingefasst und somit blickdicht am Vakuumrezipient angeschraubt. Am Austritt auf der anderen Seite des Vakuumrezipienten sind ebenfalls Strahlfallen fest montiert. Unter normalen Umständen kann also zu keinem Zeitpunkt Laserstrahlung aus dem System austreten. Beide Laser sind somit ungefährlich und können in die Klasse 1 abgestuft werden.

Es ist möglich, die Strahlenfalle des Ablationslasers für Justagezwecke zu entfernen. Dies sollte aus Sicherheitsgründen nicht im Flugbetrieb passieren. Wie in Abbildung 2.15 dargestellt, hat der Ablationslaser vor der Fokussierlinse einen Durchmesser von  $d_1 = 14.7$  mm. Die letzte Linse vor dem Massenspektrometer fokussiert ihn auf einer Strecke von  $f = 200$  mm auf einen Durchmesser von  $d_{fok} = 200 \mu\text{m}$ .



Gemäß:

$$\Theta = \frac{(d_1 - d_{fok})}{f} = 0.074 \text{ rad} \quad (4.5)$$

mit

$\Theta$ : Strahldivergenz Ablationslaser [rad]

ergibt sich eine Strahldivergenz von 0.074 rad. Die Laserenergie beträgt laut Herstellerangabe  $Q = 8.2$  mJ pro Puls.

Der Fokusbereich des Ablationslasers  $d_x$  in Abhängigkeit vom Abstand von der Ionisationsregion  $x$  errechnet sich nach:

$$d_x = x \cdot \Theta \quad (4.6)$$

Die Energiedichte  $H$  des Ablationslasers errechnet sich gemäß:

$$H = \frac{Q}{A_x} \quad (4.7)$$

mit:

$A_x$ : Fläche des Laserfokus im Abstand  $d_x$  von der Ionisationsregion [ $m^2$ ]

Die gemäß [2] für diesen Typ Laser maximal zulässige Bestrahlungsstärke (MZB) beträgt  $30 \frac{J}{m^2}$ .

Setzt man diesen Wert in Formel 4.7 für  $H$  ein, ergibt sich der Mindestabstand von der Ionisationsregion, um diesen Grenzwert einzuhalten. Diese Grenzdistanz wird als NOHD (Nominal Ocular Hazard Distance) bezeichnet und errechnet sich im Falle des Ablationslasers mit den obigen Werten zu:

$$NOHD \approx 0.3m$$

Da sich die Ionisationsregion etwa 0.15 m innerhalb des Massenspektrometers befindet, muss bei Justagearbeiten mit abmontierter Strahlenfalle ein Mindestabstand der Augen

von 0.15 m zum Massenspektrometer eingehalten werden, um eine akute Gefährdung auszuschließen.

Dieser Wert dient lediglich der Risikoabschätzung. Unabhängig davon ist es zwingend erforderlich den Arbeitsbereich bei Justage- und Wartungsarbeiten entsprechend abzuschirmen und eine geeignete Strahlenschutzbrille zu tragen, um sich und die im Umfeld befindlichen Personen zu schützen.

Da es sich um Feststofflaser handelt werden keinerlei Gase oder andere Gefahrenstoffe zum Betrieb benötigt. Einzig nötiger Betriebsstoff ist Wasser, welches zur Kühlung des Ablationslaser benutzt wird.

#### 4.2.2 Elektronik und EMV

Bei der Entwicklung der Elektronik musste besonders die Sicherheit der Bediener, gleichzeitig aber auch die Verträglichkeit des Gesamtsystems mit der Bordelektronik des Flugzeuges beachtet werden. Neben der Auswahl von Komponenten mit den einschlägigen Prüfzeichen (CE, VDE, etc.) wurde insbesondere die Verkabelung der Instrumente und die verwendeten Stecker komplett überarbeitet. Die für zugekaufte Komponenten gängigen Kaltgerätestecker und PVC-Kabel sind für den Flugzeugeinsatz nicht zugelassen, da sie nicht gegen Abziehen gesichert und nicht flammhemmend sind. Aus diesem Grund wurden alle Versorgungskabel durch PTFE (flammhemmend) ummantelte Kabel (Fa. Telemeter) ersetzt. Diese sind gemäß amerikanischer Militärnorm MIL-C-27500 für den Flugzeugeinsatz zugelassen. Auf der Empfängerseite wurden die vorhandenen (Kaltgeräte-) Stecker entfernt, die Kabel direkt in den Instrumenten verbunden und mit Zugentlastungen versehen. Auf Seite der Rack Power Distribution Box wurden Bajonettstecker / -empfänger installiert (230 V: Souriau 847.25.A5.00.N 002 / 847.25.F1.47.N.00, 24 V: Amphenol MS 3452W 16-11S / MS 3459W 16-11P). Die Stecker sind gemäß MIL-DTL-26482 für den Flugzeugeinsatz zugelassen.

Die Kabel wurden gemäß der ihnen vorgeschalteten Sicherung ausgelegt. Tabelle 4.6 zeigt die einzelnen Versorgungsleitungen, die vorgeschaltete Absicherung in der RPDB, sowie den verwendeten Kabeldurchmesser gemäß AWG Richtlinie (American Wire Gauge). Die 230 V - Versorgungskabel sind dreiadrig, da es sich um Wechselstrom handelt, die Kabel für die 24 V - Gleichstromversorgung sind zweiadrig ausgeführt. Kabel mit dem Durchmesser AWG 14 haben einen Kabelquerschnitt von  $2.08 \text{ mm}^2$  und können nach der Norm DIN VDE 0298 mit mehr als 20 A belastet werden. Alle Kabel sind daher ausreichend dimensioniert, da die maximale Absicherung auf Seite der RPDB 10 A beträgt. Für die Hochspannungsversorgung des Massenspektrometers wurden Hochspannungskabel verwendet, die ebenfalls PTFE-ummantelt sind (Fa. Telemeter, Typ AWG 22/19/34 SPC x4.5CR RD S&J, bzw. Typ AWG 20/19/32 SPC x5.5CR RD S&J). Die Kabel sind für eine Dauerbetriebsspannung von 18 bzw. 22 kVDC ausgelegt. Die maximale Spannung im Massenspektrometer kann 9.5 kVDC betragen, so dass die Kabel ausreichend dimensioniert sind.

Komponente	Spannung [V]	Absicherung RPDB [A]	Kabeltyp / AWG (Firma Telemeter)
PC	220	10	AWG 14 SPC EE x3 S&J
Netzteil Ablationslaser	220	10	AWG 14 SPC EE x3 S&J
Vorpumpe	220	10	AWG 14 SPC EE x3 S&J
Ventilatoren	24	2.5	AWG 14 SPC EE x2 S&J
Touchscreen	24	2.5	AWG 14 SPC EE x2 S&J
V25-Controller	24	2.5	AWG 14 SPC EE x2 S&J
OPC	24	2.5	AWG 14 SPC EE x2 S&J
Drucksensor	24	5	AWG 14 SPC EE x2 S&J
Alcatel TMP 1	24	7.5	AWG 14 SPC EE x2 S&J
Alcatel TMP 2	24	7.5	AWG 14 SPC EE x2 S&J
Pfeiffer TMP 1	24	7.5	AWG 14 SPC EE x2 S&J
Pfeiffer TMP 2	24	7.5	AWG 14 SPC EE x2 S&J
Netzteil Detektionslaser	24	7.5	AWG 14 SPC EE x2 S&J

Tabelle 4.6: Verwendete Versorgungskabeltypen für die Komponenten von ALABAMA.

Auf Seite des V25-Controllers wurden HV-BNC Stecker verwendet. Auf Seiten des Massenspektrometers wurden Hochspannungsstecker der Firma Fischer Connectors verwendet, welche gemäß MIL-DTL-26482 für den Flugzeugeinsatz zugelassen sind. Tabelle 4.7 zeigt den für die jeweilige Spannung verwendeten Steckertyp, die im Betrieb maximal anliegende Spannung, sowie die maximale Betriebsspannung des Steckers laut Herstellerkatalog.

Die Nennspannungen der Stecker liegen deutlich über den maximal anliegenden Spannungen und sind somit ausreichend dimensioniert, um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten.

Neben der korrekten Auslegung von Kabeln und Steckern ist die elektromagnetische Verträglichkeit (EMV) aller Komponenten ein entscheidendes Sicherheitskriterium, insbesondere im Flugzeugeinsatz. Speziell bei den in HALO eingesetzten Fly-by-Wire Systemen, also der elektronischen Bedienung der Steuerkomponenten, ist die elektromagnetische Verträglichkeit der wissenschaftlichen Instrumente mit der Flugzeugelektronik unverzichtbar.

Nach der Definition der EMV gilt eine elektrische Einrichtung als elektromagnetisch verträglich, wenn sie als Störquelle tolerierbare Emissionen aufweist und als Störsenke eine ausreichende Immunität gegenüber elektromagnetischen Störgrößen besitzt [16]. Störsignale entstehen dabei beispielsweise durch zeitlich variierende Spannungen oder Ströme, durch die sich magnetische oder elektrische Felder bilden und andere Komponenten beeinflussen können. Häufige Störquellen sind zum Beispiel Schaltvorgänge in Leistungselektronik und hochfrequente Signale, wie sie unter anderem in Mikroprozessoren entstehen. Störquellen können zwar, zum Beispiel durch die Verwendung von Filtern, reduziert werden, lassen sich aber nicht komplett vermeiden. Aus diesem Grund muss

Spannung z-ToF	Maximale Spannung [kVDC]	Steckertyp (Fischer Connectors)	zulässige Betriebsspannung Stecker [kVDC]
Ex1	3.82	S 103 A023-130 + Ø4.7	10
Ex2	8.99	S 102 A018-7 / Ø4.7	8
ExL	1.225	S 102 A018-7 / Ø4.7	8
RB	0.39	S 102 A018-7 / Ø4.7	8
RM	1.53	S 102 A018-7 / Ø4.7	8
RL	0.005	S 102 A018-7 / Ø4.7	8
RLb	0.25	S 102 A018-7 / Ø4.7	8
Drift	5.49	SV 105 A049-130	25
MCP	1	SV 105 A049-130	25
Scint	4	SV 105 A049-130	25
PM	0.8	S 102 A018-7 / Ø4.7	8

Tabelle 4.7: Steckertypen der Hochspannungsleitungen des Massenspektrometers.

versucht werden, die Kopplung zwischen Störquelle und Störsenke zu reduzieren. Die Kopplung kann dabei galvanisch, kapazitiv, induktiv oder strahlungsgekoppelt sein.

Um die Kopplungen zu reduzieren, sollte insbesondere die Erdung der verbundenen elektrisch leitenden Komponenten sichergestellt werden, so dass sich verschiedene Potentiale ausgleichen und sich ein Bezugspotential bildet. Zusätzlich können metallische Schirmungsgitter eingezogen werden, durch welche Komponenten mit unterschiedlichem elektromagnetischem Verhalten räumlich getrennt werden [16]. Für praktisch alle Teilkomponenten, die im ALABAMA verbaut sind, gibt es Zertifikate zur EMV. Die Zertifikate wurden jedoch nach verschiedenen Normen erstellt, außerdem beweist die elektromagnetische Verträglichkeit der Einzelkomponenten nicht die Verträglichkeit des Gesamtsystems. Für den Gesamtaufbau, wie er auch in das Flugzeug eingebaut wird, muss also ein Nachweis zur Verträglichkeit erbracht werden. Grundlage für den Nachweis bildet für den Betrieb auf HALO ein Labortest gemäß der Richtlinie EUROCAE E-14E / RCTA DO-160D. Im Labortest wird auf Basis dieser für Flugzeugintegrationen obligatorischen Richtlinie die leitungsgebundene und die gestrahlte Störaussendung des Gesamtsystems überprüft. Der Prüfumfang umfasst magnetische Effekte, die Leistungsaufnahme und die Emissionen in den Frequenzbereichen 150 kHz – 100 MHz (leitungsgeführt) und 50 kHz – 10 GHz (abgestrahlt).

Nach erfolgreichem Labortest der einzelnen Instrumente wird ein weiterer Test im Flugzeug (Bodenbetrieb) mit allen Instrumenten zusammen durchgeführt. Treten auch hier keine Wechselwirkungen mit der Bordelektronik auf, wird ein Test im Flug absolviert.

Der Labortest steht für ALABAMA noch aus. Im Rahmen der MEGAPOLI-Kampagne an Bord der französischen ATR-42 (vgl. Abschnitt 5.1) wurde jedoch schon eine Messung am Boden sowie ein EMV-Testflug durchgeführt, ohne dass die Grenzwerte der Störleistung überschritten wurden.

# 5 Feldmessungen

## 5.1 MEGAPOLI - Kampagne

Das Projekt MEGAPOLI (Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation), das im Rahmen des "Seventh Framework Programme" (FP7) von der EU gefördert wird, wird von mehr als zwanzig Gruppen aus 11 europäischen Ländern unterstützt.

Das Projekt soll die Auswirkungen von Megacities (Ballungsräume mit mehr als 10 Millionen Einwohnern) auf das lokale, regionale und globale Klima untersuchen. Dazu sollen physikalische und chemische Prozesse vom „Straßen-Level“ bis hin zur globalen Skala untersucht und bewertet werden.

Die Daten werden genutzt, um den Einfluss auf die Luftqualität der Megacities und den globalen Einfluss besser zu verstehen und vorherzusagen.

Abbildung 5.1 zeigt die wichtigsten Zusammenhänge zwischen Megacities, Luftqualität und Klima. Die Emissionen einer Stadt verändern die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre in erster Linie auf lokaler Skala, langlebige Emissionen können aber auch auf globaler Skala eine wichtige Rolle spielen. Emittierte Aerosolpartikel können zum Beispiel den Strahlungshaushalt sowie die Wolkenbildung und damit den meteorologischen Wasserkreislauf beeinflussen. Diese Beeinflussung kann auf regionaler und globaler Skala auftreten.

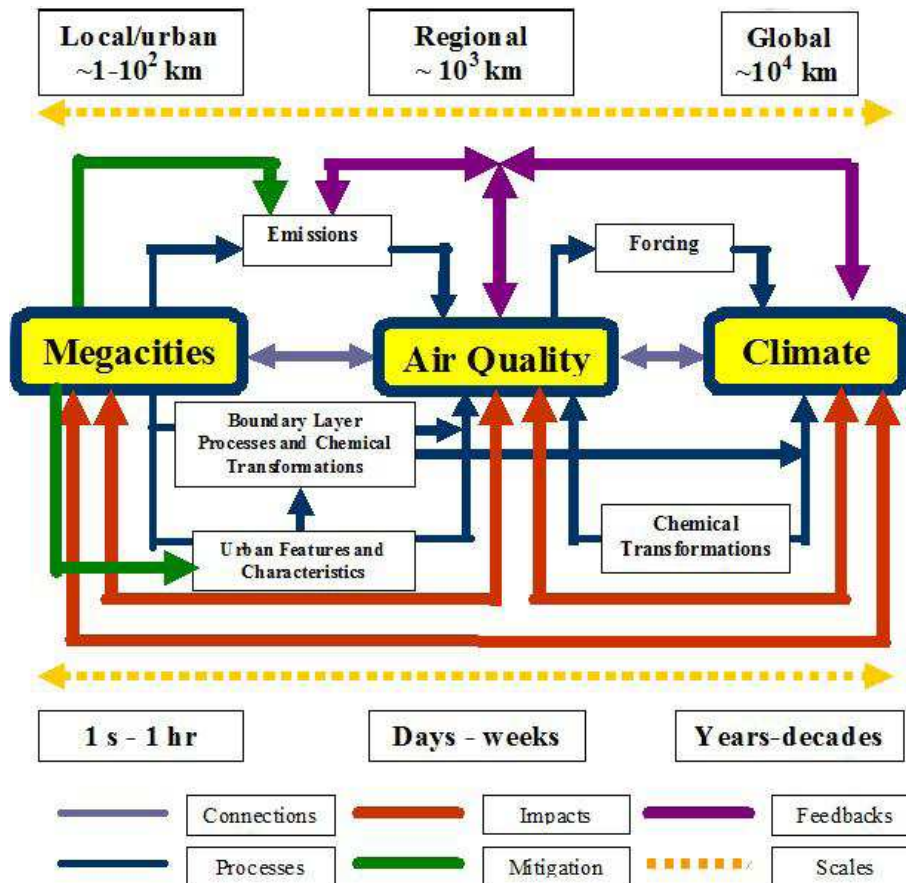


Abbildung 5.1: Verbindungen zwischen Megacities, Luftqualität und dem globalen Klima (Quelle: www.megapoli.dmi.dk).

### 5.1.1 Ziele und Durchführung der Messkampagne

Ziel dieser ersten Kampagne im Rahmen des MEGAPOLI-Projektes war es einen Datensatz zu erstellen, der mit hoher Qualität die Emissionen von Gasen und Aerosolen innerhalb eines dicht besiedelten Stadtgebietes und weniger dicht besiedelter Außengebiete beschreibt. Diese Daten können im weiteren Verlauf des Projektes für die Verbesserung von Vorhersagen und für die Entwicklung von Ansätzen zur Senkung der Emissionen verwendet werden.

Für die Kampagne, welche vom 1. Juli bis zum 31. Juli 2009 stattfand, wurde der Großraum von Paris ausgewählt. Paris weist als eine der größten Städte Europas starke urbane Verschmutzung auf und ist von vielen dicht besiedelten Vororten umgeben.

Die Messungen dieser Kampagne wurden an verschiedenen Standorten durchgeführt. Neben drei festen Messstationen (Abb. 5.2) wurden die Messungen von drei mobilen Messstationen (fahrzeuggetragen) und einem Forschungsflugzeug ergänzt. Eine Messstation lag im Südwesten des Stadtzentrums und damit meistens außerhalb der Abluffahne

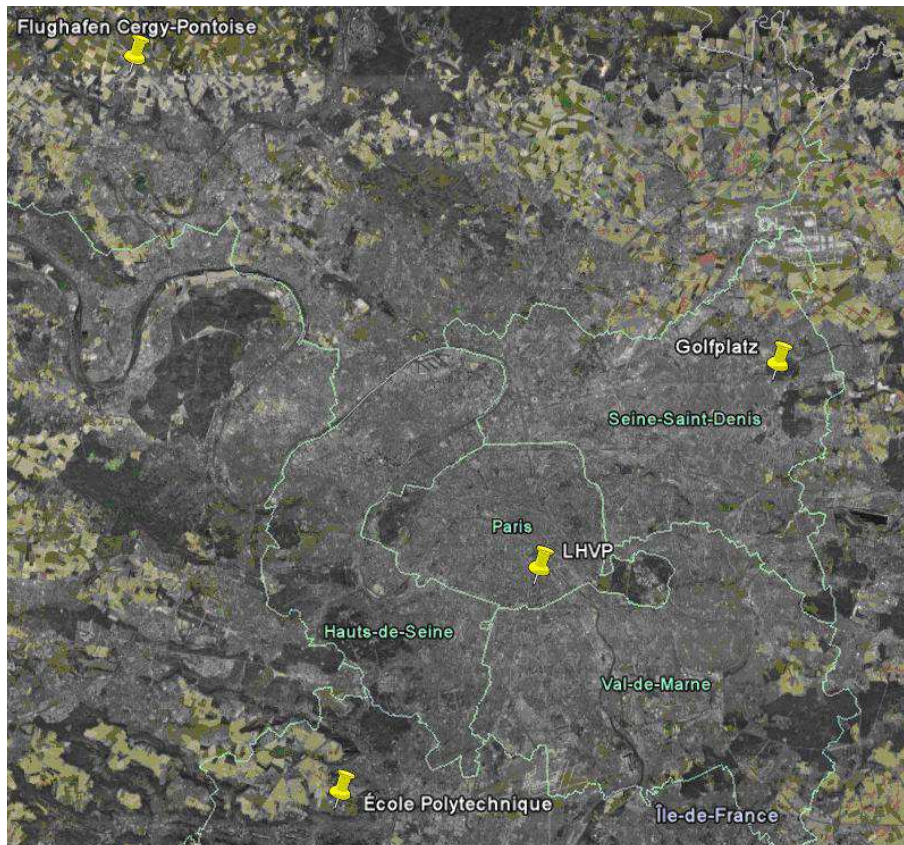


Abbildung 5.2: Messstationen im Großraum Paris (Quelle: Google Earth).

der Stadt. Eine weitere Station war nahe des Zentrums positioniert und eine weitere im Nordosten. Diese lag aufgrund der überwiegenden Windrichtung west / südwest oft innerhalb der Abluffahne. Die mobilen Messplattformen wurden anhand von Vorhersagen über die Abluffahne flexibel in verschiedenen Sektoren eingesetzt. Startplatz für die flugzeuggetragenen Messungen war der Flughafen Cergy-Pontoise im Nordwesten der Stadt. Anhand von täglichen Vorhersagen wurde die Bildung einer Abluffahne im Abwind der Stadt abgeschätzt und die mobilen Messplattformen entsprechend koordiniert. Ziel der mobilen Messungen war es in der Regel, die Abluffahne mehrfach zu kreuzen, damit der Unterschied in der Zusammensetzung der Atmosphäre innerhalb und außerhalb der Abluft ermittelt werden konnte.

### 5.1.2 Flugzeuggetragene Messungen

Die Messungen mit dem ALABAMA wurden an Bord einer zweimotorigen ATR-42, betrieben von dem französischen SAFIRE (le Service des Avions Français Instrumentés pour la Recherche en Environnement), durchgeführt. Abbildung 5.3 zeigt das Flugzeug und das eingebaute ALABAMA in der Kabine (roter Kreis).



Abbildung 5.3: Messflugzeug ATR-42 und ALABAMA in eingebautem Zustand.



Neben ALABAMA war das Flugzeug mit einer Reihe weiterer Messgeräte ausgestattet. Tabelle 5.1 führt die wichtigste Instrumentierung auf. Die umfangreiche Ausstattung des Flugzeuges erlaubt eine detaillierte Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Umgebungsaerosols und der Spurengase. Insbesondere mit Hilfe des Photometers (PSAP) und der Kondensationspartikelzähler war es möglich die Zeiträume zu bestimmen in denen sich das Flugzeug innerhalb der Abluftfahne der Stadt befand, da innerhalb der Fahne die Partikelkonzentration und die Absorptionskoeffizienten merklich höher waren als außerhalb (siehe Abschnitt 5.1.4.4). Auf diese Weise konnte der von ALABAMA erstellte Datensatz leicht aufgeteilt werden in Spektren die innerhalb und Spektren die außerhalb der Abluftfahne aufgenommen wurden.

Das AMS (siehe Tabelle 5.1) und auch das ALABAMA messen beide die Aerosolzusammensetzung, jedoch mit anderen Messprinzipien. Das AMS verdampft viele Partikel gleichzeitig auf einer beheizten Oberfläche und ionisiert die Moleküle anschließend per Elektronenstoßionisation. Somit wird nur der bei der eingestellten Temperatur (in der Regel  $< 800$  °C) verdampfbare Anteil der Partikel erfasst [33], die Messungen sind jedoch quantitativ. Das ALABAMA hingegen misst die Zusammensetzung einzelner Partikel und kann aufgrund der hohen Energiedichten bei der Laserablation beispielsweise auch mineralische Komponenten messen, welche im AMS nicht verdampft werden.

Instrument	Forschungsgruppe	Messgröße
<b>Aerosol</b>		
Aerosol-massenspektrometer (AMS)	CNRS-LAMP	größenaufgelöste Aerosolzusammensetzung (keine Einzelpartikel)
SMPS / OPC / PCASP / FSSP	CNRS-LAMP / CNRM / SAFIRE	Partikel-Größenverteilung
PSAP	CNRS-LAMP	Partikel-Absorptionskoeffizient
Nephelometer	CNRM	Aerosol-Lichtstreuungskoeffizient
Filter	CNRS-LGGE	Inorganisches Salz / OC / EC
CPC / UF-CPC	CNRM / CNRS-LAMP	Partikelanzahl
<b>Spurengase</b>		
MONA	LISA	$NO_x/NO_y$
Protonentransferreaktions-Massenspektrometer (PTR-MS)	LISA / LSCE	Detektion / Quantifizierung von VOC's
MOZART	SAFIRE	$O_3/CO$

Tabelle 5.1: Wichtigste Instrumentierung an Bord der ATR-42 während MEGAPOLI (Abkürzungen der Forschungsgruppen siehe Anhang IV).

### 5.1.3 Flugrouten und Flüge

Mit Hilfe von Vorhersagen (PREV'AIR - Prévisions et observations de la qualité de l'air en France et en Europe) des französischen Ministeriums für Ökologie, nachhaltige Entwicklung und Raumplanung (MEDAD) konnten Abschätzungen über die Entwicklung von  $CO$ ,  $NO_x$ ,  $O_3$ , organischen Primär- und Sekundärpartikeln, sowie Partikelgesamtmasse ( $PM_{2.5}$ ) über den Tagesverlauf gemacht werden. Die Vorhersagen zeigten bei entsprechenden Wetterbedingungen den groben Verlauf der Abluffahrt über den Tag.

Zusammen mit der Vorhersage für Wind und Niederschlag dienten diese Daten als Basis zur Auswahl eines Flugmusters. Täglich wurde eines von sechs möglichen Mustern vom Pariser Zentrum aus in verschiedenen Himmelsrichtungen ausgewählt. Die Flugmuster sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Aus Gründen der Flugsicherheit musste das jeweilige Flugmuster zwei Tage im Voraus festgelegt werden und konnte nachträglich nicht geändert werden. Da der Wind, abgesehen vom ersten Tag der Kampagne, ausnahmslos aus den Richtungen zwischen Westen und Süden kam, wurden bis auf eine Ausnahme lediglich die Flugmuster 3c, 4c und 5c geflogen, das sich die Abluffahrt entsprechend im Abwind der Stadt befand.

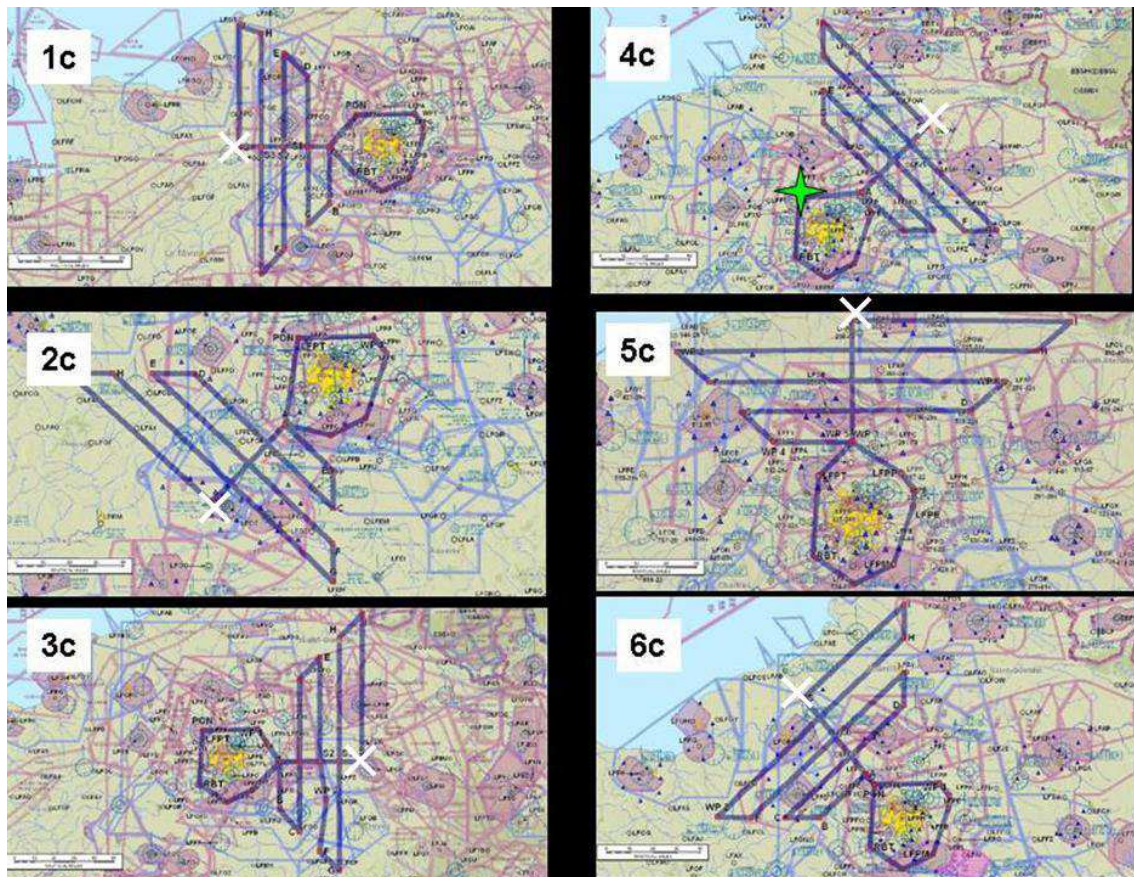


Abbildung 5.4: Mögliche Flugmuster für die Flugzeugmessungen.

Nach dem Start am Flughafen Cergy-Pontoise etwa 30 km nordwestlich des Stadtzentrums, wurde eine konstante Flughöhe von 2000 Fuß (610 m) über Meeresniveau gehalten. Laut LIDAR-Messungen (**L**ight **D**etection **A**nd **R**anging) befand sich die planetare Grenzschicht in der Regel in einer Höhe zwischen 1000 und 1500 m. Nach einer Umrundung der Stadt wurde das Flugmuster sich von der Stadt radial entfernend abgeflogen. Am radial entferntesten Punkt (im Bild mit einem weißen Kreuz markiert) wurde ein Höhenprofil von etwa 650 Fuss (200 m) über Grund bis auf 10000 Fuß (3048 m) über Meeresniveau, dementsprechend über die Grenzschicht, geflogen. Anschließend wurde während des Rückflugs in Richtung Stadtzentrum bzw. Flughafen die Flughöhe wieder auf 2000 Fuß (610 m) gesenkt.

Flugnr.	Sektor	Verschmutzungsgrad (max. Absorptionkoeffizient) [ $10^{-6}m^{-1}$ ]	Anzahl Partikelspektren ALABAMA
1	2c	30-50	1287
2	3c	5-11	799
3	3c	6-12	841
4	5c	9-17	284
5	4c	4-6	3
6	5c	15-25	0
7	3c	8-10	318
8	5c	18-25	596
9	3c	5-7	417
10	4c	13-18	710
11	5c	20-30	1247
			$\sum$ 6502

Tabelle 5.2: Im Rahmen der MEGAPOLI Kampagne durchgeführte Messflüge.

Im Rahmen der Kampagne wurden elf jeweils etwa 4-stündige wissenschaftliche Flüge durchgeführt. Tabelle 5.2 listet die einzelnen Flüge inklusive Flugroute (vgl. Abb. 5.4), dem Verschmutzungsgrad der Atmosphäre und der Anzahl der vom ALABAMA erzeugten Einzelpartikelspektren auf. Als Maß für den Grad der Verschmutzung wurden dabei die Maxima des Aerosol-Absorptionskoeffizienten gewertet (Quelle: CNRM, unveröffentlichte Daten, private Mitteilung Alfons Schwarzenböck), da dieser Wert im Zeitverlauf eindeutig das Durchqueren der Abluftfahne zeigt (siehe auch Abbildung 5.18). Auch die Partikelkonzentrationen sind ein Indikator für den Verschmutzungsgrad, denn qualitativ stimmen die Werte mit den Absorptionskoeffizienten überein.

Der Ablationslaser des ALABAMA war auf eine Schussrate von 1 Hz optimiert und war somit der limitierende Faktor bei den Messungen, da die Detektionsraten deutlich darüber lagen. Während der Kampagne konnten aufgrund von technischen Problemen mit der Hochspannungsversorgung nur Signale der positiven Ionen, diese auch nur mit stark verringerter Massenauflösung, aufgenommen werden. Da die Laseroptik durch kurzfristige Änderungen beim Einbau in das Flugzeugrack verändert werden musste, konnte der Laser nicht mehr ideal justiert werden. Dies führte dazu, dass keine Partikel-Trefferquoten

> 25 % erzielt werden konnten. Diese Einschränkungen und diverse weitere technische Probleme, die bei diesem ersten Flugzeugeinsatz des Instruments die Justage der Komponenten verändert haben, sind der Grund für die stark schwankende Anzahl der pro Flug erzeugten Einzelpartikel-Massenspektren.

Beispielsweise hat sich das Netzteil des Ablationslasers bei besonders hohen Kabinentemperaturen zeitweise abgeschaltet. Auf manchen Flügen konnte daher nicht über die gesamte Flugdauer hinweg gemessen werden. Wie zu erwarten liegt die Zahl der erzeugten Massenspektren an Tagen mit hoher Verschmutzung tendenziell höher als an Tagen mit geringerer Verschmutzung. Genauere Auswertungen zur Detektions- und Ablationsrate befindet sich im folgenden Abschnitt.

## 5.1.4 Ergebnisse

### 5.1.4.1 Detektion und Ablation

Die Detektions- und die Ablationsrate des ALABAMA hängt stark von der jeweiligen Justage der einzelnen Komponenten ab, insbesondere die der Laser. Dazu kommen andere limitierende Faktoren, wie die ideale Auslösefrequenz des Ablationslasers und die vorgegebene Wartezeit bei der Partikeldetektion. Die Detektionslaser und die Photomultiplier wurden zu Beginn der Kampagne einmalig justiert. Eine Nachjustage war nicht nötig, da die Detektionsrate trotz heftiger Turbulenzen im Flugzeug annähernd konstant blieb. Der Ablationslaser war während der Kampagne auf eine Auslösefrequenz von 1 Hz optimiert. Deutlich höhere Ablationsraten waren nicht möglich, da bei höheren Auslösefrequenzen die Energie der Laserpulse sinkt und es kommt zu Aussetzern der Steuerungssoftware des Lasernetzteils. Die Einstellung des Ablationslasers war somit der größte limitierende Faktor. Um den Laser nicht mit zu hoher Frequenz auszulösen, wurde die Totzeit bei der Detektion ("*gateset*", vergleiche Abschnitt 2.7.2) in der Regel auf 500 ms eingestellt, das heißt die maximal mögliche Detektions- und Ablationsfrequenz betrug 2 Hz.

Um die Optik des Ablationslasers in den flugzeugtauglichen Rahmen einzubauen, musste diese leicht gekürzt werden. Der Laserstrahl wird daher weniger aufgeweitet als beim Laboraufbau, entsprechend hat der Strahl eine geringere Divergenz und es kann kein großer Fokusbereich in der Ionisationsregion eingestellt werden. Die mit dem flugzeugtauglichen Aufbau im Labor maximal erzeugte Trefferquote für Raumluft betrug nur 28 %. Ein entsprechender Umbau der Laseroptik um die zuvor erreichten höheren Trefferquoten zu realisieren, war aus Zeitgründen nicht mehr möglich.

Abbildung 5.5 zeigt die Größenverteilung (aerodynamischer Durchmesser) der von ALABAMA detektierten und ionisierten Partikel und die sich aus deren Verhältnis errechnete Ablationsrate (=Ablationseffizienz) für den Messflug am 29.07.2009. Der Flug repräsentiert einen erfolgreichen Messflug mit der höchsten Detektionsrate der Kampagne. Als Referenz ist zusätzlich die durchschnittliche Größenverteilung der Aerosolpartikel, gemessen mit einem optischen Partikelzähler (Grimm, Typ 1.109, Daten: CNRM), dargestellt (geometrischer Durchmesser). Die Messfehler des ALABAMA ergeben sich aus der Poisson-Zählstatistik und der Fehlerfortpflanzung nach Gauß.

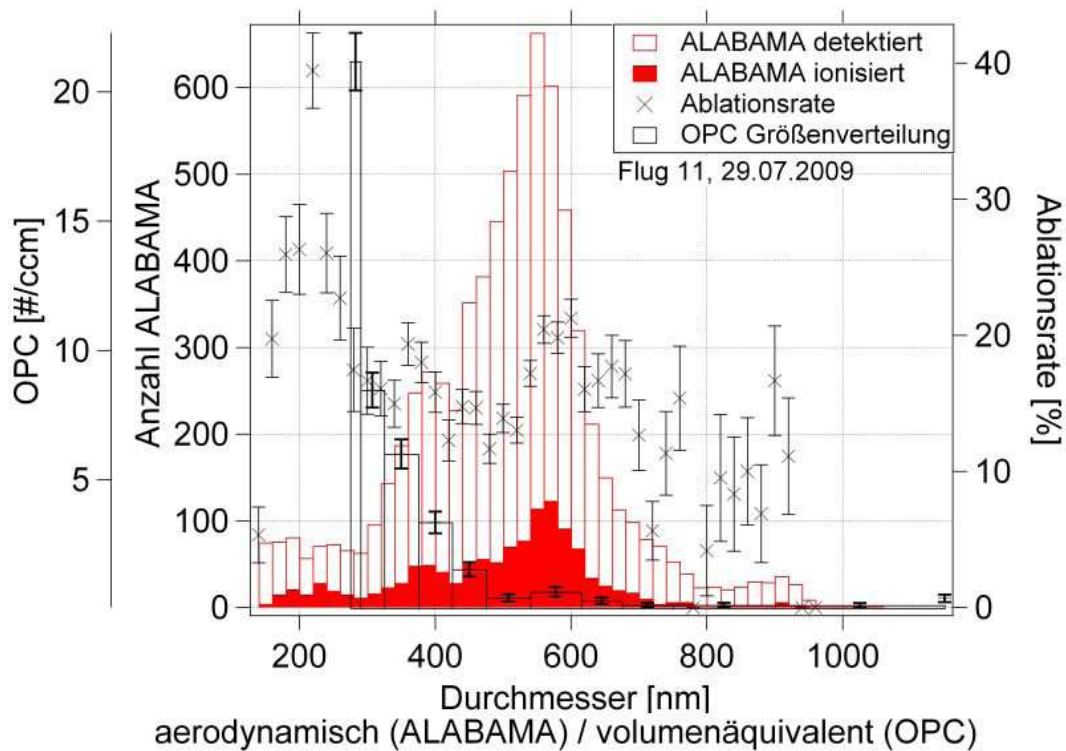


Abbildung 5.5: Größenverteilung der von ALABAMA detektierten und ionisierten Partikel für Flug 11, 29.07.2009 und durchschnittliche Größenverteilung laut OPC.

Der Messfehler des OPC errechnet sich aus der Poisson-Zählstatistik sowie einem vom Hersteller mit 2 % angegebenen systematischen Fehler. Der OPC wurde mit einer Zeitauflösung von 1 s betrieben. Für die Auswertung wurden die Daten des gesamten Fluges gemittelt. Dabei wurden jedoch nur Zeiträume berücksichtigt, zu denen auch das ALABAMA gemessen hat.

Die Auswertung zeigt zum einen, dass auch unter den Bedingungen im Flug Ablationsraten von etwa 25 % erreicht wurden, also identisch mit den im Labor mit gleichem Aufbau erzielten. Die Vibrationen und Erschütterungen im Flug beeinflussen die Ablationsrate also nicht negativ. Die Detektionssoftware wurde so eingestellt, dass der minimal detektierbare aerodynamische Durchmesser 134 nm betrug. Die Daten zeigen, dass Partikel bis in diesen Größenbereich detektiert und auch ionisiert wurden. Das im Labor ermittelte untere Detektionslimit hat sich somit auch im Feldeinsatz mehr als bestätigt.

Abbildung 5.6 zeigt ebenfalls die Größenverteilung der detektierten und ionisierten Partikel (Fehlerbetrachtung analog zu Abbildung 5.5). Allerdings werden hier die Daten aller relevanten Flüge dargestellt. Dabei wurden Flüge vernachlässigt, bei denen aufgrund von technischen Schwierigkeiten keine, oder nur sehr eingeschränkte, Messungen möglich waren und somit nicht repräsentativ sind.

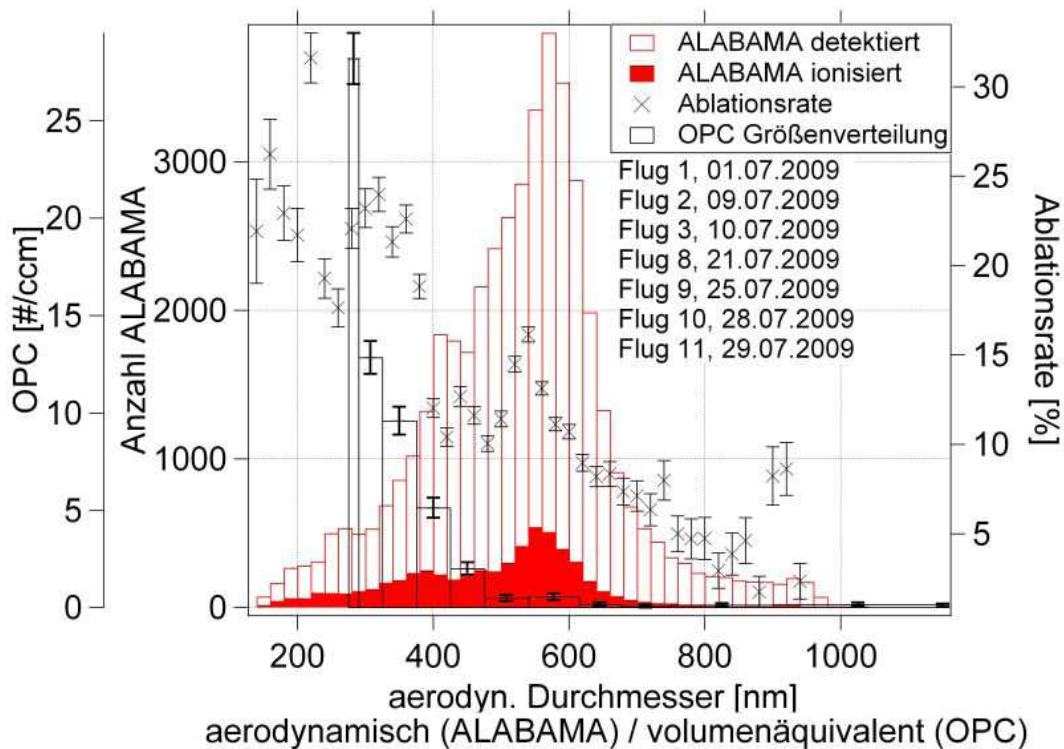


Abbildung 5.6: Größenverteilung der von ALABAMA detektierten und ionisierten Partikel für alle relevanten Flüge und durchschnittliche Größenverteilung laut OPC.

Es zeigt sich, dass die Ablationsraten nur leicht unter den Werten des besten Fluges liegen. Die Auswertung schließt auch Flüge ein, bei denen die Optik des Ablationslasers aus verschiedenen Gründen nachjustiert werden musste (zum Beispiel nach einer Reparatur). Dass die Ablationsrate über die Kampagne hinweg im Mittel trotzdem so hoch liegt, zeigt, dass die Justage der Ablationsoptik sehr anwenderfreundlich ist und stabil bleibt.

Nimmt man die vom OPC detektierten Partikel als Referenz, so hat das ALABAMA etwa 1.2 % der im messbaren Größenbereich vorhandenen Partikel detektiert. Dieser Wert ist jedoch nicht aussagekräftig, da wie bereits erwähnt, die Totzeit für die Detektion auf 500 ms eingestellt und die Detektionsrate somit künstlich begrenzt wurde. Im Laborbetrieb ließ sich die Detektion problemlos mit Totzeiten von 70 ms betreiben, was auch im Feld eine Steigerung der Detektionsrate um den Faktor 7 zur Folge hätte.

Das Maximum der vom ALABAMA detektierten Partikel deckt sich wie erwartet nicht mit dem Maximum des OPC. Wie aus den Labormessungen bekannt, sinkt die Detektionseffizienz für Partikel  $< 300$  nm drastisch, davon abgesehen ist die Detektionseffizienz stark von der Art und Form der Partikels abhängig. Weiterhin beziehen sich die gemessenen Durchmesser beider Messgeräte auf unterschiedliche Messprinzipien: Der OPC gibt einen optischen Äquivalentdurchmesser an, kalibriert auf den Brechungsindex von PSL-

Partikeln. Das ALABAMA misst den aerodynamischen Durchmesser im freien molekularen Bereich. Bei den Messungen der Umgebungsluft in der Grenzschicht wurden vom ALABAMA die meisten Partikel im Bereich zwischen 500 und 600 nm (aerodynamischer Durchmesser) gemessen. Die höchste Ablationsrate wird für die kleinsten detektierten Partikel, also im Bereich zwischen 150 und 300 nm erzielt.

Die Auswertungen zeigen, dass die Messmethode nicht zu einer Quantifizierung der Partikelanzahl- oder -größenverteilung geeignet ist, da die Detektionseffizienzen zu stark von der Größe und Art der gemessenen Aerosolpartikel abhängen. Aus diesem Grund ist in dem zukünftigen Aufbau Platz für einen eigenen OPC vorgesehen, dessen Daten als Referenz genutzt werden.

#### 5.1.4.2 Auswirkungen der Beschleunigungen im Flugzeug

Die Turbulenzen an Bord der zweimotorigen ATR-42 auf 2000 Fuß (610 m) Höhe, also innerhalb der Grenzschicht, waren besonders stark. Daher war es sehr wichtig die Komponenten, insbesondere das Massenspektrometer und die Laseroptiken, gegen Vibrationen und Erschütterungen zu schützen. Das gesamte Rack war auf Federstoßdämpfern gelagert. Außerdem war die Einheit aus Massenspektrometer und Ablationslaser an zusätzlichen Stoßdämpfern im Rack montiert (vgl. Abschnitt 4.1.3). Alle Schrauben welche die Optikkomponenten betreffen, waren mit Schraubensicherungslack gegen Lösen durch Vibrationen geschützt. Abbildung 5.7 zeigt die Trefferquote des ALABAMA im Verlauf des Fluges vom 01. Juli 2009. Bei dem Flug an diesem Tag waren die Turbulenzen aufgrund von hohen Außentemperaturen ( $> 30^{\circ}\text{C}$ ) und daraus folgender Konvektion besonders stark. Zusätzlich sind die Beschleunigungswerte in vertikaler Richtung, also die Beschleunigung senkrecht zur Kabinen- und Flügelachse, dargestellt. Diese Werte wurden von der Bordinstrumentation des Flugzeuges gemessen und haben eine Zeitauflösung von einer Sekunde. Man erkennt die durchgehend starken Beschleunigungen ( $\pm 2 \text{ g}$ ) über den gesamten fast vierstündigen Flug hinweg. Im Vergleich dazu gibt es am Ende des Fluges einen Zeitraum mit deutlich geringeren Beschleunigungen ( $< \pm 0.1 \text{ g}$ ). Zu dieser Zeit stieg das Flugzeug kurz auf eine Flughöhe von knapp 3 km auf, also über die planetare Grenzschicht. Die Beschleunigungen auf dieser Höhe sind mit denen auf normaler Reiseflughöhe, bei diesem Flugzeugtyp 7 km, vergleichbar.

Die maximale Änderung der Beschleunigung (Ruck) welche sich aus diesen Daten ergibt beträgt 2.95 g innerhalb von einer Sekunde. Da die Zeitauflösung von einer Sekunde die tatsächlichen Bedingungen in der Kabine aber nur unzureichend darstellt, kann davon ausgegangen werden, dass in der Realität noch stärkere Beschleunigungsänderungen vorlagen.

In 5.7 ist in schwarz die Trefferquote des ALABAMA dargestellt. Bis auf diverse Unterbrechungen der Messung aufgrund von technischen Problemen mit dem Ablationslaser bleibt die Ablationsrate über den gesamten Flug in der gleichen Größenordnung. Die Stoßdämpfer arbeiten also sehr effektiv, so dass die Justage der Komponenten der Laseroptik nicht beeinflusst wird. Auch über mehrere Flüge hinweg konnte mit gleichbleibender Ablationsrate gemessen werden, ohne dass die Laseroptik nachjustiert werden



musste. Gerade für den Flugzeugeinsatz ist dies ein entscheidender Faktor, da eine Justage des Lasers viele Stunden in Anspruch nehmen kann. Zwischen den Flügen bei einer Kampagne ist jedoch oft nur wenig Zeit für Korrekturen und auch die Stromversorgung zwischen den Flügen ist oft unterbrochen.

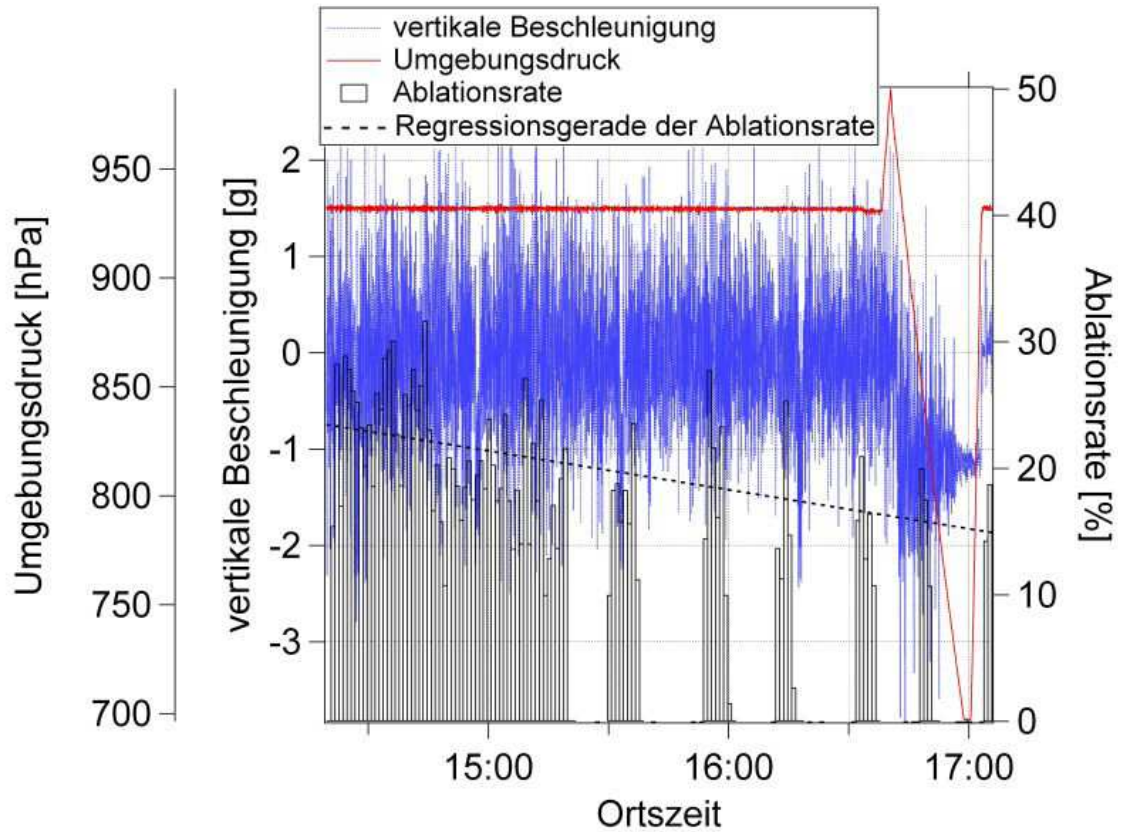


Abbildung 5.7: Trefferquote des ALABAMA für den Flug am 01.07.2009 und Beschleunigungen des Flugzeuges in vertikaler Richtung.



### 5.1.4.3 Klassifizierung der Spektren

Nach der Aufnahme der Daten muss aus den Einzelpartikelspektren die Information über die chemische Zusammensetzung gewonnen werden. Es hat sich dabei bewährt, die einzelnen Spektren in Klassen ("Cluster") von Partikeln ähnlicher chemischer Zusammensetzung zu sortieren. Für große Datenmengen hat sich in der Vergangenheit die Anwendung von verschiedenen Clusteralgorithmen bewährt [20, 27, 78]. Dabei werden die einzelnen Spektren miteinander verglichen und nach unterschiedlichen Kriterien in Cluster unterteilt.

Um die Spektren der Flugzeugmessungen zu sortieren, wurde zunächst ein sogenannter k-means Clusteralgorithmus angewendet. Bei diesem Algorithmus gibt es eine vorab definierte Anzahl von Clusterzentren. Die einzelnen Clusterzentren sind dabei willkürlich beziehungsweise werden zufällig aus den gemessenen Spektren ausgewählt. Anschließend wird jedes Partikelspektrum dem Clusterzentrum zugeordnet dem es am ähnlichsten ist. Nachdem jedes Spektrum einem Cluster zugeteilt ist, wird aus den zugehörigen Spektren das Clusterzentrum neu berechnet. Dieser Vorgang aus Sortieren und Neuberechnung des Clusterzentrums wiederholt sich solange, bis sich die Clusterzentren nicht mehr nennenswert ändern. Am Ende repräsentiert jedes Clusterzentrum einen bestimmten Partikeltyp. Zum besseren Verständnis ist der k-means Algorithmus in Anhang V schematisch dargestellt.

Allerdings bringt diese Methode auch Probleme. Das erste Problem ist die Abhängigkeit des Ergebnisses von den ursprünglich gewählten Clusterzentren. Darüber hinaus können Spektren, die sich anhand der Peakposition und -höhen nur geringfügig, aber aus chemischer Sicht entscheidend von anderen unterscheiden, nicht herausgefiltert werden. Nur wenn die Anzahl der verschiedenen Cluster hoch genug gewählt wird ( $> 40$ ), sind derartige Unterscheidungen möglich und die leicht abweichenden Spektren würden einem eigenen Cluster zugeordnet werden. Eine derart hohe Anzahl von Clustern entspricht aber nicht den tatsächlichen unterschiedlichen Partikelklassen, so dass eine anschließende manuelle Zusammenfassung der Cluster erforderlich wäre.

Aus diesen Gründen wurde bei den vorliegenden Daten der MEGAPOLI-Kampagne ein anderer Ansatz gewählt: Die häufigsten Arten von Spektren beziehungsweise Partikeln wurden manuell bestimmt und für jede Partikelart charakteristische Markerpeaks ausgewählt. Mit Hilfe von einem Sortieralgorithmus wurden die Spektren nach den kennzeichnenden Signalen durchsucht und den einzelnen Gruppen zugeordnet.

In Tabelle 5.3 sind die während der Kampagne am häufigsten aufgetretenen Partikeltypen aufgelistet, sowie die jeweils charakteristischen Signale. Mit Hilfe eines Sortieralgorithmus wurden die Spektren nach den typischen Signalen durchsucht und den einzelnen Gruppen zugeordnet. Dabei wurde in der Reihenfolge der Auflistung in Tabelle 5.3 vorgegangen. Partikelspektren wurden jeweils nur einer Klasse zugeordnet. Die Klassen 1, 2, 3, 6 und 7 wurden aus dem Rohdatensatz aussortiert. Die Klassen 4 und 5 wurden als Unterklassen aus den Spektren der Klasse 3 aussortiert. Die charakteristischen Peaks der Klasse 3 sind also ebenfalls notwendiges Kriterium für die Klassen 4 und 5, jedoch besitzen diese jeweils noch für die Klasse weitere charakteristische Peaks gemäß Tabelle 5.3. Klasse 8 wurde als Unterklasse der Klasse 6 gebildet.

Typ Nr.	Name	Typische Signale
1	Blei	$^{206}Pb^+$ , $^{207}Pb^+$ , $^{208}Pb^+$
2	Ruß	$C_n^+$
3	Kalium & Organik & Sekundäre Komponenten	$^{39}K^+$ , $^{41}K^+$ , $^{18}NH_4^+$ , $^{27}C_2H_3^+$ , $^{43}C_3H_3^+$ , $^{63}C_5H_3^+$
4	Mineralische Komponenten & Organik	$^{23}Na^+$ , $^{28}Si^+$ , $^{40}Ca^+$ , $^{51}V^+$ , $^{56}Fe^+$ , $^{67}VO^+$ , $^{15}CH_3^+$ , $^{41}C_3H_5^+$ , $^{63}C_5H_3^+$
5	Kohlenstoff & Kalium & Organik	$C_n^+$ , $^{39}K^+$ , $^{41}K^+$ , $^{27}C_2H_3^+$ , $^{41}C_3H_5^+$ , $^{43}C_3H_7^+$ , $^{63}C_5H_3^+$
6	Kalium & Kohlenstoff & Sekundäre Komponenten	$C_n^+$ , $^{18}NH_4^+$ , $^{39}K^+$ , $^{41}K^+$
7	Kohlenstoff & Organik	$C_n^+$ , $^{27}C_2H_3^+$ , $^{43}C_3H_7^+$ , $^{63}C_5H_3^+$
8	Kalium & Natrium	$^{23}Na^+$ , $^{39}K^+$ , $^{41}K^+$ , $^{62}NaK^+$

Tabelle 5.3: Partikelklassen der während der MEGAPOLI gesammelten Einzelpartikel-daten (siehe Abbildung 5.8 bis 5.14).

Während der Kampagne konnten aufgrund von technischen Problemen mit der Hochspannungsversorgung nur Signale der positiven Ionen, diese auch nur mit verringerter Massenauflösung, aufgenommen werden. Die durchschnittliche Massenauflösung lag im Bereich von  $R = 130$  und damit unter der mit regulärer Hochspannungsversorgung erreichbaren Auflösung (vergleiche Abschnitt 3.4.2). Die Einteilung in Partikelklassen konnte daher nur mit den positiven Ionensignalen vorgenommen werden.

Die Abbildungen 5.8 bis 5.14 zeigen für jede der in Tabelle 5.3 aufgeführten Partikelklassen ein typisches Spektrum (schwarz). Zusätzlich ist die relative Häufigkeit der einzelnen Signalpeaks innerhalb der Partikelklasse dargestellt (rote Balken). Die blauen Balken zeigen die Signale, welche notwendige Bedingung waren um ein Partikel in die jeweilige Klasse einzuordnen.

Partikel der Klasse 1 zeichnen sich durch die typische Signatur der Bleisotope aus ( $^{206}Pb^+$ ,  $^{207}Pb^+$ ,  $^{208}Pb^+$ ). Blei kam in Kombination mit verschiedensten Stoffen vor, meistens jedoch zusammen mit Kohlenstoffclustern oder Kalium. Bleihaltige Partikel werden in erster Linie anthropogenen Quellen zugeordnet, insbesondere der Metallindustrie und der Verbrennung diverser fossiler Brennstoffe [12, 32]. Durch die geringe Flughöhe sind auch die Emissionen von Kleinflugzeugen, welche zum Teil mit verbleitem Benzin betrieben werden, eine mögliche Quelle [13].

Klasse 2 ist dominiert von den charakteristischen  $C_n^+$  - Signalen. Diese Spektren ähneln sehr stark den in Abschnitt 3.4.5 beschriebenen Spektren von Rußpartikeln aus einem Funkengenerator. Einige Spektren zeigen zusätzlich organische und/oder mineralische Ionensignale. Dominant ist jedoch die  $C_n^+$  - Signatur. Quellen für Ruß sind in erster Linie die Verbrennung von fossilen Brennstoffen, insbesondere Dieselkraftstoff [6].

Als Indikator für sekundäres Aerosol wurde  $NH_4^+$  verwendet (siehe [25]). Andere für sekundäres Aerosol charakteristische Peaks sind hauptsächlich in den negativen Spektren zu finden, welche, wie bereits erwähnt, im Rahmen dieser Kampagne nicht gemessen

werden konnten.

Die Spektren der Klassen 3 und 6 weisen deutliche Ammonium-Signale auf. Dabei trat Ammonium entweder in Verbindung mit Kalium ( $^{39}K^+$ ,  $^{41}K^+$ ) und organischen Verbindungen (zum Beispiel:  $^{27}C_2H_3^+$ ,  $^{43}C_3H_7^+$ ,  $^{63}C_5H_3^+$ ) (Klasse 3) auf, oder mit Kalium und Kohlenstoffclustern ( $C_n^+$ ) (Klasse 6).

Partikel mineralischen Ursprungs (Klasse 4) sind insbesondere durch Signale von Natrium ( $^{23}Na^+$ ), Silizium ( $^{28}Si^+$ ), Vanadium ( $^{51}V^+$ ) und Eisen ( $^{56}Fe^+$ ) gekennzeichnet. Meistens traten die mineralischen Signale zusammen mit organischen Verbindungen auf ( $^{15}CH_3^+$ ,  $^{41}C_3H_5^+$ ,  $^{63}C_5H_3^+$ ). Mineralische Partikel sind normalerweise natürlichen Ursprungs und werden durch Winderosion in die Atmosphäre eingebracht [65]. Das Auftreten von mineralischen Signalen zusammen mit organischen Komponenten weist auf atmosphärische Alterung des Mineralstaubs hin.

Ein weiterer häufig vorkommender Spektrentyp wird durch die Klasse 5 beschrieben. Partikel dieser Klasse zeichnen sich durch deutliche Signale von Kohlenstoffclustern ( $C_n^+$ ) zusammen mit Signalen von Kalium und Organik aus. Im Unterschied zu Klasse 3 weisen die Spektren dieser Klasse keine sekundären Komponenten auf, dafür aber Signaturen von Kohlenstoff. Partikel der Klasse 7 unterscheiden sich lediglich durch die Abwesenheit von dominanten Kaliumsignalen.

Die letzten während der Messkampagne häufig auftretenden Spektrentypen (Klasse 8) sind durch sehr starke Kalium-Signale und zum Teil einem Signal von Natrium ( $^{23}Na^+$ ) sowie von Natrium-Kalium-Clustern ( $^{62}NaK^+$ ) gekennzeichnet. Typische Quelle für stark kaliumhaltige Partikel ist die Verbrennung von Biomasse [28]. Dies wird bestätigt durch die Durchquerung der Rauchfahne eines kleineren Waldbrandes während Flug #7. Während der ca. einminütigen Durchquerung wurden fast ausschließlich und in sehr hoher Anzahl Partikel der Klasse 8 gemessen (siehe Abschnitt 5.1.4.4).

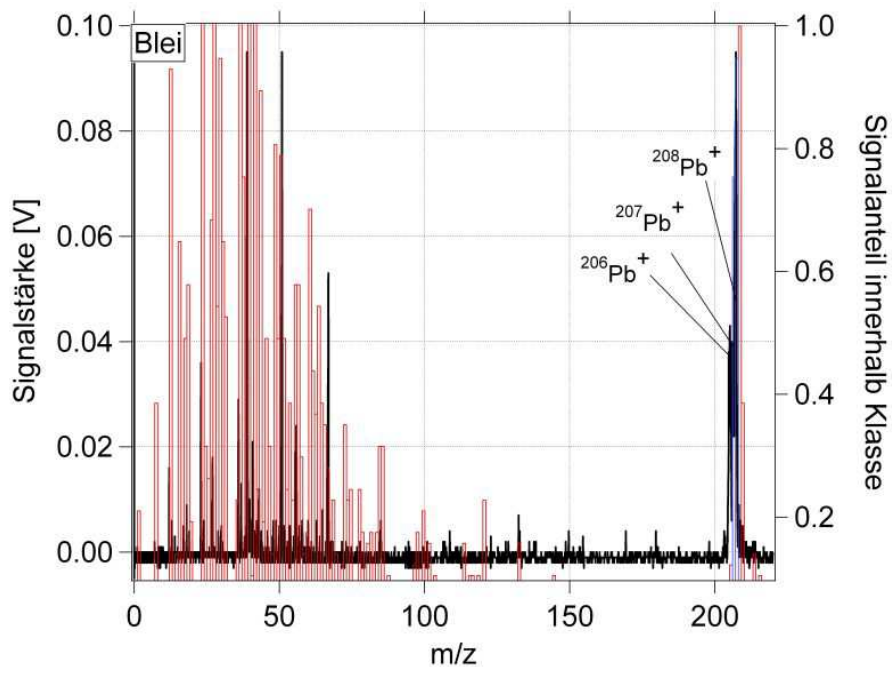


Abbildung 5.8: Massenspektrum, Typ 1 - Blei.

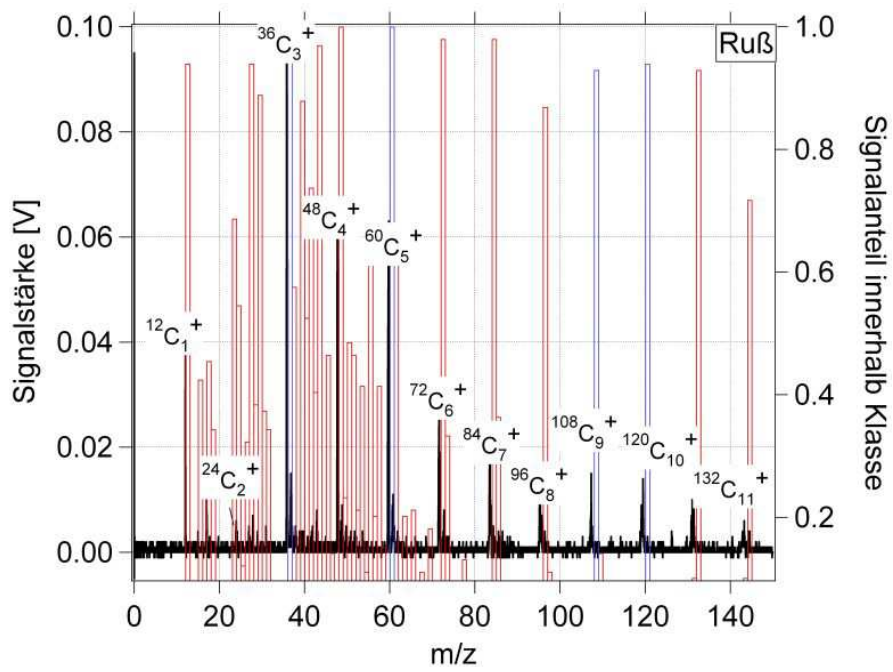


Abbildung 5.9: Massenspektrum, Typ 2 - Ruß.

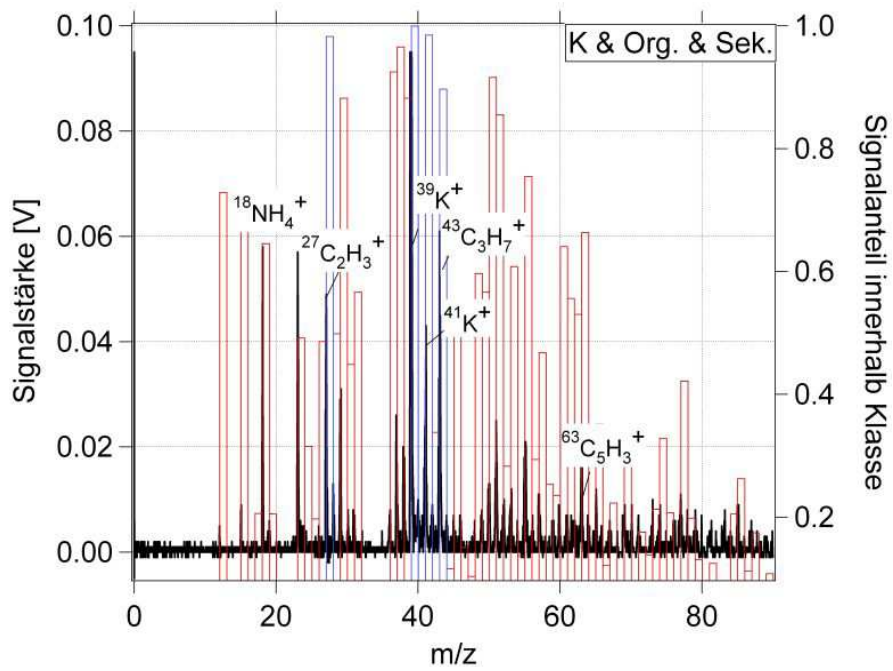


Abbildung 5.10: Massenspektrum, Typ 3 - Kalium, Organik & Sekundäre Komponenten.

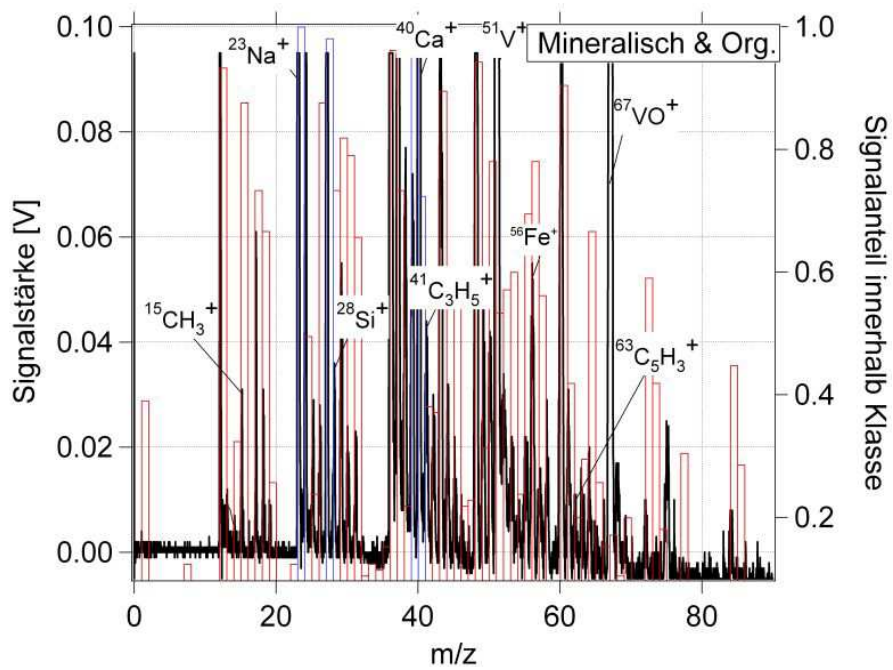


Abbildung 5.11: Massenspektrum, Typ 4 - Mineralische Komponenten & Organik.

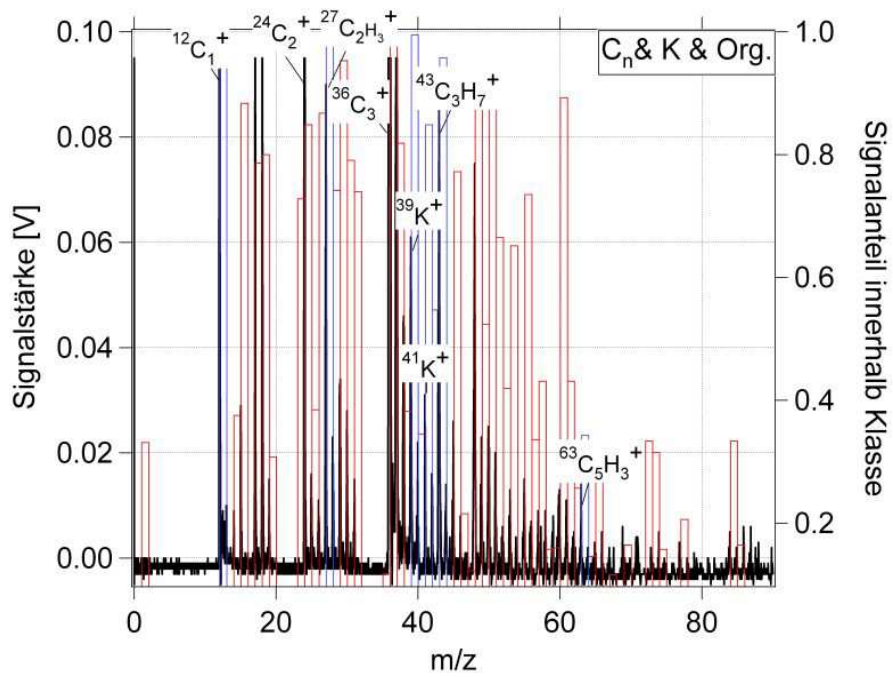


Abbildung 5.12: Massenspektrum, Typ 5 - Kohlenstoff, Kalium & Organik.

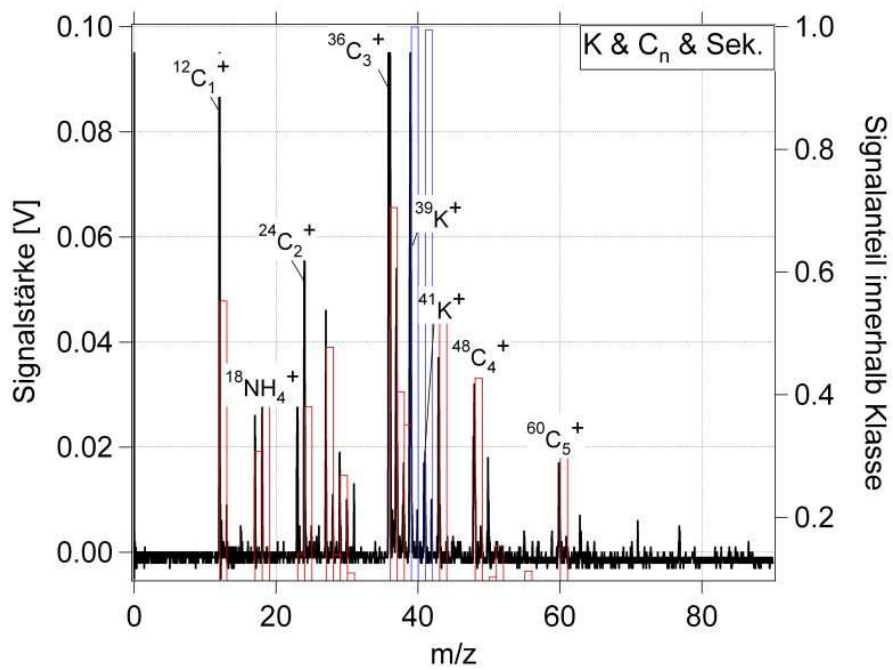


Abbildung 5.13: Massenspektrum, Typ 6 - Kalium, Kohlenstoff & Sekundäre Komponenten.

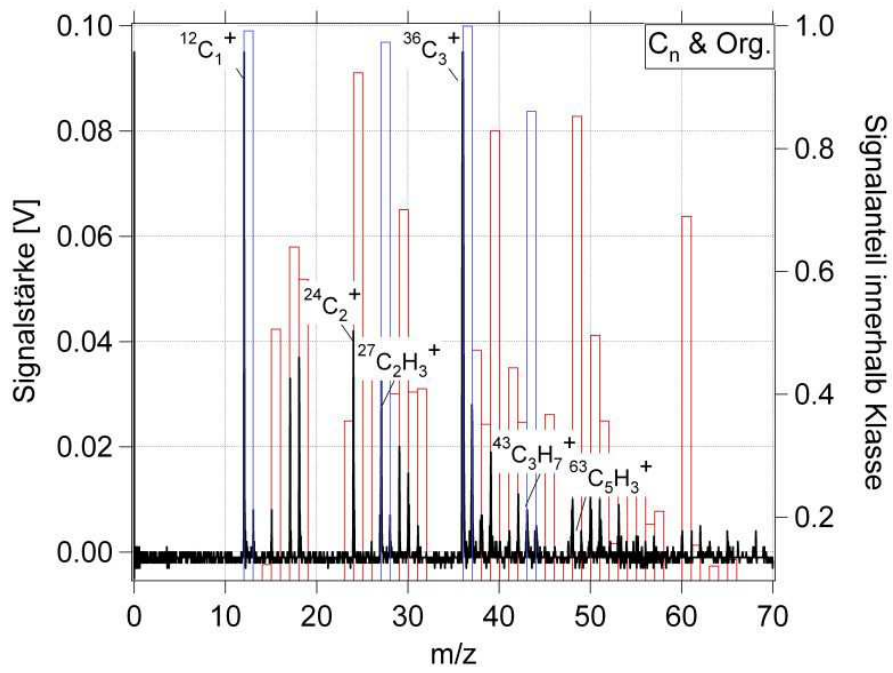


Abbildung 5.14: Massenspektrum, Typ 7 - Kohlenstoff & Organik.

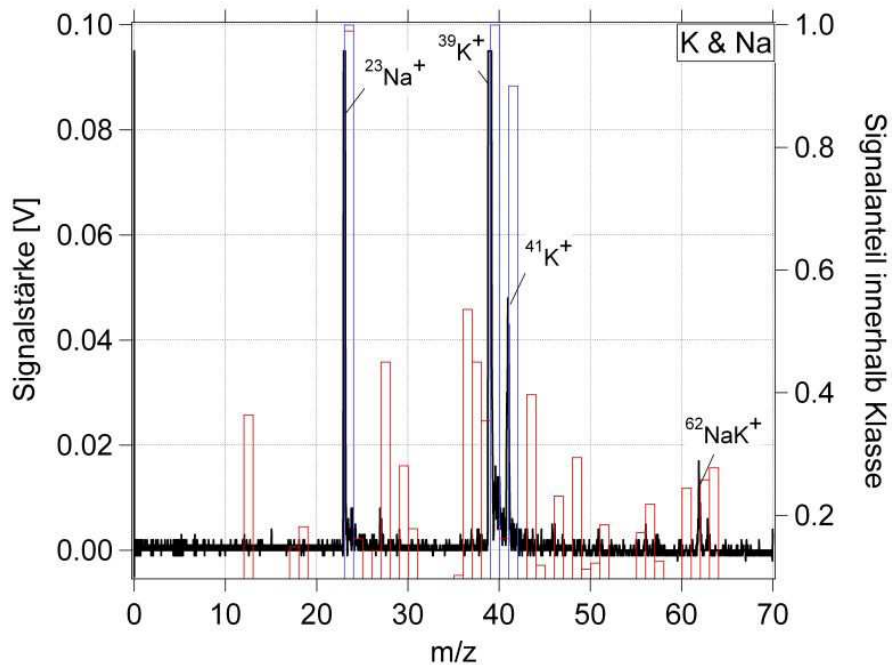


Abbildung 5.15: Massenspektrum, Typ 8 - Kalium & Natrium.

#### 5.1.4.4 Typische Verteilung der Partikelklassen

Die Einteilung der Spektren in die verschiedenen Klassen gemäß Abschnitt 5.1.4.3 wurde für die einzelnen Flüge der Kampagne durchgeführt. Die Flüge Nummer 5 und 6 wurden dabei aufgrund der geringen Anzahl von Spektren ausgelassen. Abbildung 5.16 zeigt die Verteilung der Partikelklassen der gemessenen Partikel aller Flüge (ausgenommen Flug 5 und 6). Dabei wurden alle Spektren ausgewertet, welche nach der Umrundung des Stadtgebietes aufgenommen wurden und mehr als zwei auswertbare Signalpeaks hatten. 3518 Spektren haben diese Kriterien erfüllt und sind Bestandteil der Auswertung. In Klammern ist die Anzahl der Spektren in der jeweiligen Klasse angegeben. Es zeigt sich, dass Partikel welche von Kalium, Organik und sekundären Komponenten (25 %) beziehungsweise Kalium, Kohlenstoffclustern und sekundären Komponenten (31 %) dominiert werden, zusammen über die Hälfte der Partikel ausmachen. Am geringsten sind mineralische (3 %), Ruß- (3 %) und bleihaltige Partikel (2 %) vertreten. Lediglich 4 % der Spektren konnten nicht einer der Klassen zugeordnet werden. In der Regel sind dies Spektren mit nur schwachen Ionensignalen, welche schwer zuzuordnen sind.

Abbildung 5.17 zeigt im Vergleich die Verteilung der Partikelklassen nur für den ersten Flug am 1. Juli 2009. Dieser Flug stellt eine Ausnahme dar, da es der einzige Flugtag war, an dem die Luftmassen aus dem Osten kamen und nicht aus dem Süden, wie bei allen anderen Flügen. Man erkennt deutlich, dass die Partikel, welche Kohlenstoffcluster und organische Anteile enthalten, mit 49 % stärker vertreten sind als bei der Gesamtheit aller Flüge (11 %). Die genauen Zusammenhänge zwischen dem weiten Transport der Luftmassen über europäisches Festland und dem Anstieg dieser Partikelklasse müssen noch geklärt werden. Die entsprechenden Auswertungen würden jedoch den Rahmen dieser technologisch-methodischen Arbeit übersteigen.

Weiterhin wurden anhand verschiedener Messgrößen (Photometer, CPC) für jeden Flug die Zeiträume bestimmt, zu denen sich das Flugzeug innerhalb der Abluftfahne der Stadt befand. Abbildung 5.18 zeigt exemplarisch eine Zeitreihe eines Ruß-Photometers (PSAP - Particle Soot Absorption Photometer) des Fluges 3 am 10. Juli 2009. Dieses Instrument misst die Änderung der optischen Transmission eines Filters durch Partikelablagerungen. Die Daten des Photometers haben die Durchquerung der Abluftfahne der Stadt am deutlichsten gezeigt, decken sich jedoch auch mit den Messungen der Partikelanzahlkonzentrationen, welche innerhalb der Abluftfahne deutlich erhöht sind. Die Peaks in den Messdaten zeigen das Durchqueren der Abluftfahne und lassen eindeutig die Zeiträume bestimmen, zu denen sich das Flugzeug innerhalb der Abluftfahne befand. Anhand dieser Zeiten wurden die von ALABAMA aufgenommenen Spektren noch einmal danach unterteilt, ob sie innerhalb oder außerhalb der Abluftfahne gemessen wurden. Basis war der gleiche Datensatz, welcher Abbildung 5.16 zu Grunde liegt. Die so eingeteilten Spektren wurden gesondert den einzelnen Partikelklassen zugeordnet (Abbildung 5.20 und 5.19).



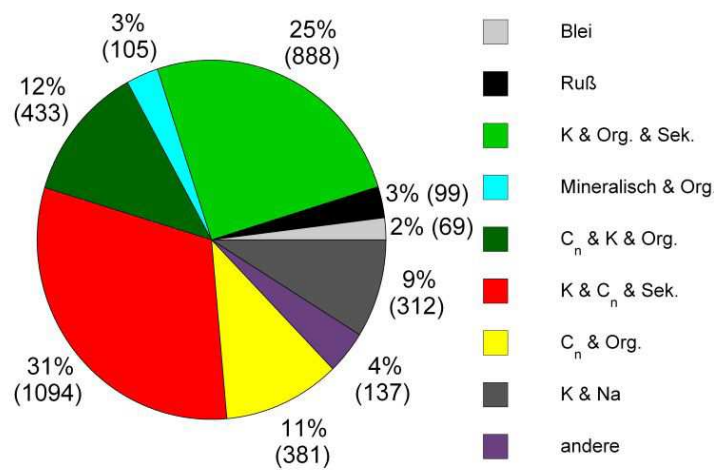


Abbildung 5.16: Verteilung der Partikelklassen für alle Flüge.

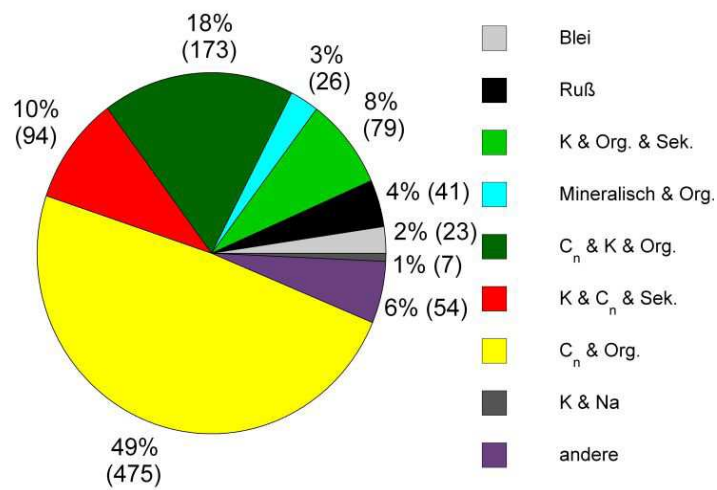


Abbildung 5.17: Verteilung der Partikelklassen, Flug 1, 01.07.2009.

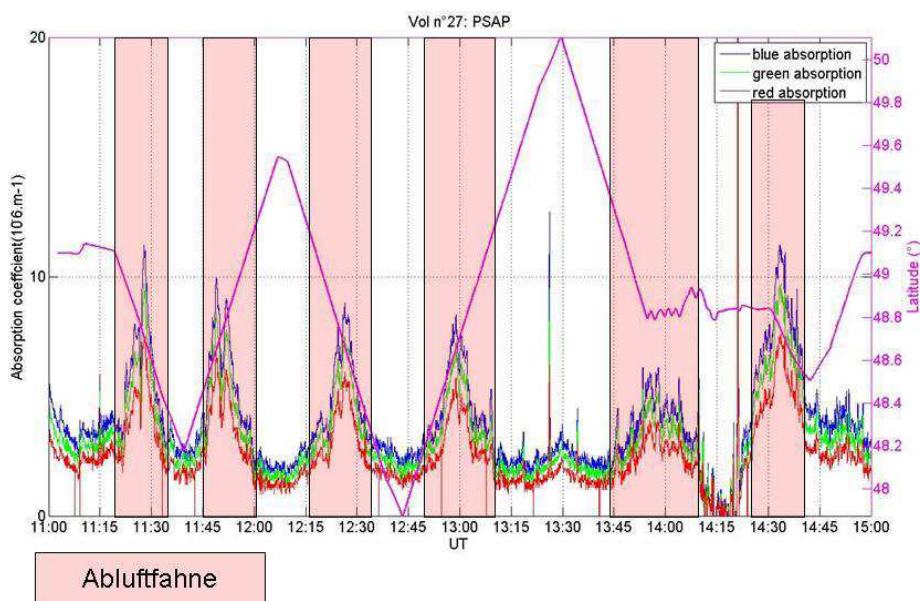


Abbildung 5.18: Exemplarische Photometer-Daten von Flug 3 am 10. Juli 2009 (Quelle: private Mitteilung von Alfons Schwarzenböck, CNRM). Die Zeiträume der Durchquerung der Ablufffahne sind rot hinterlegt.

Der einzige signifikante Unterschied der Verteilung der Partikelklassen ist ein höherer Anteil der Kalium, Kohlenstoff und sekundäre Komponenten enthaltenden Partikel (Klasse 6) außerhalb (36 %) im Vergleich zum Anteil innerhalb (24 %) der Ablufffahne der Stadt. Die Quelle dieser Partikel liegen demnach vorwiegend außerhalb des Stadtgebietes. Alle anderen Partikelklassen unterscheiden sich nur geringfügig. Insbesondere bei Partikeln die hauptsächlich anthropogenen Quellen zugeordnet werden (Ruß, bleihaltige Partikel), konnte kein erhöhter Anteil innerhalb der Ablufffahne festgestellt werden. Wahrscheinlichster Grund hierfür ist die Tatsache, dass die Messungen in einem Abstand von ca. 30 – 130 km im Abwind des Pariser Ballungsgebietes stattgefunden haben. Die innerhalb des Stadtgebietes gebildeten Partikel sind also nur geringfügig gealtert (beispielsweise durch Oxidationsprozesse) und ihre chemische Zusammensetzung hat sich noch nicht signifikant verändert. Möglich wäre auch, dass die Partikel, die (chemisch) den Unterschied zwischen innerhalb und außerhalb der Stadt gebildetem Aerosol ausmachen, nicht in einem vom ALABAMA detektierbaren Größenbereich liegen.

Unterschiede zwischen Aerosol innerhalb und außerhalb der Ablufffahne waren also vorhanden (vgl. Abbildung 5.18). Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung sind aber nicht in dem von ALABAMA erfassbaren Größenbereich feststellbar.

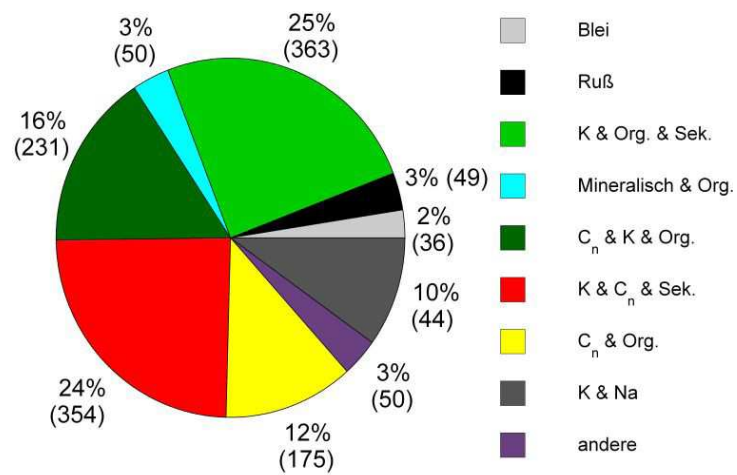


Abbildung 5.19: Verteilung der Partikelklassen, alle Flüge, innerhalb der Abluftfahne.

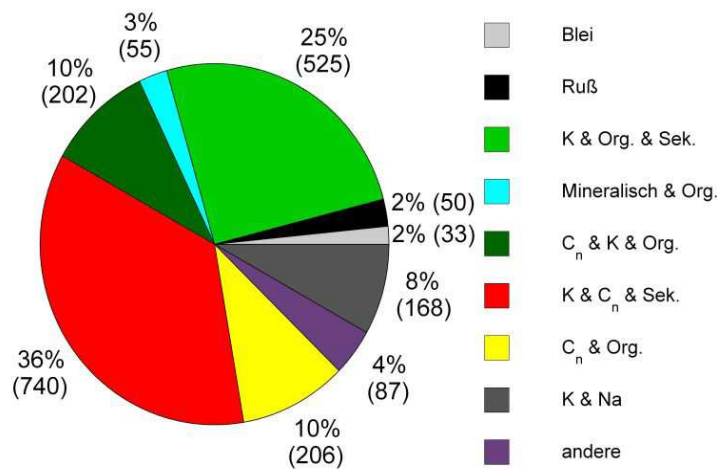


Abbildung 5.20: Verteilung der Partikelklassen, alle Flüge, außerhalb der Abluftfahne.

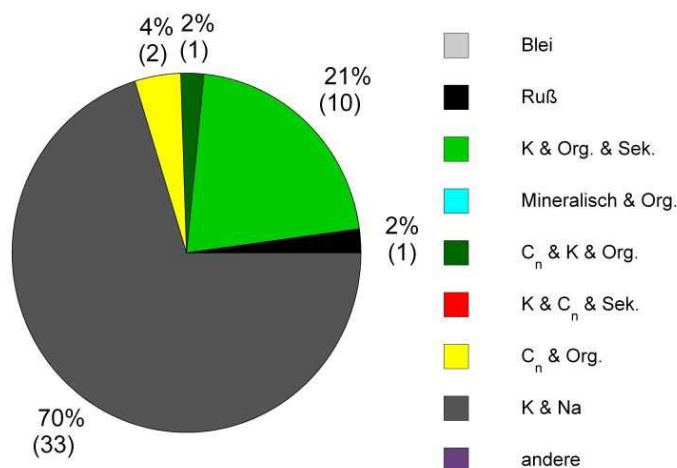


Abbildung 5.21: Verteilung der Partikelklassen beim Durchqueren einer Rauchfahne.

Während eines Fluges (Flug 7, 20. Juli 2009) wurde die Rauchfahne eines Feuers am Boden durchflogen. Die Rauchfahne war gut sichtbar und es war erkennbar, dass das Flugzeug diese durchquert hat. Die mit diversen Partikelzählern gemessene erhöhte Partikelkonzentration bestätigt die Durchquerung. Während des ca. 40 sekundigen Durchfluges wurden von ALABAMA 47 Massenspektren aufgenommen.

In Abbildung 5.21 ist die Verteilung auf die verschiedenen Partikelklassen der in der Rauchfahne aufgenommenen Spektren dargestellt. Man erkennt klar, dass die von Kalium dominierten Partikel, insbesondere Klasse 3 und 8, überwiegen. Wie in Abschnitt 5.1.4.3 vermutet, stammen Partikel dieser Klassen also zu einem großen Anteil aus der Verbrennung von Biomasse.

Abschließend wurden aus den während der Kampagne aufgenommenen Daten die erfolgreich detektierten Elemente ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Um die Elemente zu ermitteln, wurde nach den entsprechenden atomaren Massen in den Massenspektren gesucht und insbesondere auf die Isotopenverteilungen geachtet, um falsche Zuordnungen der Signalpeaks zu einem Element auszuschließen. Wie bereits in den beispielhaften Spektren zu sehen war, dominieren Moleküle mit Kombinationen aus den Elementen Wasserstoff (H), Natrium (Na), Kalium (K), Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O). Eisen (Fe), Blei (Pb), Magnesium (Mg), Lithium (Li), Aluminium (Al), Silizium (Si) und Kalzium (Ca) kamen ebenfalls regelmäßig in den Massenspektren vor, ausgenommen das Blei, insbesondere in den Partikeln mit mineralischem Ursprung. Blei konnte in den Spektren eindeutig anhand des charakteristischen Isotopenmusters zugeordnet werden. Darüber hinaus konnten einige weitere metallische Elemente (Rb, Co, Ni, Cu, Zn, Au), wenn auch nur selten, detektiert und zugeordnet werden. In [48] werden die mit einem anderen Einzelpartikel-Massenspektrometer bei Messungen in 5 -

19 Kilometer Höhe detektierten Elemente aufgeführt. Es wurden deutlich mehr Elemente detektiert als im Rahmen der MEGAPOLI Kampagne, insbesondere in der 5. und 6. Periode des Periodensystems. Dabei ist zu beachten, dass einige Elemente, beispielsweise Quecksilber, überwiegend in der Tropopause detektiert wurden. Darüber hinaus wurden Massenspektren positiver und auch negativer Ionen aufgenommen, es konnte also eine größere Vielfalt an Ionen gemessen werden.

Insgesamt haben die Messungen mit ALABAMA während der MEGAPOLI-Kampagne aber einen umfassenden Einblick in die chemische Zusammensetzung der Partikel gegeben und der Großteil der Partikel konnte anhand von charakteristischen Peaks einer der zuvor definierten Partikelklassen eingeordnet werden.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	Ka	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

Abbildung 5.22: Während der MEGAPOLI-Kampagne von ALABAMA detektierte chemische Elemente.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein flugzeuggetragenes Laserablations-Massenspektrometer mit dem Namen ALABAMA entworfen, gebaut, charakterisiert und während diverser Messkampagnen eingesetzt. Die wichtigsten Eckdaten des Instrumentes sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. ALABAMA ist in der Lage die chemische Zusammensetzung und Größe von Aerosolpartikeln mit aerodynamischen Durchmessern von etwa 135 bis 950 nm zu bestimmen. Die chemische Analyse findet dabei mit einem biploaren Flugzeit-Massenspektrometer statt. ALABAMA hat ein Gesamtvolumen von ca.  $0.47 \text{ m}^3$  und ein Gewicht von 126 kg (ohne Rack). Damit ist es aktuell das weltweit kleinste und leichteste Instrument dieser Art.

Das gesamte Instrument ist für den Einsatz auf Forschungsflugzeugen, insbesondere DLR-HALO, und anderen mobilen Plattformen konzipiert und entspricht den nötigen Sicherheitsbestimmungen. Mit Hilfe von Schwingungsdämpfern und weiteren schützenden Elementen wurde sichergestellt, dass auch unter harten physischen Bedingungen (Erschütterungen, Vibrationen) ein problemloser Einsatz möglich ist.

Nach der Entwicklung und dem Aufbau wurden ausführliche Labormessungen vorgenommen, um die Eigenschaften des Partikelstrahls, die Detektionseffizienz, die Ablationseffizienz und die Auflösung des Massenspektrometers zu charakterisieren. Dabei ließen sich hohe Detektionseffizienzen und Ablationseffizienzen (Anteil der ionisierten Partikel an den zuvor erfolgreich detektierten Partikeln) feststellen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die durchschnittliche Auflösung des Massenspektrometers lässt eine detaillierte chemische Auswertung der gemessenen Ionensignale zu.

Während einer ersten Messkampagne im Oktober 2008 an der Atmosphärensimulationskammer AIDA (Aerosols and Heterogeneous Chemistry in the Atmosphere, Karlsruhe) wurde ALABAMA erfolgreich über mehrere Wochen hinweg bis zu 12 Stunden pro Tag durchgehend betrieben und Aerosole unter verschiedenen simulierten atmosphärischen Bedingungen gemessen. Die Messungen im Rahmen dieser Kampagne lieferten wertvolle Ergebnisse über die Detektions- und Ablationseffizienzen verschiedener Typen von Partikeln.

Im Juli 2009 wurde ALABAMA das erste Mal an Bord eines Flugzeugs betrieben. Während der MEGAPOLI (Megacities: Emissions, urban, regional and global atmospheric pollution and climate effects, and integrated tools for assessment and mitigation) Kampagne wurden ca. 6000 Einzelpartikel-Massenspektren während diverser Messflüge in der planetaren Grenzschicht aufgenommen. Die Kampagne hat gezeigt, dass ALABAMA unter Bedingungen, wie sie an Bord eines Flugzeuges herrschen (Vibrationen, Erschütterungen, Hitze), auch über lange Zeiträume Messungen durchführen kann. Nur wenige Kalibrierungs- und Wartungsarbeiten sind nötig.

Anhand der Messungen lassen sich die Partikel durch die Zuordnung charakteristischer

	Labormessungen	Feldmessungen
Dimensionen	140 x 58 x 58 cm	
Gewicht	126 kg (ohne Rack)	
Leistungsaufnahme	1060 W	
Partikelstrahlbreite in der Ionisationsregion	$\sim 300 - 700 \mu m$	
gemessener Größenbereich ( $d_{va}$ )	200 - 900 nm	134 - 954 nm
max. Detektionseffizienz	86 %	-
max. Ablationseffizienz	99.5 % (PSL - Partikel) 93 % (Umgebungs aerosol)	31 % (Umgebungs aerosol) (Optik verändert)
durchschnittliche Massenauflösung	R = 331 (Anionen) R = 155 (Kationen)	R = 130 (Kationen)

Tabelle 6.1: Übersicht der von ALABAMA im Labor und während flugzeuggetragenen Messungen erzielten Ergebnisse.

Massenpeaks zuverlässig in verschiedene chemische Klassen unterteilen. Die Auflösung des Massenspektrometers war dabei hoch genug um im Rahmen der Auswertung viele Elemente (wie Au, Rb, Co, Ni, Si, Ti, Pb u.a.) anhand ihres Isotopenmusters zu detektieren.

ALABAMA liefert bereits jetzt zuverlässige Messdaten und hat gezeigt, dass es stabil unter verschiedensten Bedingungen eingesetzt werden kann. In der Zukunft sind dennoch einige instrumentelle Verbesserungen möglich, welche hier angesprochen werden sollen:

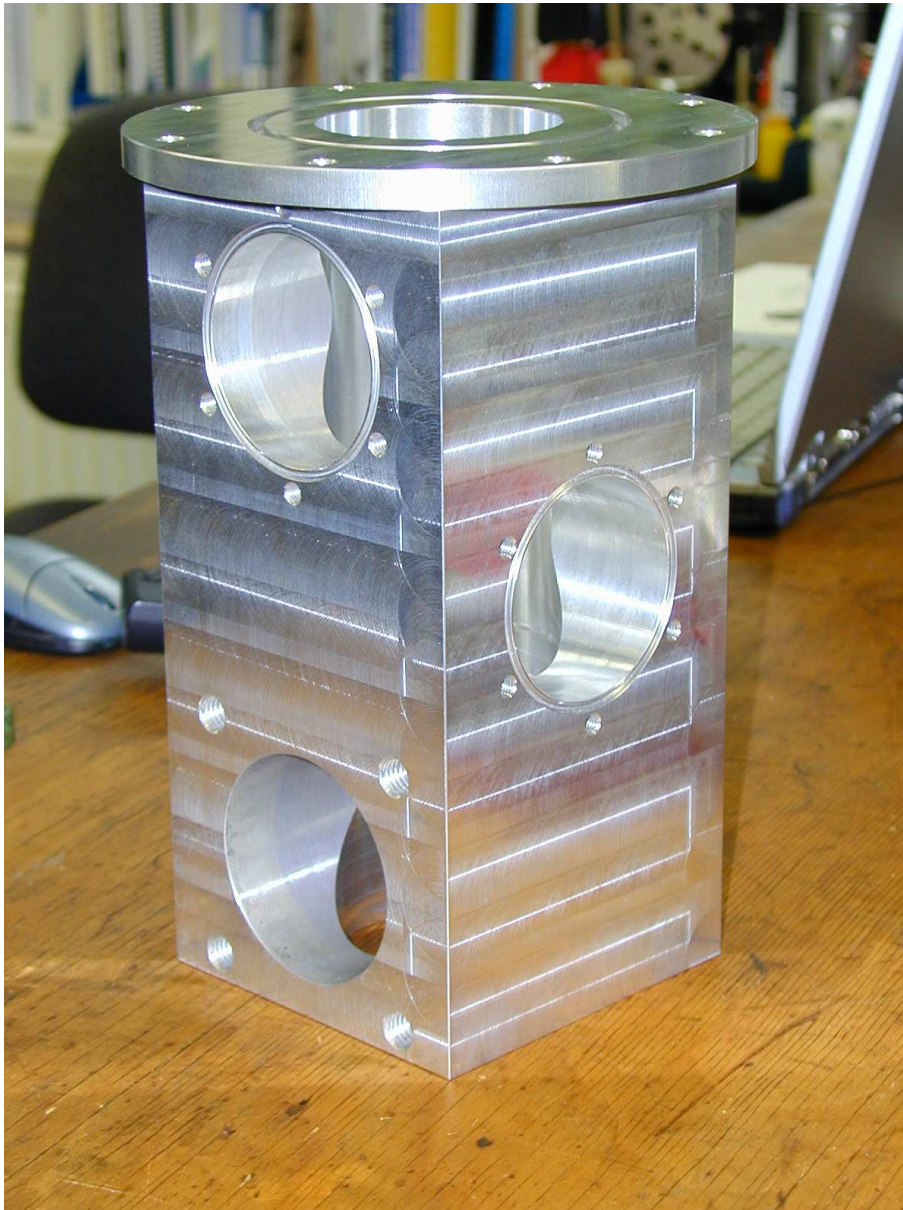
- Ersetzen der Halterungen für die Fasern des Detektionslasers:  
Die Laserfasern sind in eigens angefertigten Montagetischen gehalten, welche sich über drei reguläre Schrauben verkippen und die Laserstrahlen sich somit justieren lassen. Für die Justage der Detektionslaser wäre eine feinere und reproduzierbarere Halterung der Laserfasern wünschenswert. Dazu wäre die aktuelle Halterung durch einen Miniatur-Kreuztisch zu ersetzen, welcher eine reproduzierbare dreidimensionale Justage der Detektionslaser mit einer Genauigkeit von etwa  $1 \mu m$  ermöglicht. Auf diese Weise ist es auch möglich den Partikelstrahl auf Höhe der Detektionslaser zu vermessen, indem man die Signale der detektierten Partikel im Verhältnis zu der Position des Laserstrahls auswertet.
- Verbesserung der Halterung der aerodynamischen Linse:  
Die aerodynamische Linse lässt sich im aktuellen Aufbau über zwei Feingewindeschrauben verstellen und justieren. Die Position der Linse ist dabei nicht reproduzierbar. Ein Umbau der Linsenhalterung wäre daher sinnvoll, so dass die Position der Linse anhand einer Skala oder ähnlichem eindeutig bestimmt werden kann.

- Optimierung der Partikelstrahl-Führung:  
Im Moment gibt es keine Möglichkeit sicherzustellen, dass der Partikelstrahl genau mittig durch den Vakuumrezipienten und die Ionisationsregion des Massenspektrometers verläuft. Das Ersetzen der Halterungen der Detektionslaser durch Miniaturkreuztische ist ein erster Schritt um dies zu ändern. Darüber hinaus kann an der Unterseite des Massenspektrometers ein durchsichtiges Fenster mit einem mittigen Fadenkreuz angebracht werden. Ammoniumnitratpartikel erzeugen einen mit dem Auge sichtbaren weißen Punkt, wenn sie von der aerodynamischen auf das Glas fokussiert werden. Wird auf diese Weise der mittige Verlauf des Partikelstrahls sichergestellt, kann anschließend untersucht werden, warum die Auflösung des Massenspektrometers für positive Ionen deutlich schlechter ist als für negative. Ein nicht symmetrischer Verlauf des Partikelstrahls durch die Ionisationsregion kann dann ausgeschlossen werden.
- Optimierung der Software:  
In der aktuellen Version werden die Daten von der Software aufgezeichnet und die Rohspektren und die Größenverteilung dargestellt. Alle weiteren Auswerteschritte werden erst nach der Messung durchgeführt. Um direkt oder während einer Messungen erste Aussagen über die Ergebnisse zu treffen, kann eine "quicklook"-Funktion programmiert werden, die die gemessenen Partikelspektren automatisch klassifiziert. Eine Klassifizierung kann dabei entweder durch einen Vergleich mit hinterlegten Beispielspektren, oder durch Identifizierung von charakteristischen Peaks erfolgen.
- Automatisierung aller Prozesse:  
Um während zukünftigen Flugzeug-Kampagnen keinen Wissenschaftler zur Bedienung des Instrumentes an Bord zu benötigen, können alle Prozesse automatisiert werden. Dazu wäre insbesondere ein elektrisches Stellventil nötig, welches den Einlass automatisch öffnen und schließen kann. Darüber hinaus müssten einige Parameter wie Drücke und Temperaturen erfasst und mit kritischen Grenzwerten verglichen werden. Ist einer der Werte in einem kritischen Bereich muss das Instrument automatisch abgeschaltet werden.

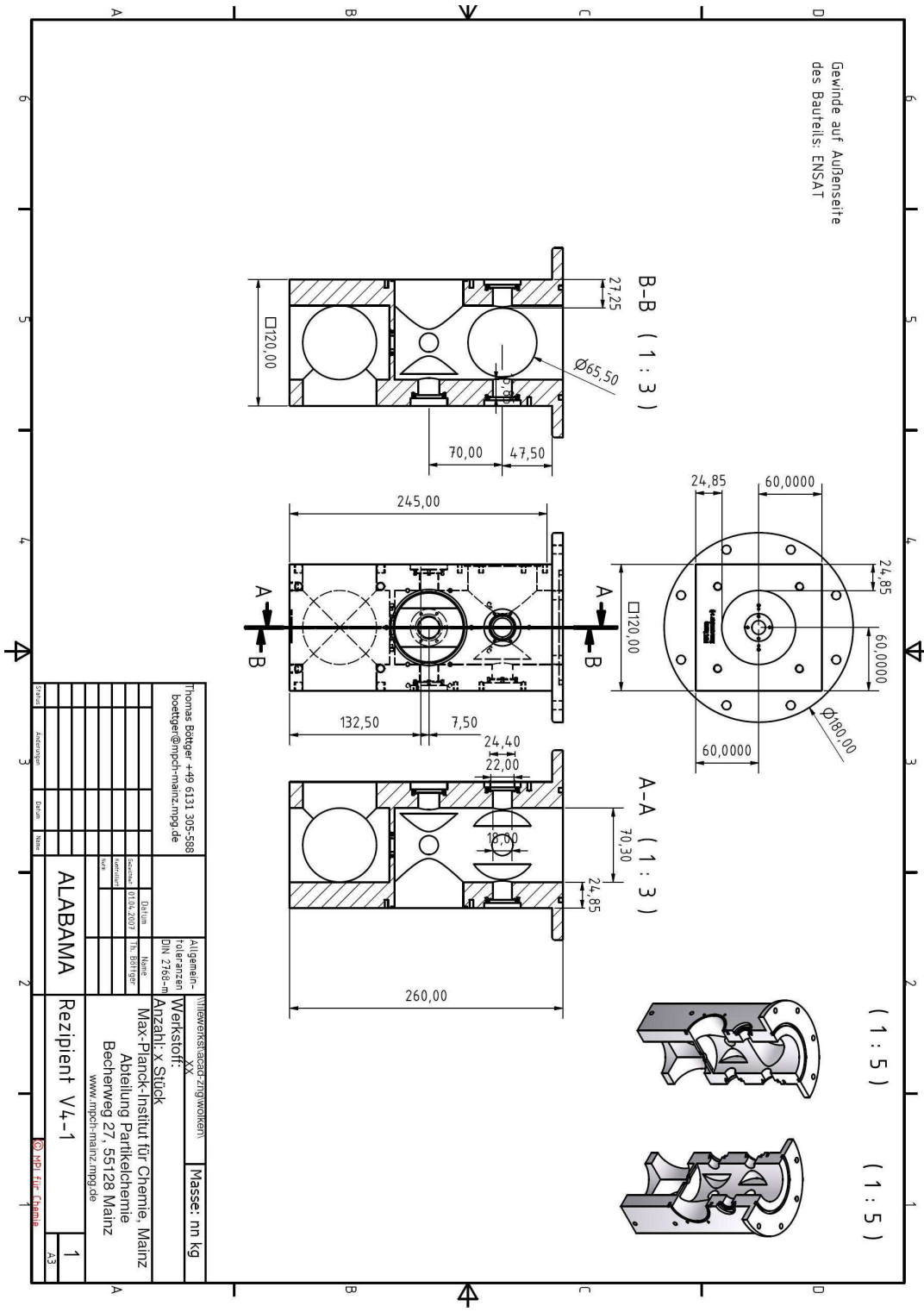


## 7 Anhang

### Anhang I - Foto und technische Zeichnung Vakuumrezipient



Vakuumrezipient ALABAMA



## Anhang II - Festigkeitsnachweis Federelemente

<b>Untersuchung Abreissicherheit</b>	
Gerät	Transportrahmen für Massenspektrometer
Größe	L x B x H - 13528 x 2365 x 2070 mm <sup>3</sup>
Gewicht	8650 kg
Dämpfertype	4 x J5 36-10 D2, Drahtseilfedern
Zeichnung Nr.	
Kunde	Max-Planck Institut für Chemie Joh.-Joachim-Becher-Weg 27 55128 Mainz
Spezifikation	Lufttransport
Ersteller	Sebert Schwingungstechnik GmbH
Bericht Nr.	2E / 709 / 319
Datum	16.09.2009
<p><b><u>Zusammenfassung :</u></b></p> <p>Gemäß Luftfahrtnorm müssen die verwendeten Geräte bzw. bei Lagerung auf Schwingungsdämpfern auch die Schwingungsdämpfer bei 9 - facher Erdbeschleunigung ausreissicher sein.</p> <p>Das Gewicht des Massenspektrometers, welches auf vier Dämpfern der Type J5 36 – 10 D2 gelagert ist, beträgt 67 kg. Demnach hat ein Dämpfer statisch 16, 75 Kilogramm aufzunehmen. Bei 9 – facher Erdbeschleunigung ergibt dies eine Masse von 150, 75 kg bzw. eine Kraft von 1 478,86 N. Die Dämpfer wurden einem Zugtest von bis zu 1817,4 N unterworfen, welches eine 11 – fache Abreissicherheit entspricht.</p> <p>Die geforderte Ausreissicherheit wurde durch diesen praktischen Zugversuch überprüft und nachgewiesen</p> <p>Die vorgestellte Ausführung der Lagerung des Massenspektrometers erfüllt die von der Luftfahrtnorm geforderte Ausreissicherheit von 9 g.</p> <p>Sebert Schwingungstechnik GmbH K. Sebert</p>	

### Anhang III - Exemplarischer Festigkeitsnachweis

Bevor Zugversuche an den einzelnen Komponenten des ALABAMA durchgeführt werden, wurde die Festigkeit anhand von groben Überschlagsrechnungen abgeschätzt. Alle Rechnungen legen nahe, dass die Komponenten den geforderten Belastungen widerstehen können. Beispielhaft wird hier eine Rechnung für einen 19" Einschub mit einem Gewicht von 10.8 kg beschrieben. Dies entspricht dem schwersten verbauten Standardeinschub im ALABAMA (Monitor).

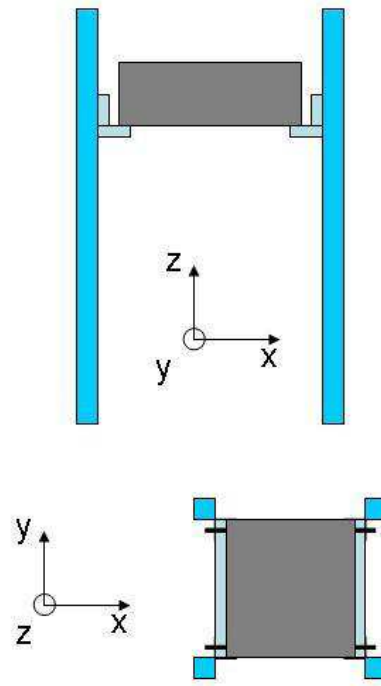


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung eines Einschubes im Flugzeugrack.

Abbildung 7.1 zeigt den schematischen Einbau. In schwarz sind die Schrauben dargestellt, welche die Winkelschienen mit dem Rack verbinden und auf Abreißsicherheit überprüft werden sollen. Die bei einer Beschleunigungssituation auf die Komponente wirkende Kraft berechnet sich gemäß:

$$F_{xyz} = m \cdot g \cdot n_{xyz} \cdot s$$

mit:

$F_{xyz}$ : Wirkende Kraft in x-, y-, bzw. z-Richtung

m: Masse der Komponente [kg]

g: Erdbeschleunigung [ $\frac{m}{s^2}$ ]

$n_{xyz}$ : vorgeschriebenes Belastungsvielfaches in x-, y-, bzw. z-Richtung gemäß [10]

s: Sicherheitsfaktor gemäß [10]

Der Monitor hat ein Gewicht von  $m = 10.8$  kg. Gemäß Abschnitt 4.1.4 ergeben sich für die drei Belastungsrichtungen die Belastungsvielfachen  $n_x = 9$ ,  $n_y = 7$ ,  $n_z = 3$ . Mit einem aufgeschlagenen Sicherheitsfaktor von 1.15 (vorgeschrieben in [10]) ergeben sich somit folgende Kräfte:

$$F_x = 1096N$$

$$F_y = 852N$$

$$F_z = 365N$$

Die Winkelschienen sind symmetrisch im Rack mit 4 Schrauben, Durchmesser M6, Festigkeitsklasse 8.8, montiert. Die maximal axial auf eine Schraube wirkende Kraft ist somit  $\frac{F_x}{4} = 275N$ . Die maximal in Scherrichtung wirkende Kraft ist  $\frac{F_y}{4} = 213N$ . Gemäß [71] liegt die zulässige Belastung für die verwendeten Schrauben bei 2500 N in Axial- und 800 N in Scherrichtung. Die Befestigung des Einschubs ist also ausreichend dimensioniert.

Ähnliche Rechnungen wurden für alle Einschübe erfolgreich durchgeführt und zeigen, dass alle Komponenten die anstehenden Zugversuche aller Voraussicht nach unbeschadet überstehen.

## Anhang IV - MEGAPOLI-Forschungsgruppen der flugzeuggetragenen Messungen

CNRS-LAMP:

Centre National de Recherche Scientifique (CNRS) / Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP)

CNRS-LGGE:

Centre National de Recherche Scientifique (CNRS) / Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE)

CNRM:

Centre National de Recherches Météorologiques

SAFIRE:

Service des Avions Français Instrumentés pour la Recherche en Environnement

LISA:

Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques (Université Paris 7, Université Paris 12, CNRS)

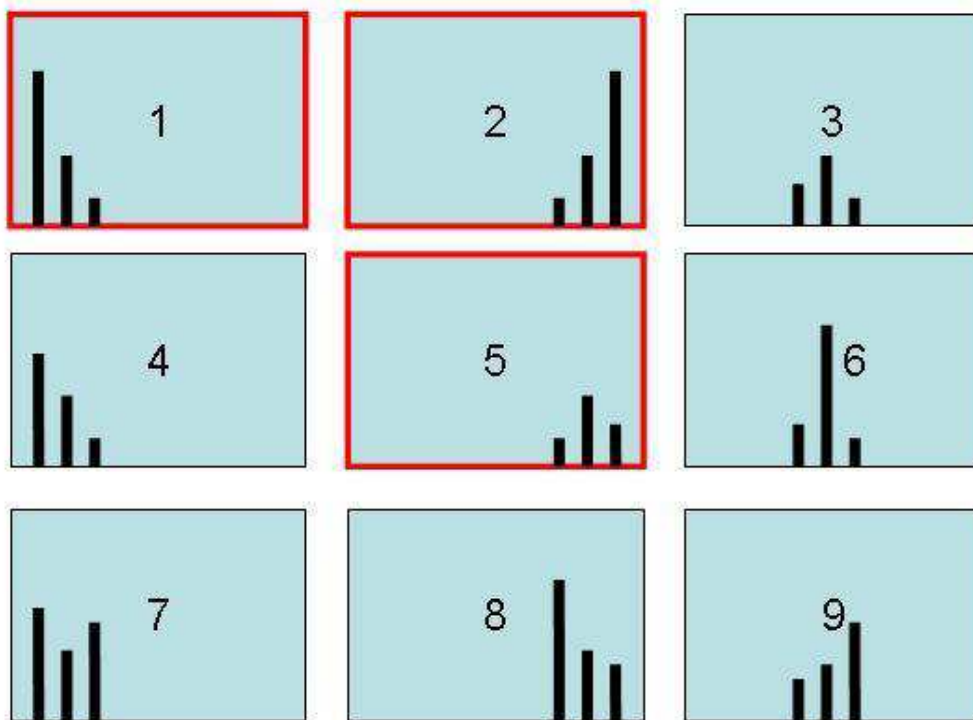
LSCE:

Laboratoire des Sciences du Climat et l'Environnement

MPI-C:

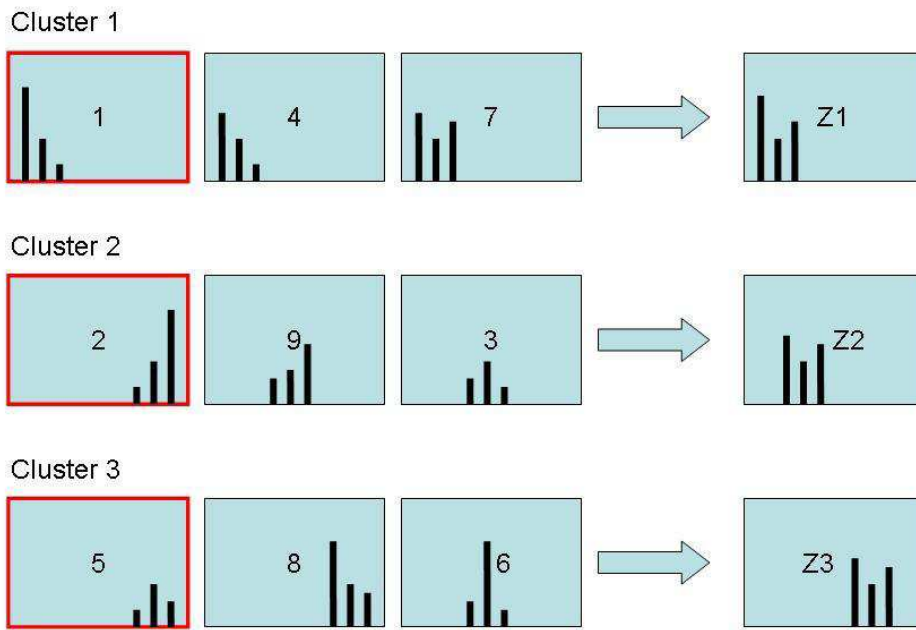
Max-Planck-Institut für Chemie

## Anhang V - K-means Clusteralgorithmus



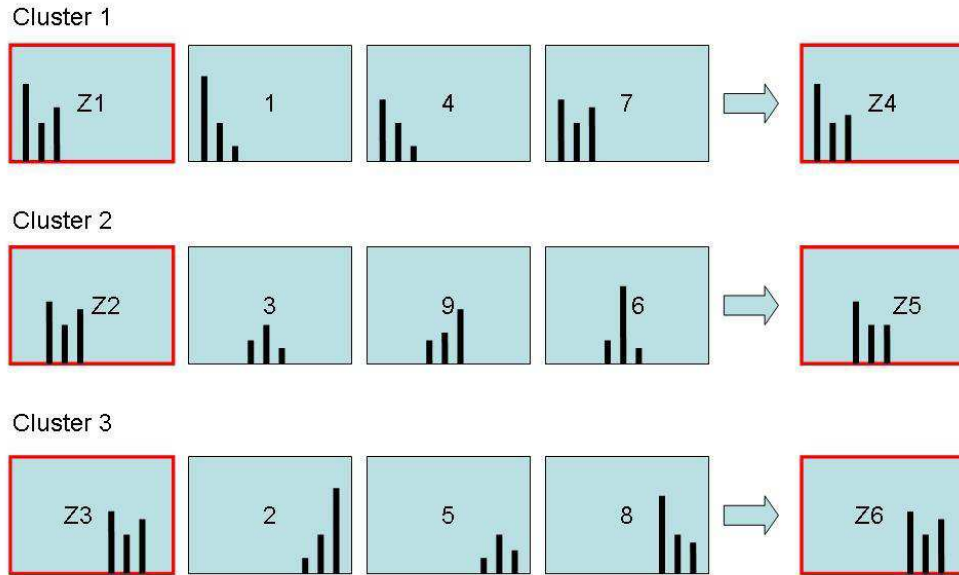
### Schritt 1

Die Abbildungen zeigen schematisch den k-means Clusteralgorithmus. Der exemplarisch betrachtete Datensatz besteht aus 9 Massenspektren, welche im Bild entsprechend nummeriert sind. Zunächst werden hieraus 3 Spektren willkürlich als Clusterzentrum festgelegt (im Bild Spektrum 1, 2 und 5, rot umrandet). Die Anzahl der Clusterzentren kann nach Bedarf variiert werden. In einem ersten Durchlauf werden nun alle übrigen Spektren dem Clusterzentrum zugeordnet, dem sie am ähnlichsten sind (Bild - Schritt 2). Alle einem Clusterzentrum zugeordneten Spektren bilden zusammen ein Cluster.



### Schritt 2

Für jedes Cluster wird nun der Mittelwert aus allen Spektren gebildet und als neues Clusterzentrum festgelegt (Im Bild mit Z1 - Z3 benannt).



### Schritt 3



Anschließend werden alle Spektren wieder mit den (nun neuen) Clusterzentren verglichen und dem sich ähnlichsten zugeordnet. Sind alle Spektren zugeordnet wird wiederum der Mittelwert alle in einem Cluster befindlichen Spektren gebildet und als neues Clusterzentrum definiert (Z4 - Z6).

Dieser Ablauf wird so lange wiederholt, bis sich die Anzahl der Spektren in einem Cluster nicht mehr ändert.



# Literaturverzeichnis

- [1] BGV b2 durchfuehrungsanweisungen zur berufsgenossenschaftlichen vorschrift fÄCër sicherheit und gesundheit bei der arbeit laserstrahlung, 1993.
- [2] BG-Information BGI 832 betrieb von lasereinrichtungen anwendung der unfallverhuetungsvorschrift laserstrahlung, April 2003.
- [3] Notes from AMS users meeting. 2003.
- [4] M.D. Allen and O.G. Raabe. Slip correction measurements of spherical solid Aerosol-Particles in an improved millikan apparatus. *Aerosol Science and Technology*, 4(3):269–286, 1985.
- [5] J.B. Anderson. Separation of gas mixtures in free jets. *American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal*, 13(6):1188, 1967.
- [6] K.V.S. Badarinath, S.K. Kharol, R.R. Reddy, K.R. Gopal, K. Narasimhulu, L.S.S. Reddy, and K.R. Kumar. Black carbon aerosol mass concentration variation in urban and rural environments of india - a case study. *Atmospheric Science Letters*, 10(1):29–33, 2009.
- [7] T. Baer, M.V. Johnston, and D.G. Nash. Aerosol mass spectrometry: An introductory review. *International Journal of Mass Spectrometry*, 258(1-3):2–12, 2006.
- [8] Paul A. Baron and Klaus Willeke. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. John Wiley & Sons, 0002 edition, November 2005.
- [9] Martin BlÄ€sner. *Entwicklung eines bipolaren flugzeuggetragenen Aerosolmassenspektrometers*. PhD thesis, 2001.
- [10] H. Brockstieger. Leitfaden fuer nutzer und entwicklungsingenieure zur vorbereitung von zulassungen im DLR entwicklungsbetrieb. Dok.-Nr.: 56313-02-091, 2008.
- [11] Herbert Budzikiewicz and Mathias Schaefer. *Massenspektrometrie: Eine Einfuehrung*. Wiley-VCH, 5. vollst. ueberarb. und aktualis. a. edition, February 2005.
- [12] J.L. Cancio, A.V. Castellano, M.C. Hernandez, R.G. Bethencourt, and E.M. Ortega. Metallic species in atmospheric particulate matter in las palmas de gran canaria. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3):521–528, 2008.

- [13] D.J. Cziczo, O. Stetzer, A. Worringen, M. Ebert, S. Weinbruch, M. Kamphus, S.J. Gallavardin, J. Curtius, S. Borrmann, K.D. Froyd, S. Mertes, O. Mohler, and U. Lohmann. Inadvertent climate modification due to anthropogenic lead. *Nature Geoscience*, 2(5):333–336, 2009.
- [14] B.E. Dahneke and Y.S. Cheng. Properties of continuum source particle beams. 1. calculation methods and results. *Journal of Aerosol Science*, 10(3):257–274, 1979.
- [15] P.F. DeCarlo, J.G. Slowik, D.R. Worsnop, P. Davidovits, and J.L. Jimenez. Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology*, 38(12):1185–1205, 2004.
- [16] DLR. HALO technical note HALO-TN-2008-004-D, 2009.
- [17] M. Ettner-Mahl. *Entwicklung und Charakterisierung eines Laserablationsmassenspektrometers zur Echtzeit-Analyse von atmosphärischen Aerosolpartikeln*. PhD thesis, 2006.
- [18] K.D. Froyd, D.M. Murphy, T.J. Sanford, D.S. Thomson, J.C. Wilson, L. Pfister, and L. Lait. Aerosol composition of the tropical upper troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(13):4363–4385, 2009.
- [19] Stephane Gallavardin, Karl Froyd, Ulrike Lohmann, Ottmar Moehler, Daniel Murphy, and Daniel Cziczo. Single particle laser mass spectrometry applied to differential ice nucleation experiments at the AIDA chamber. *Aerosol Science and Technology*, 42(9):773–791, 2008.
- [20] X. Guo, L. Fang, W.W. Zhao, X.J. Gu, H.Y. Zheng, and W.J. Zhang. Data analysis of laser Desorption/Ionization mass spectrum of atmospheric aerosol particles using fuzzy clustering algorithms. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 28(8):1713–1717, 2008.
- [21] H.J. Heinen. On ion formation in laser desorption Mass-Spectrometry with LAMMA. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 38(2-3):309–322, 1981.
- [22] S. Henseler. Charakterisierung des einlasssystems des aerodyne aerosolmassenspektrometers AMS, 2003.
- [23] W. Hinds. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles: Properties, Behaviour and Measurement of Airborne Particles*. Wiley & Sons, 0002 edition, February 1999.
- [24] Silke Hings. *Characterization and Field Deployment of a Novel Quantitative Single Particle Aerosol Mass Spectrometer*. PhD thesis.

- [25] K.P. Hinz, N. Erdmann, C. Gruning, and B. Spengler. Comparative parallel characterization of particle populations with two mass spectrometric systems LAMPAS 2 and SPASS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 258(1-3):151–166, 2006.
- [26] K.P. Hinz, R. Kaufmann, and B. Spengler. Simultaneous detection of positive and negative ions from single airborne particles by Real-Time laser mass spectrometry. *Aerosol Science and Technology*, 24(4):233–242, 1996.
- [27] K.P. Hinz and B. Spengler. Instrumentation, data evaluation and quantification in On-Line aerosol mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 42(7):843–860, 2007.
- [28] S.C. Hsu, S.C. Liu, Y.T. Huang, C.C.K. Chou, S.C.C. Lung, T.H. Liu, J.Y. Tu, and F.J. Tsai. Long-Range southeastward transport of asian biosmoke pollution: Signature detected by aerosol potassium in northern taiwan. *Journal of Geophysical Research*, 114(d14):D14301, 2009.
- [29] P.K. Hudson, D.M. Murphy, D.J. Cziczo, D.S. Thomson, J.A. de Gouw, C. Warneke, J. Holloway, H.-J. Jost, and G. Hubler. Biomass-Burning particle measurements: Characteristic composition and chemical processing. *Journal of Geophysical Research*, 109(d23):D23S27, 2004.
- [30] J.A. Huffman, J.T. Jayne, F. Drewnick, A.C. Aiken, T. Onasch, D.R. Worsnop, and J.L. Jimenez. Design, modeling, optimization, and experimental tests of a particle beam width probe for the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Aerosol Science and Technology*, 39(12):1143–1163, 2005.
- [31] D. Imre and Zelenyuk. Single particle laser ablation time-of-flight mass spectrometer: An introduction to SPLAT. *Aerosol science and technology*, 39(6):554–568, 2005.
- [32] M. Inoue and M. Tanimizu. Anthropogenic lead inputs to the western pacific during the 20th century. *The Science of the Total Environment*, 406(1-2):123–130, 2008.
- [33] J.T. Jayne, D.C. Leard, X.F. Zhang, P. Davidovits, K.A. Smith, C.E. Kolb, and D.R. Worsnop. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol science and technology*, 33(1-2):49–70, 2000.
- [34] M. Kamphus, M. Ettner-Mahl, M. Brands, J. Curtius, F. Drewnick, and S. Borrmann. Comparison of two aerodynamic lenses as an inlet for a single particle laser ablation mass spectrometer. *Aerosol Science and Technology*, 42(11):970–980, 2008.
- [35] Kinne. The aerosol direct effect. *AIP conference proceedings*, 1100:553–556, 2009.
- [36] B. Kärcher and F. Yu. Role of aircraft soot emissions in contrail formation. *Geophysical Research Letters*, 36(1), 2009.
- [37] P. Liu, P. J. Ziemann, D.B. Kittelson, and P.H. McMurry. Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: I. theory of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions. *Aerosol Science and Technology*, 22(3):293–313, 1995.

- [38] P.S.K. Liu, R. Deng, K.A. Smith, L.R. Williams, J.T. Jayne, M.R. Canagaratna, K. Moore, T.B. Onasch, D.R. Worsnop, and Terry Deshler. Transmission efficiency of an aerodynamic focusing lens system: Comparison of model calculations and laboratory measurements for the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Aerosol Science and Technology*, 41(8):721–733, 2007.
- [39] R.V. Mallina, A.S. Wexler, and M.V. Johnston. High-Speed particle beam generation: Simple focusing mechanisms. *Journal of Aerosol Science*, 30(6):719–738, 1999.
- [40] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, and V. A. Zagulin. The Mass-Reflectron, a new nonmagnetic Time-of-Flight mass spectrometer with high resolution. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 37:45, July 1973.
- [41] P.J. McKeown, M.V. Johnston, and D.M. Murphy. Online Single-Particle analysis by laser desorption Mass-Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 63(18):2069–2073, 1991.
- [42] Mie. Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions. *Annalen der Physik*, 25(3):377–445, 1908.
- [43] D.M. Murphy. The design of single particle laser mass spectrometers. *Mass Spectrometry Reviews*, 26:150–165, 2007.
- [44] D.M. Murphy and D.J. Cziczo. Carbonaceous material in aerosol particles in the lower stratosphere and tropopause region. *Journal of Geophysical Research*, 112(d4):D04203, 2007.
- [45] D.M. Murphy, D.J. Cziczo, K.D. Froyd, P.K. Hudson, B.M. Matthew, A.M. Middlebrook, R.E. Peltier, A. Sullivan, D.S. Thomson, and R.J. Weber. Single-Particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles. *Journal of Geophysical Research*, 111(d23):D23S32–15, 2006.
- [46] D.M. Murphy and D.S. Thomson. Laser ionization Mass-Spectroscopy of single Aerosol-Particles. *Aerosol Science and Technology*, 22(3):237–249, 1995.
- [47] D.M. Murphy and D.S. Thomson. Halogen ions and NO<sup>+</sup> in the mass spectra of aerosols in the upper troposphere and lower stratosphere. *Geophysical Research Letters*, 27(19):3217–3220, 2000.
- [48] D.M. Murphy, D.S. Thomson, and M.J. Mahoney. In situ measurements of organics, meteoritic material, mercury, and other elements in aerosols at 5 to 19 kilometers. *Science*, 282(5394):1664–1669, 1998.
- [49] K.A. Prather, T. Nordmeyer, and K. Salt. Real-Time characterization of individual Aerosol-Particles using Time-Of-Flight Mass-Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 66(9):1403–1407, 1994.
- [50] K.A. Pratt and P.J. DeMott. In situ detection of biological particles in cloud Ice-Crystals. *Nature Geoscience*, 2(6):398–400, 2009.

- [51] K.A. Pratt, J.E. Mayer, J. C. Holecek, R.C. Moffet, R.O. Sanchez, T.P. Rebotier, H. Furutani, M. Gonin, K. Fuhrer, Y. Su, S. Guazzotti, and K.A. Prather. Development and characterization of an aircraft aerosol Time-of-Flight mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 81(5):1792–1800, 2009.
- [52] J.F. Ready. Effects due to absorption of laser radiation. *Journal of Applied Physics*, 36(2):462, 1965.
- [53] V.H. Reis and J.B. Fenn. Separation of gas mixtures in supersonic jets. *The Journal of Chemical Physics*, 39(12):3240, 1963.
- [54] SAFIRE. Instructions for the installation of airborne scientific equipments on SAFIRE aircraft (F20, ATR42, piper aztec) v. 12-2007, December 2007.
- [55] J. Schmale, J. Schneider, T. Jurkat, C. Voigt, H. Eichler, M. Rautenhaus, M. Lichtenstern, H. Schlager, G. Ancellet, F. Arnold, M. Gerding, I. Mattis, M. Wendisch, and S. Borrmann. Aerosol layers from the 2008 eruptions of mt. okmok and mt. kasatochi: In-situ UT/LS 1 measurements of sulfate and organics over europe. *submitted to Journal of Geophysical Research*, 2009.
- [56] O. Schmid, E. Karg, D.E. Hagen, P.D. Whitefield, and G.A. Ferron. On the effective density of Non-Spherical particles as derived from combined measurements of aerodynamic and mobility equivalent size. *Journal of Aerosol Science*, 38(4):431–443, 2007.
- [57] M. Schnaiter, H. Horvath, O. Mohler, K.H. Naumann, H. Saathoff, and O.W. Schock. UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 34(10):1421–1444, 2003.
- [58] J. Schneider, S. Weimer, F. Drewnick, S. Borrmann, G. Helas, P. Gwaze, O. Schmid, M.O. Andreae, and U. Kirchner. Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of Combustion-Related aerosol particles. *International Journal of Mass Spectrometry*, 258(1-3):37–49, 2006.
- [59] T.A. Schoolcraft, G.S. Constable, L.V. Zhigilei, and B.J. Garrison. Molecular dynamics simulation of the laser disintegration of aerosol particles. *Analytical Chemistry*, 72(21):5143–5150, 2000.
- [60] J. Schreiner, U. Schild, C. Voigt, and K. Mauersberger. Focusing of aerosols into a particle beam at pressures from 10 to 150 torr. *Aerosol Science and Technology*, 31(5):373–382, 1999.
- [61] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley & Sons, 0002 edition, September 2006.
- [62] D. T. Shindell, G. Faluvegi, D. M. Koch, G. A. Schmidt, N. Unger, and S. E. Bauer. Improved attribution of climate forcing to emissions. *Science*, 326(5953):716–718, 2009.

- [63] Y.X. Su, M.F. Sipin, H. Furutani, and K.A. Prather. Development and characterization of an aerosol Time-of-Flight mass spectrometer with increased detection efficiency. *Analytical Chemistry*, 76(3):712–719, 2004.
- [64] D. T. Suess and K.A. Prather. Mass spectrometry of aerosols. *Chemical Reviews*, 99(10):3007–3036, 1999.
- [65] I. Tegen and I. Fung. Modeling of mineral dust in the atmosphere - sources, transport and optical thickness. *Journal of Geophysical Research*, 99(D11):22897–22914, 1994.
- [66] D.S. Thomson, A.M. Middlebrook, and D.M. Murphy. Thresholds for Laser-Induced ion formation from aerosols in a vacuum using ultraviolet and Vacuum-Ultraviolet laser wavelengths. *Aerosol Science and Technology*, 26(6):544–559, 1997.
- [67] D.S. Thomson and D.M. Murphy. Laser-Induced ion formation thresholds of Aerosol-Particles in a vacuum. *Applied Optics-OT*, 32(33):6818–6826, 1993.
- [68] D.S. Thomson, M.E. Schein, and D.M. Murphy. Particle analysis by laser mass spectrometry WB-57F instrument overview. *Aerosol Science and Technology*, 33(1-2):153–169, 2000.
- [69] P. Wiesner, W. Greiner, T. Hildenbrandt, T. Kapr, and H. Schreiber. Lasermikrosondenmassenspektrometrie atmosphärischer aerosolpartikel, forschungsbericht des kernforschungszentrums karlsruhe, KfK-PEF 87. Technical report, 1991.
- [70] W. C. Wiley. Time-of-Flight mass spectrometer with improved resolution. *Review of Scientific Instruments*, 26(12):1150, 1955.
- [71] H. Wittel, D. Muhs, D. Jannasch, and J. Vossiek. *Roloff/Matek Maschinenelemente: Normung, Berechnung, Gestaltung - Lehrbuch und Tabellenbuch*. Vieweg+Teubner, 19., ueberarbeitete und erweiterte auflage. edition, August 2009.
- [72] A. Wollny. *Entwicklung eines bipolaren Flugzeitmassenspektrometers zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von individuellen Aerosolpartikeln*. PhD thesis, 2002.
- [73] A. Zelenyuk and D. Imre. Single particle laser ablation Time-of-Flight mass spectrometer: An introduction to SPLAT. *Aerosol Science and Technology*, 39(6):554–568, 2005.
- [74] A. Zelenyuk, J. Yang, E. Choi, and D. Imre. SPLAT II: an aircraft compatible, Ultra-Sensitive, high precision instrument for In-Situ characterization of the size and composition of fine and ultrafine particles. *Aerosol Science and Technology*, 43(5):411–424, 2009.
- [75] A. Zelenyuk, J. Yang, D. Imre, and E. Choi. Achieving size independent Hit-Rate in single particle mass spectrometry. *Aerosol Science and Technology*, 43(4):305–310, 2009.



- [76] R.Y. Zhang, A.F. Khalizov, J. Pagels, D. Zhang, H.X. Xue, and P.H. McMurry. Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(30):10291–10296, 2008.
- [77] X.F. Zhang, K.A. Smith, D.R. Worsnop, J.L. Jimenez, J.T. Jayne, C.E. Kolb, J. Morris, and P. Davidovits. Numerical characterization of particle beam collimation: Part II - integrated Aerodynamic-Lens-Nozzle system. *Aerosol Science and Technology*, 38(6):619–638, 2004.
- [78] W.X. Zhao, P.K. Hopke, and K.A. Prather. Comparison of two cluster analysis methods using single particle mass spectra. *Atmospheric Environment*, 42(5):881–892, 2008.
- [79] L.V. Zhigilei, P.B.S. Kodali, and B.J. Garrison. A microscopic view of laser ablation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(16):2845–2853, 1998.
- [80] L. Zhou, K. Park, H. M. Milchberg, and M. R. Zachariah. Understanding the interaction of an intense laser pulse with nanoparticles: Application to the quantification of single particle mass spectrometry. *Aerosol Science and Technology*, 41(9):818–827, 2007.



## Danksagung

Ich danke...

...allen, die zu dieser Arbeit beigetragen haben.



## **Lebenslauf**

### **Persönliche Daten**

Name: Marco Brands

Geburtsdatum: 16.05.1983

Geburtsort: Krefeld, Deutschland

Email: marco.brands@gmx.de

02/2010 - heute: Lufthansa Technik AG, Hamburg, Projektmanager

### **Ausbildung**

04/2007 - 04/2010: Max Planck Institut für Chemie, Mainz Promotion. Thema der Arbeit: Aufbau und Charakterisierung eines flugzeuggetragenen Einzelpartikel-Massenspektrometers

04/2003 - 03/2007: Universität Duisburg-Essen, Maschinenbau. Fachrichtung Energie- und Verfahrenstechnik. Abschluss: Dipl.-Ing., Note 1.4 Fachsemesterzahl: 6. Thema der Diplomarbeit: Synthese und Charakterisierung dünner Titandioxid-Schichten

08/1989 - 06/2002: Bischöfliche Maria-Montessori-Gesamtschule, Krefeld

### **Berufserfahrung**

04/2006 - 09/2006: Lufthansa Technik Component Services, Los Angeles. Praktikum im Bereich Product Sales & Customer Service

03/2005 - 07/2005: Lufthansa Technik AG, Hamburg. Fachpraktikum im Bereich Product Engineering & Planning

09/2003 - 10/2003: Hüttenwerke Krupp-Mannesmann, Duisburg. Technisches Grundpraktikum

### **Studienbegleitende Tätigkeiten**

10/2003 - 04/2004: Tutor für technische Mechanik am Lehrstuhl für Mechatronik & Systemdynamik, Universität Duisburg

05/2002 - 07/2007: Prüfungs- und Abiturvorbereitungen

08/2006 - 10/2006: Teilnahme an diversen Softskill-Workshops im Rahmen des Lufthansa Technik TopTen Programms

### **Zivildienst**

06/2002 - 04/2003: Altenheim Wilhelmshof, Krefeld

