
Entwicklung und Charakterisierung eines Laserablationsmassenspektrometers zur Echtzeit-Analyse von atmosphärischen Aerosolpartikeln

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

vorgelegt von
Matthias Ettner-Mahl
geboren in Mainz

Mainz, Februar 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	13
1.1	Motivation.....	13
1.2	Zielsetzung der Arbeit.....	15
2	Grundlagen und Stand des Wissens der Aerosolmassenspektrometrie.....	17
2.1	Grundlagen der Aerosolmassenspektrometrie mit Fokus auf die Laserablationsmassenspektrometrie.....	17
2.1.1	Aerodynamische Linsen zur Partikelfokussierung.....	21
2.1.2	Größenbestimmung der Aerosolpartikel.....	27
2.1.3	Laserdesorption/Ionisation.....	29
2.1.4	Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie.....	34
2.2	Heutiger Stand der Laserablationsmassenspektrometrie.....	39
3	Aufbau und Funktionsweise des Aerosolmassenspektrometers.....	45
3.1	Übersicht über den Gesamtaufbau.....	45
3.2	Prozesssteuerung.....	49
3.3	Einlass- und Vakuumsystem des Instrumentes.....	52
3.3.1	Einlass.....	54
3.3.2	Rezipient.....	59
3.4	Partikeldetektion.....	60
3.4.1	Optik der Partikeldetektion.....	60
3.4.2	Signalverarbeitung der Partikeldetektion.....	64
3.4.3	Bestimmung der Auslöseverzögerung des Excimerlasers.....	67
3.5	Ablation / Ionisation.....	68
3.6	Massenspektrometer.....	71
3.6.1	Aufbau des Massenspektrometers.....	71
3.7	Hardware und Software der Datenaufnahme.....	74
3.7.1	Hardware.....	75
3.7.2	Software.....	76
3.8	Auswertesoftware.....	81

4	Charakterisierung des SPLAT und seiner Bestandteile.....	87
4.1	Charakterisierung des Vakuum- und des Einlasssystems.....	87
4.2	Justierung des Partikelstrahls.....	90
4.3	Charakterisierung der Aerodynamischen Linse.....	94
4.3.1	Partikelstrahldurchmesser.....	96
4.3.2	Transmission	101
4.4	Charakterisierung der Partikeldetektion und Messung der Partikelgröße.....	103
4.4.1	Abhängigkeit der Streulichtsignale von der Partikelgröße.....	104
4.4.2	Einfluss der Fokusslänge des Detektionslasers auf die Partikelzählraten.....	106
4.4.3	Partikelstrahlprofile an den Detektionslasern in Abhängigkeit von Druck und Partikelgröße.....	108
4.4.4	Partikelgrößenkalibration durch Flugzeitmessung.....	112
4.4.5	Detektionseffizienzen.....	118
4.5	Charakterisierung der Partikelverdampfung- und Ionisation.....	122
4.5.1	Trefferwahrscheinlichkeit von Polystyrolpartikeln.....	123
4.6	Charakterisierung des Massenspektrometers.....	125
4.6.1	Simulationsrechnungen zur Beschreibung des Massenspektrometers	126
4.6.2	Variation des Restgasmassenspektrums mit Laserleistung und Druck.....	127
4.6.3	Reproduzierbarkeit der Massenspektren.....	130
4.6.4	Optimierung der Massenauflösung	133
4.7	Charakterisierung der Datenaufnahme.....	138
4.7.1	Auflösung der Flugzeit.....	138
4.7.2	Auflösung der Ionensignalintensität.....	139
4.8	Typische Spektren im Labor erzeugter Aerosolpartikel.....	140
5	Labor- und Feldmessungen von Aerosolpartikeln.....	153
5.1	Speziation von Iod in Aerosolpartikeln.....	153
5.2	Die Messkampagne CLACE 5 auf der hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch in der Schweiz.....	158
5.2.1	Größenverteilungen der Atmosphärischen Aerosolpartikel.....	162
5.2.2	Spektren atmosphärischer Aerosolpartikel.....	165

6	Zusammenfassung und Ausblick.....	175
7	Anhang.....	181

Abbildungsverzeichnis

1. Prinzipieller Aufbau bisheriger on-line Aerosolmassenspektrometer, adaptiert nach [Jimenez2004].....	18
2. Strömungsmechanische Modellrechnungen von Partikeltrajektoren in einer Aerodynamischen Linse [Nillius2006].....	22
3. Abschätzung der maximalen Partikelgröße, die eine Blende der Aerodynamischen Linse passieren können, in Abhängigkeit vom Blendendurchmesser und dem Druck vor der Aerodynamischen Linse.....	26
4. Simulation der zeitabhängigen Verdampfung von Aerosolpartikeln der Größe 50 nm (A) und 110 nm (B) [Schoolcraft2000].....	30
5. Anzahl der freigesetzten Ionen eines mit Rb^+ -dotierten Rußpartikels in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser und Leistungsdichte [Wieser1991].....	32
6. Ionisationsschwellen von verschiedenen Substanzen in Abhängigkeit von der Partikelgröße, Laserwellenlänge 308 nm [Thomson1993]	33
7. Schematische Beschreibung eines Reflektron-Flugzeitmassenspektrometers.....	37
8. Erstes aufgenommenes on-line Massenspektrum eines 9 μm großen Partikels, das aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl und NaCl bestand	41
9. Schematische Darstellung des SPLAT. Mit römischen Ziffern sind die drei Teilkomponenten Einlasssystem (I), Partikeldetektion (II) und chemische Analyse (III) benannt.	46
10. Foto des Massenspektrometers im Labor.....	47
11. Schematische Darstellung der Prozesssteuerung.....	49
12. Foto der gesamten V25-Steuereinheit.....	50
13. Schematische Darstellung des Einlasssystems.....	55
14. Schematische Darstellung der Aerodynamischen Linse.....	56
15. Dreidimensionale Darstellung der Halterung der Aerodynamischen Linse.....	58
16. Foto von der Vorderansicht der Halterung der Aerodynamischen Linse.....	58
17. Schematische Darstellung der Detektionsoptik.....	62
18. Streulichtsignal eines 400 nm Polystyrol-Partikels.	65
19. Zeitlicher Verlauf der Partikeldetektion.....	66
20. Darstellung des Strahlverlaufs des Verdampfungs- und Ionisationslasers.....	70
21. Foto der Ionenquelle innerhalb des Rezipienten des SPLAT.....	71
22. Zeichnung des Flugzeitmassenspektrometers für die Kationen.....	72

23.Registrierkarte „mass spectra“ zur Darstellung und Speicherung der Massenspektren.....	78
24.Registrierkarte „size distribution“ zur Darstellung und Speicherung der Partikelgrößen.....	80
25.Datenauswertesoftware des SPLAT.....	83
26.Druckverlaufskurve im Massenspektrometer.....	89
27.Skizze zur Veranschaulichung der Partikelstrahljustierung.....	91
28.Auf einem Klebestreifen impaktierte Ammoniumnitratpartikel.....	91
29.Messung der Partikelstrahlposition mit Hilfe eines Elektrometers.....	93
30.Skizze der Testapparatur zur Charakterisierung Aerodynamischer Linsen.....	95
31.Bestimmung der Partikelstrahlbreite in einer Entfernung von 9,4 cm nach dem Austritt der Aerodynamischen Linse bei einer Partikelgröße von 0,56 μm und einem Vordruck von 200 mbar.....	97
32.Strahlbreiten von DEHS-Partikeln in Abhängigkeit ihrer Größe bei zwei verschiedenen Vordrücken.....	98
33.Vergleich der Strahlbreiten von 0,3 μm DEHS-Partikeln mit Literaturdaten.....	100
34.Transmissionsmessung der Aerodynamischen Linse mit geladenen DEHS-Partikeln.....	102
35.Streulichtsignalintensität von PSL-Partikeln am ersten Photomultiplier (schwarz) und zweiten Photomultiplier (rot) des SPLAT wird verglichen mit Literaturdaten (grün), (Messfehler: Standardabweichung von ca. 100 Messwerten pro Partikelgröße).....	105
36.Abhängigkeit der Partikelzähleffizienz von der Lage des Laserfokus im Rezipienten, bei einer Partikelgröße 0,6 μm und einem Vordruck von 200 mbar.....	107
37.Partikelzählraten von 800 nm Polystyrolpartikeln in Abhängigkeit vom Vordruck und der Laserposition.....	109
38.Halbwertsbreite des Partikelstrahls für PSL-Partikel in Abhängigkeit von Partikelgröße und Vordruck.....	110
39.Lage des Maximums des Partikelstrahls für verschiedene Partikelgrößen bei einem konstanten Vordruck von 100 mbar.....	111
40.Zuordnung von Partikelgröße zu Flugzeitdifferenzen zwischen den beiden Detektionslasern.....	113
41.Literaturvergleich der Partikelgeschwindigkeiten von Polystyrolpartikeln, einzige Ausnahme: [Henseler2003](Ammoniumnitrat).....	114
42.Mit dem SPLAT detektierte Größenverteilung einer Mischung aus PSL-Partikeln unterschiedlicher Größe bei einem Vordruck von 100 mbar.....	116

43.Detektionseffizienzen für Polystyrolpartikel bei verschiedenen Vordrücken der Aerodynamischen Linse („overall detection efficiency“)	119
44.Detektionseffizienzen von Polystyrolpartikeln unterschiedlicher Größe für verschiedene Vordrücke, bezogen auf den Fluss durch die Aerodynamische Linse	121
45.Prozentualer Anteil ablatierter 0,6 µm großer Polystyrolpartikel abhängig von der Lage des Fokus des Excimerlasers und dem Faktor K	124
46.Simulation der Flugstrecke von Ionen mit $m/z = 56$	126
47.Typisches Restgasmassenspektrum der Kationen (Mittelwert über 100 Spektren) und einer Pulsenergie von 11,5 mJ	128
48.Abhängigkeit des Ionensignals bei der Masse 28 von Laserintensität und Druck im Massenspektrometer, Fehlerbalken siehe Text	129
49.Schwankungen der Lage von C_3^+ -Ionen-Linien einzelner Partikel mit einem Durchmesser von 600 nm	131
50.Auf eins normierte Intensität des C_3^+ -Ionensignals einzelner Partikel	133
51.Form und Breite des C_3^+ -Ionensignals für PSL-Partikel mit einem Durchmesser von 800 nm bei Variation der Spannung R2 am Reflektron	134
52.Massenauflösung der Spektren des C_3^+ -Ionensignals in Abhängigkeit der Spannung R1 am Reflektron bei R2 = 370 V	136
53.Massenauflösung der Massenspektren von Polystyrolpartikeln mit einem Durchmesser von 0,8 µm bei einem konstanten Spannungssatz	137
54.Beispielhafte Kationen- und Anionenmassenspektren von Polystyrol-Partikeln mit einem Durchmesser von 0,8 µm, Laserleistung 5mJ pro Laserpuls	142
55.Beispielhafte Kationen- und Anionenmassenspektren von Polystyrol-Partikeln mit einem Durchmesser von 0,8 µm, Laserleistung 10 mJ pro Laserpuls	143
56.Beispielhafte Kationen- und Anionenmassenspektren von Natriumchlorid-Partikeln mit einem Durchmesser von 0,6 µm	144
57.Kationenmassenspektrum eines Seesalzpartikels mit einem Aerodynamischen Durchmesser von 2,9 µm, gemessen mit der Ur-Version des SPLAT während der Messkampagne Minos auf der Insel Kreta [Schneider2003]	145
58.Beispielhafte Kationen- und Anionenmassenspektren von Eisensulfat-Partikeln mit einem Durchmesser von 0,6 µm	146
59.Beispielhafte Kationen- und Anionenmassenspektren von einem einzelnen Arizona Test Dust-Partikel der Größe 1,1 µm	148
60.Kationenmassenspektrum eines Mineralstaubpartikels mit einem Aerodynamischen	

Durchmesser von 2,1 μm , gemessen mit der Ur-Version des SPLAT während der Messkampagne Minos auf der Insel Kreta [Schneider2003].....	149
61.Beispielhafte Kationen- und Anionenmassenspektren von Ammoniumnitrat-Partikeln. Im Anionenmassenspektrum (unten) ist zusätzlich ein typisches Spektrum eingetragen, das mit dem PALMS (grün) gemessen wurde.....	150
62.Typische Kationenmassenspektren (rot) und Anionenmassenspektren (blau) von Kaliumiodid-Partikeln mit einem Durchmesser von 0,6 μm , jeweils Mittel über 100 Spektren.....	154
63.Typische Kationenmassenspektren (rot) und Anionenmassenspektren (blau) von Kaliumiodat mit einem Durchmesser von 0,6 μm , jeweils Mittel über 100 Spektren.....	155
64.Typische Kationenmassenspektren (rot) und Anionenmassenspektren (blau) von Natriumiodid mit einem Durchmesser von 0,6 μm , Mittel über 100 Spektren.....	156
65.Typische Kationenmassenspektren (rot) und Anionenmassenspektren (blau) von Natriumiodat mit einem Durchmesser von 0,6 μm , jeweils Mittel über 100 Spektren.....	157
66.Foto der hochalpinen Forschungsstation „Sphinx“ auf dem Jungfraujoeh.....	159
67.Veranschaulichung der Begriffe interstitielle Aerosolpartikel, Eiskeime und Wolkentropfen	161
68.Messzeiten des SPLAT an den verschiedenen Einlässen (int, total, cvi), dargestellt ist der Flüssigwassergehalt als Indikator für Wolkenereignisse, adaptiert nach [Walter2006].....	162
69.Anzahlverteilung der mit dem SPLAT gemessenen atmosphärischen Aerosolpartikeln, es sind die insgesamt detektierten Partikel (schwarz) und chemisch analysierten Partikel (rot) dargestellt.....	163
70.Mittlere Anzahlkonzentration des Aerosols am total-Einlass, gemessen mit dem OPC (schwarz) und dem SPLAT (rot).....	164
71.Massenspektren zweier mineralischer Aerosolpartikel, Massenspektrum A und B wurden vom gleichen Partikel aufgenommen ($D = 0,89\mu\text{m}$), das Kationenmassenspektrum C ist das Spektrum eines separaten Partikels ($D = 1,55\mu\text{m}$)	166
72.Typische Aerosolpartikel mineralischen Ursprungs, gemessen auf dem Jungfraujoeh mit dem LAMPAS 2 [Hinz2005].....	167
73.Massenspektren eines nitrathaltigen Aerosolpartikels ($D = 0,74\mu\text{m}$).....	168
74.Massenspektren eines sulfathaltigen Aerosolpartikels ($D = 0,5\mu\text{m}$).....	169

75.Massenspektren eines bleihaltigen Aerosolpartikels ($D = 1,85 \mu\text{m}$).....	171
76.Massenspektren eines organischen Aerosolpartikels ($D = 1,1 \mu\text{m}$).....	172
77.Messung der größenabhängigen Massenkonzentration von NO_3 , SO_4 , NH_4 und organischen Partikeln des TOF-AMS während CLACE-5 [Walter2006].....	173
78.Rechnungen der Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität von Polystyrol-Partikeln, berechnet nach [Vetter2004].....	181
79.Dreidimensionale Zeichnung der Hauptvakuumkammer des SPLAT, die beiden Flugzeitmassenspektrometer sind nicht eingezeichnet.....	182
80.Draufsicht auf die Hauptvakuumkammer des SPLAT, mit den wichtigsten Abmessungen.....	183

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Stokeszahlen für Polystyrol-Partikel in Abhängigkeit des Vordruckes an der ersten Blende der Aerodynamischen Linse (1,3 mm).....	27
Tabelle 2: Liste der Aufgaben des V25 Controllers.....	51
Tabelle 3: Bei SPLAT eingesetzte Pumpen.....	53
Tabelle 4: Durchmesser der in der Aerodynamischen Linse verwendeten Lochblenden.....	56
Tabelle 5: Zusammenstellung der Leistungsdichten der Ionisationslaser verschiedener Online-Lasermassenspektrometer.....	69
Tabelle 6: Spannungen an den Flugzeitmassenspektrometern.....	74
Tabelle 7: Gemessene und berechnete Flüsse in das SPLAT	88
Tabelle 8: Übersicht der verwendeten Polystyrolpartikel.....	104
Tabelle 9: Übersicht über die Genauigkeit der Bestimmung der Partikelgröße für einen Vordruck von 100 mbar. Als Messfehler ist die Halbwertsbreite der Verteilung angegeben.....	117
Tabelle 10: Literaturvergleich der Detektionseffizienzen für 0,6 µm Polystyrolpartikel.....	122
Tabelle 11: Massenabhängige Variation von Einzelpartikelspektren.....	132
Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung des Arizona Test Dust.....	147
Tabelle 13: Eigenschaften des Massenspektrometers.....	151
Tabelle 14: Physikalische Eigenschaften der untersuchten Substanzen.....	153
Tabelle 15: An der Messkampagne beteiligte Institute und Messgeräte.....	160
Tabelle 16: Verschiedene Partikeltypen mit ihrer ungefähren Häufigkeit.....	174

„Das Ganze ist mehr als die Summe seiner Teile“

Aristoteles

griechischer Philosoph (384 - 322 v. Chr.)

1 Einleitung

1.1 Motivation

Als Aerosol wird die Suspension von flüssigen oder festen Partikeln in einem Gas bezeichnet [Hinds1999]. Dabei umfasst der Begriff Aerosol sowohl die Partikel- als auch die Gasphase. Als Aerosolpartikel bezeichnet man nur die flüssigen und festen Bestandteile des Aerosols in einem Größenbereich zwischen ungefähr 1 nm und 100 μm , größere Partikel werden als Hydrometeore bezeichnet.

In der Atmosphäre gibt es eine Reihe von Quellen und Senken für Aerosolpartikel. Es wird zwischen natürlichen und anthropogenen Quellen unterschieden, wobei die Zusammensetzung und Größe der Partikel erheblich von ihren Quellen abhängt. Beispiele für natürliche Quellen von Aerosolpartikeln sind die Emission von Seesalzpartikeln und mineralischen Partikeln aus Ozeanen und Wüsten. Ein Beispiel für eine anthropogene Quelle für Aerosolpartikel ist die Verbrennung von fossilen Energieträgern, wodurch neben gasförmigen Substanzen hauptsächlich Rußpartikel emittiert werden. Ein Teil der entstandenen gasförmigen Substanzen kann durch Kondensation allerdings in die flüssige Phase übergehen und ebenfalls zur Aerosolbildung beitragen.

Aerosolpartikel sind in ihrer Größe und Zusammensetzung in hohem Maße zeitlich variabel. Die Größe der Partikel kann sich durch Koagulation, Kondensations- und Verdampfungsprozesse ändern. Aerosolpartikel können aus organischen oder anorganischen Substanzen bestehen, wobei die Partikel meistens aus einem komplexen Gemisch von verschiedenen Substanzen bestehen. Man spricht von einer internen Mischung, wenn unterschiedliche chemische Substanzen in einem einzelnen Aerosolpartikel vorkommen. Eine externe Mischung liegt vor, wenn in einem Ensemble von Partikeln unterschiedliche Substanzen vorkommen, die einzelnen Partikel aber nur aus einer Substanz bestehen.

Die Auswirkungen von Aerosolpartikeln auf die Umwelt und den Menschen sind

vielfältig. Die Partikel beeinflussen z.B. durch ihre optischen Eigenschaften den Strahlungshaushalt der Erde, und durch ihre Größe und chemischen Eigenschaften beispielsweise die Wolkenbildung [Dusek2006]. Je nach chemischer Zusammensetzung können Partikel als Wolkenkondensationskeime oder als Eiskeime wirken. Die Eiskeimfähigkeit von Partikeln unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung ist momentan Thema intensiver Forschung¹. Es zeigte sich bereits, dass mineralische Partikel bei der Eisknukleation eine herausragende Rolle spielen [Cziczo2006]. Sind Wolkentropfen mit mineralischen Partikeln dotiert, erhöht dies die Gefrieretemperatur der Tropfen erheblich [Ettner2004]. Ein weiterer wichtiger Forschungsschwerpunkt ist die Untersuchung der Partikelneubildung an Küstengebieten [ODowd2002], [ODowd2005] und [Pechtl2006]. Dabei wurde der Einfluss verschiedener Iodspezies auf die Partikelneubildung untersucht. Gasförmiges Iod wird an den Küsten durch Algen emittiert, dessen Oxide an der Bildung und am Wachstum von Partikeln beteiligt sind.

Aerosolpartikel können erheblichen Einfluss auf die Gesundheit des Menschen haben. Die Partikel werden vom Menschen direkt eingeatmet. Dabei dringen Partikel, die größer als 5 µm sind, nicht weiter als in die Nase oder den Rachen vor. Partikel zwischen 3 µm und 5 µm werden zumeist in der Luftröhre abgeschieden, für Partikel zwischen 1 µm und 3 µm bilden die Bronchien eine Barriere. Kleinere Partikel können bis in die Alveolen vordringen, bis ins Blut gelangen und sogar die Schwelle zum Gehirn überwinden [Kreyling2006]. Während die Größe der Partikel maßgeblichen Einfluss auf den Ort der Abscheidung besitzt, ist der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Partikel auf die Gesundheit des Menschen weitgehend unbekannt. Die Lungengängigkeit von Aerosolpartikeln bestimmter Größe wird von der pharmazeutischen Industrie ausgenutzt, um Medikamente in Form von Aerosolpartikeln über die Atemwege zu verabreichen [Dalby2004].

Bei der chemischen Zusammensetzung der Partikel spielt nicht nur die Elementzusammensetzung, sondern auch der Bindungszustand der Elemente eine wichtige Rolle für ihre Toxizität und Biowirksamkeit. So wird z. B. Chrom durch industrielle Prozesse und die Landwirtschaft in die Atmosphäre gebracht. Chrom liegt in einem Redoxgleichgewicht zwischen Cr(III) und Cr(VI) vor. Während Cr(III) z.B. beim Insulinmechanismus wichtig für den menschlichen Organismus ist [Cefalu2004], ist Cr(VI) hochgradig toxisch und führt bei der Aufnahme über die Lunge in hohem Maße zu Lungenkrebs [Gibbs2000].

Die chemische Analyse atmosphärischer Aerosolpartikel stellt hohe Anforderungen an die Messtechnik, bedingt durch die hohe räumliche und zeitliche Variabilität der Größe und chemischen Zusammensetzung der Partikel. Die Messmethode muss in der Lage sein, eine schnelle Analyse einer Vielzahl chemischer Substanzen bei Probenmengen im

¹ z.B. Sonderforschungsbereich 641 „Die troposphärische Eisphase“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft

Bereich von Femtogramm durchzuführen. Bei allen Verfahren die eine Probenvorbereitung benötigen, können die verschiedensten Artefakte auftreten. Die Partikel können miteinander reagieren und sich dadurch in ihrer chemischen Zusammensetzung ändern. Weiterhin können volatile Komponenten der Partikel bei der Lagerung und beim Transport verdampfen, ebenso können sich die physikalischen Eigenschaften der Partikel durch Alterungsprozesse verändern.

Moderne Methoden der *on-line*-Aerosolmassenspektrometrie verzichten auf eine Probenvorbereitung und überführen die Partikel direkt aus der Umgebungsluft zur Analyse in das Instrument. Darüberhinaus ist diese Methode sehr empfindlich und eine Analyse ist mit einer hohen zeitlichen Auflösung möglich.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Aerosolmassenspektrometer entwickelt werden, dass in der Lage ist, einzelne Aerosolpartikel chemisch zu analysieren und gleichzeitig eine Größenbestimmung durchzuführen. Aufgrund der in Abschnitt 1.1 erwähnten Eigenschaften atmosphärischer Aerosolpartikel sollte eine Einzelpartikelanalyse möglich sein. Eine weitere Anforderung an das Instrument war, dass es auf eine Sammlung der Partikel auf einen Filter oder Impaktor verzichtet. Deshalb werden bei diesem Instrument die Aerosolpartikel direkt aus der Umgebungsluft in das Instrument geleitet und dort nahezu verzögerungsfrei analysiert. Weiterhin sollte das Instrument in der Lage sein, nahezu alle Substanzen die in Aerosolpartikeln vorkommen, untersuchen zu können. Eine wichtige Anforderung war, dass das Instrument bei Feldexperimenten eingesetzt werden kann. Dazu musste bei der Entwicklung besonders auf Größe, Gewicht, Transportabilität und die Unempfindlichkeit gegenüber Vibrationen und Stößen geachtet werden.

Die Arbeit enthält umfangreiche Experimente zur Charakterisierung des Instruments. Das Aerosolmassenspektrometer mit dem Namen **SPLAT** (Single Particle Laser Ablation Time-of-Flight Mass Spectrometer) wurde auf einer internationalen Forschungskampagne auf einer Bergstation in der Schweiz (Höhe ca. 3500 m) zur Messung in der „realen“ Atmosphäre eingesetzt. Die Einsatzfähigkeit des Instruments konnte selbst unter erschwerten Bedingungen damit erfolgreich demonstriert werden.

Bei den Entwicklungsarbeiten konnte auf die Erfahrungen der Entwicklung eines anderen Aerosolmassenspektrometers von [Bläsner2002] und [Wollny2003] zurückgegriffen werden. Da sich dieses Instrument wegen der zu geringen Massenauflösung und Detektionseffizienz als ungeeignet erwies, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Aerosolmassenspektrometer vollständig neu entwickelt.

2 Grundlagen und Stand des Wissens der Aerosolmassenspektrometrie

In diesem Kapitel werden die Grundzüge der Aerosolmassenspektrometrie und deren geschichtliche Entwicklung dargestellt. Im gesamten Kapitel wird besonders auf die Laserablationsmassenspektrometrie eingegangen, der Methode mit der das in dieser Arbeit entwickelte Instrument arbeitet. Neben der Laserablationsmassenspektrometrie existieren noch eine Vielzahl von Analysemethoden für atmosphärische Aerosolpartikel, von denen einige kurz erwähnt werden.

2.1 Grundlagen der Aerosolmassenspektrometrie mit Fokus auf die Laserablationsmassenspektrometrie

Massenspektrometrie ist besonders gut für die Echtzeit-Analyse von Aerosolpartikeln geeignet. Diese Analysemethode ist ein sehr schnelles Verfahren, das Moleküle in Mikrosekunden identifizieren kann und zudem sehr empfindlich ist. Außerdem ist diese Analyseform nicht auf bestimmte Substanzen beschränkt, es lassen sich prinzipiell alle Substanzen analysieren, die auch verdampft und ionisiert werden können. Bei der Methode ist allerdings zu berücksichtigen, dass Verbindungen stark fragmentieren können und deshalb eine eindeutige Identifizierung des Ausgangsmoleküls nicht immer zweifelsfrei möglich ist.

Grundsätzlich kann zwischen sogenannten *off-line* Verfahren und *on-line* Verfahren unterschieden werden. Bei *off-line* Verfahren werden die Aerosolpartikel vor der chemischen Analyse zuerst gesammelt. Dabei werden die Partikel auf Filter oder Impaktorplatten abgeschieden und anschließend einer chemischen Analyse unterzogen. Diese beiden Schritte sind meist räumlich und zeitlich getrennt. Dabei kann es vorkommen, dass sich die Zusammensetzung der Aerosolpartikel zwischen dem Zeitpunkt der Sammlung und der Analyse verändert hat.

2.1 Grundlagen der Aerosolmassenspektrometrie mit Fokus auf die Laserablationsmassenspektrometrie

Im Gegensatz zu *off-line* Verfahren verzichten *on-line* Verfahren auf die Schritte der Sammlung, Präparation und vor allem der Lagerung des Analyten. Abbildung 1 zeigt eine Übersicht über den prinzipiellen Aufbau von *on-line* Aerosolmassenspektrometern. Sie bestehen aus fünf Hauptkomponenten:

- dem Einlasssystem
- dem Größenbestimmungssystem
- dem Verdampfungs-/Ionisationssystem
- dem Ionisationssystem
- dem Massenspektrometer

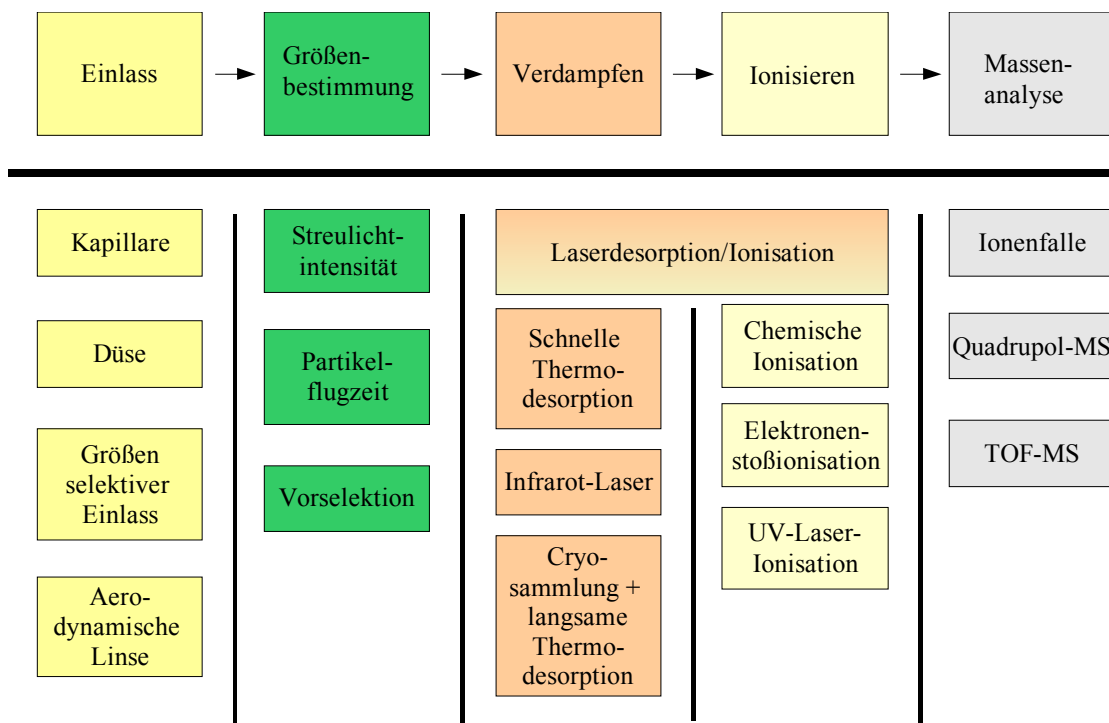


Abbildung 1: Prinzipieller Aufbau bisheriger *on-line* Aerosolmassenspektrometer, adaptiert nach [Jimenez2004].

Diese fünf Hauptkomponenten lassen sich auf verschiedene Weisen realisieren und sind der Abbildung zu entnehmen.

Um die Partikel aus der Umgebungsluft ins Hochvakuum zu überführen, werden spezielle Einlasssysteme benutzt. Dabei wird die Partikelphase gegenüber der Gasphase angereichert. Als Einlasssysteme für Aerosolmassenspektrometer können Kapillaren, Düsen, Aerodynamische Linsen oder größenselektive Einlässe verwendet werden. Da sich Aerodynamische Linsen als Einlasssysteme für Aerosolmassenspektrometer gegenüber Kapillaren durchgesetzt haben [Su2004], [Drewnick2005], [Sullivan2005],

[Cziczko2006], wird die Funktionsweise von Aerodynamischen Linsen in Abschnitt 2.1.1 genauer erläutert. Aerodynamische Linsen fokussieren die Aerosolpartikel zu einem Partikelstrahl geringerer Breite und Divergenz als Kapillaren und führen zu einer wesentlich höheren Transmissionseffizienz [Cziczko2003].

In einem nachfolgenden Schritt wird die Größe der Partikel bestimmt. Die Größeninformation kann aus der Intensität des Streulichtsignals der Partikel an einem kontinuierlichen Laserstrahl, oder aus einer Messung der Partikelflugzeit in einer bestimmten Strecke entnommen werden. Bei der Messung von Streulichtsignalen von Aerosolpartikeln kann es zu Fehlinterpretationen bei der Bestimmung der Partikelgröße kommen. Diese resultieren aus der starken Abhängigkeit des Streulichtsignals von den optischen Eigenschaften der Partikel. Weiterhin können die Partikel vom Laserstrahl unterschiedlich getroffen werden und sich dadurch die Streulichtintensität ändern. Bei der aerodynamischen Messung der Partikelgröße wird die Flugzeit des Partikels zwischen zwei kontinuierlichen Laserstrahlen gemessen und durch Kalibrationen auf die Partikelgröße geschlossen. Weiterhin existieren Methoden, mit denen nur ein bestimmter begrenzter Partikelgrößenbereich selektiert und nur diese analysiert wird.

Die Verdampfung und Ionisation der Partikel kann entweder in einem Schritt oder in zwei Schritten durchgeführt werden. Um die Partikel in einem Schritt zu verdampfen und zu ionisieren wird ein gepulster UV-Laser mit hoher Leistungsdichte benutzt, der nahezu alle Partikelkomponenten verdampft. Durch den Laserpuls entsteht ein heißes Gas, bei hohen Laserintensitäten ein Plasma. Die detailliertere Beschreibung der Laserdesorption/Ionisation folgt in Abschnitt 2.1.3, da dieser Prozess in dieser Arbeit benutzt wird.

Bei der Verwendung von zwei gepulsten Lasern können Verdampfung und Ionisation getrennt werden. Mit einem Infrarot-Laser (meist ein CO₂-Laser der Wellenlänge 10,6 µm) werden die Aerosolpartikel schonend verdampft und die entstandenen Dampfmoleküle anschließend mit einem UV-Laser in einem Multiphotonenprozess ionisiert. Dies ermöglicht eine quasi-quantitative Analyse der Komponenten der Aerosolpartikel.

Eine weitere Möglichkeit zur Verdampfung der Partikel bietet die Thermodesorption. Dabei werden die Partikel auf eine heiße Oberfläche geleitet, die zwischen 300 °C bis 900 °C erhitzt werden kann. Nur diejenigen in den Partikeln enthaltenen Substanzen, die bis zu dieser Temperatur verdampft werden, können anschließend mit einem Massenspektrometer analysiert werden. Die Partikel werden dabei in ca. 50-100 µs auf der Oberfläche verdampft (engl. „flash evaporation“). Das Prinzip der Thermodesorption hat sich - neben dem Prinzip der Laserdesorption - bei kommerziellen

2.1 Grundlagen der Aerosolmassenspektrometrie mit Fokus auf die Laserablationsmassenspektrometrie

Aerosolmassenspektrometern durchgesetzt^{2,3} [Sullivan2005].

Bei der Cryosammlung werden die Partikel auf einer gekühlten Oberfläche gesammelt. Durch langsames Erhitzen der Oberfläche werden die verschiedenen Komponenten nacheinander je nach ihrer Volatilität verdampft. Es lassen sich von den Substanzen, die bis zur maximal einstellbaren Oberflächentemperatur verdampfen, Thermogramme erstellen.

Zur Ionisation stehen momentan drei verschiedene Methoden zur Verfügung. In der Lasermassenspektrometrie wird ein gepulster hochenergetischer UV-Laser benutzt. Trifft ein Laserpuls mit hoher Leistungsdichte ein Aerosolpartikel, wird dies (teilweise) verdampft und der Partikeldampf durch Multiphotonenprozesse ionisiert.

Bei der Elektronenstoßionisation wird der Partikeldampf mit beschleunigten Elektronen beschossen. Um die entstehenden Fragmente bei unterschiedlichen Instrumenten besser vergleichen zu können, werden die Elektronen in der Elektronenstoßionisation generell auf 70 eV beschleunigt. Bei dieser Energie ist der Ionisationsquerschnitt am größten, d.h. es werden die meisten Ionen gebildet. Nachteil dieser Methode ist die relativ starke Fragmentierung der Moleküle, d.h. Informationen über das Ausgangsmolekül können möglicherweise verloren gehen. Die Kombination zwischen Thermodesorption und Elektronenstoßionisation ermöglicht eine quantitative Analyse der Zusammensetzung der Aerosolpartikel. Eine Einzelpartikelanalyse ist jedoch kaum möglich, denn von einem einzelnen Partikel werden mit der Elektronenstoßionisation nur wenige Ionen erzeugt, die schwer nachzuweisen sind.

Bei der chemischen Ionisation wird ein Gas (z.B. Ar, CH₄, NH₃) ionisiert und mit dem Partikeldampf gemischt. Die durch Ladungsaustausch entstandenen Ionen fragmentieren nur wenig. Mit dieser Ionisationsmethode erhält man die meisten Molekülinformationen. Jedoch ist diese Methode sehr selektiv, es können nur wenige Substanzen analysiert werden.

Als Massenanalysatoren werden Massenspektrometer eingesetzt, eine Methode die eine Analyse weniger Ionen ermöglicht. In der Aerosolmassenspektrometrie werden Ionenfallenmassenspektrometer, Quadrupolmassenspektrometer und Flugzeitmassenspektrometer zur Massenbestimmung der Ionen eingesetzt. In einer Ionenfalle können Ionen über einen längeren Zeitraum gespeichert und analysiert werden. Hauptvorteil von Ionenfallenmassenspektrometern ist, dass ausgewählte Ionen gespeichert werden können und die gespeicherten Ionen weiter fragmentiert werden können [Kuerten2007]. Bei Quadrupolmassenspektrometern ist es nicht möglich, den gesamten Massenbereich zeitgleich zu analysieren. Alleine Flugzeitmassenspektrometer ermöglichen die Analyse

2 ATOFMS, TSI Inc., USA (Laserablationsmassenspektrometer)

3 Aerosol Mass Spectrometer, Aerodyne Research Inc., USA (Thermodesorptionsmassenspektrometer)

über den gesamten Massenbereich eines einzelnen Aerosolpartikels.

Das in dieser Arbeit entwickelte Aerosolmassenspektrometer benutzt als Einlasssystem eine Aerodynamische Linse. Bei der Größenbestimmung der Partikel wird der Effekt ausgenutzt, dass Partikel unterschiedlicher Größe bei der Expansion ins Vakuum unterschiedlich stark beschleunigt werden. Die Verdampfung und Ionisation der Partikel erfolgt durch einen gepulsten UV-Laser und die entstandenen Ionen werden in zwei Flugzeitmassenspektrometern nachgewiesen. Deshalb wird im folgenden genauer auf diese Realisierungsmöglichkeiten beim Bau eines Aerosolmassenspektrometers eingegangen.

2.1.1 Aerodynamische Linsen zur Partikelfokussierung

Eine wichtige Aufgabe bei der *on-line* Analyse von atmosphärischen Aerosolpartikeln mit einem Massenspektrometer besteht darin, die Partikel ins Vakuum an den Ionisationsort zu bringen. Dabei müssen die Partikel von der Gasphase getrennt und möglichst verlustfrei und chemisch unverändert an den Ionisationsort gebracht werden.

Aerodynamische Linsen setzten sich in letzter Zeit als Einlasssysteme für Aerosolmassenspektrometer gegenüber den früher u.a. verwendeten Kapillaren durch. Eine Aerodynamische Linse fokussiert die Aerosolpartikel zu einem Partikelstrahl mit einem Durchmesser von einigen hundert Mikrometern und einer geringen Divergenz [Schreiner1999]. In der Vergangenheit wurden Aerodynamische Linsen von mehreren Arbeitsgruppen erfolgreich als Hauptbestandteil des Einlasssystems von Aerosolmassenspektrometern angewendet [Jayne2000], [Schreiner2002], [Czicz2003], [Su2004], [Drewnick2005], [Erdmann2005], [Zelenyuk2005]. Dabei wurde deren Funktionsweise sowohl numerisch beschrieben [Liu1995], [Zhang2002] als auch experimentell bestätigt [Schreiner1998], [Schreiner1999], [Budz2002]. Eine Aerodynamische Linse hat zwei Aufgaben: zum einen soll sie die Partikel gegenüber der Gasphase anreichern um möglichst wenige Luftmoleküle in die Hauptkammer des Massenspektrometers zu bringen, und zum anderen die Aerosolpartikel zu einem schmalen Partikelstrahl fokussieren. Diese Fokussierung steigert maßgeblich die Nachweiseffizienz bei der Partikeldetektion [Czicz2003].

Zur Veranschaulichung der Wirkungsweise einer Aerodynamischen Linse ist in Abbildung 2 eine numerische Simulation der im SPLAT verwendeten Linse mit der kommerziellen Strömungssimulationssoftware FLUENT⁴ gezeigt.

4 FLUENT Version 6.1, Fluent Inc, USA

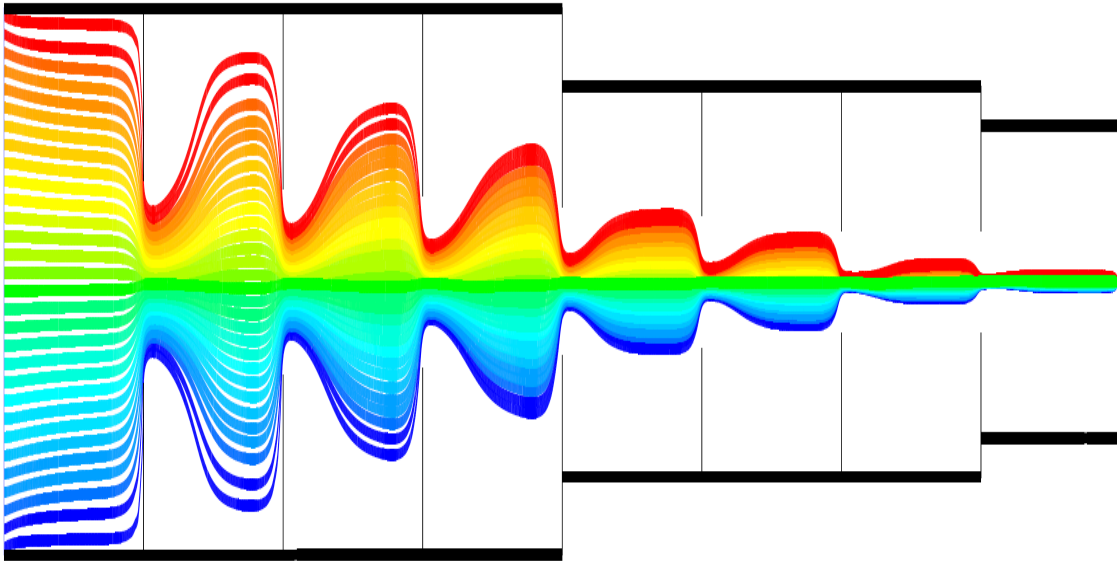


Abbildung 2: Strömungsmechanische Modellrechnungen von Partikeltrajektorien in einer Aerodynamischen Linse [Nillius2006]

Zur besseren Visualisierung der Partikeltrajektorien wurde das Bild in radialer Richtung gestreckt, sodass die Proportionen in Abbildung 2 nicht mehr realitätsgetreu sind. Es wurden Partikeltrajektorien von sphärischen Partikeln mit einem Durchmesser von $1,3\text{ }\mu\text{m}$ und unterschiedlichen Startpunkten berechnet. Bei der Berechnung wurde als Vordruck vor der Aerodynamischen Linse 163 mbar angenommen, am Ausgang der Linse wurde der Druck mit 10^{-2} mbar angenommen. Dies entspricht etwa den Verhältnissen, die im Einlasssystem des in dieser Arbeit entwickelten Aerosolmassenspektrometers vorherrschen. Entsprechend dieser Simulation werden alle Partikel fokussiert, die Transmissionseffizienz der Aerodynamischen Linse beträgt also 100 % für diese Partikelgröße. Diese Simulation dient allerdings nur der Veranschaulichung der Funktionsweise der Aerodynamischen Linse. Die Berechnung der Partikeltrajektorien erfolgte unter inkompressibelen Strömungsbedingungen. Für eine quantitative Betrachtung der Partikeltrajektorien müsste eine kompressibele Rechnung durchgeführt werden. Aufgrund der Komplexheit dieser Rechnung wurde darauf verzichtet.

Bei dem in der Linse herrschenden Druck befinden sich die Partikel in der laminaren Strömung im freien molekularen Strömungsbereich bzw. im Übergangsbereich zwischen Kontinuumsbereich und freiem molekularem Bereich. Eine analytische Berechnung der Partikeltrajektorien ist unter diesen Umständen nicht möglich, und es müssen umfangreiche Parametrisierungen vorgenommen werden, die nicht für jedes System gelten. Deshalb werden die Partikeltrajektorien mit Softwareprogrammen

berechnet.

Die Fokussiereigenschaften der Linse werden vom Druck in der Linse, von der Partikelgröße, von den Größen der Blenden und von der Geschwindigkeit der Luft in der Linse beeinflusst [Liu1995]. Charakteristische Größen um die Strömungseigenschaften der Linse mit einfachen Mitteln zu beschreiben sind die *Reynoldszahl* Re der Strömung, die *Stoppdistanz* S und die *Stokeszahl* Stk der Aerosolpartikel. Im Folgenden soll die Vorgehensweise kurz skizziert werden.

Die dimensionslose *Reynoldszahl* Re ist ein Maß für den turbulenten Charakter der Strömung. Sie stellt das Verhältnis von Trägheitskräften zu Reibungskräften auf ein Fluidelement dar und ist gegeben durch:

$$Re = \frac{\rho V D}{\eta} \quad (1)$$

wobei:

Re	:	Reynoldszahl, dimensionslos
ρ	:	Dichte der Luft in kgm^{-3}
V	:	Geschwindigkeit des Luftstroms in ms^{-1}
D	:	Blendendurchmesser in m
η	:	Viskosität der Luft in $\text{Pa}\cdot\text{s}$

Hierbei ist zu beachten, dass Dichte und Viskosität der Luft eine Funktion von Temperatur und Druck sind. Der Übergang vom laminaren zum turbulenten Strömungsbereich erfolgt bei Reynoldszahlen zwischen 2000 und 4000. Um optimale Fokussiereigenschaften zu erzielen sollte die Strömung laminar sein, denn bei einer turbulenten Strömung treten Luftwirbel auf, die eine Fokussierung entgegenwirken würden. Die Blendendurchmesser der Aerodynamischen Linse sollten unter den gegebenen Druck- und Strömungsbedingungen deshalb so gewählt werden, dass die Reynoldszahl stets kleiner 2000 ist.

Die *Stoppdistanz* S eines Partikels ist das Produkt aus Partikelgeschwindigkeit v und Partikelrelaxationszeit τ , wobei τ geschrieben werden kann als [Willeke und Baron 2005]:

$$\tau = \frac{\rho_p d_p^2 C_C}{18\eta} \quad (2)$$

wobei:

τ	:	Relaxationszeit des Partikels in s
ρ_p	:	Dichte des Aerosolpartikels in kgm^{-3}
d_p	:	Durchmesser des Aerosolpartikels in m
C_C	:	Cunningham'sche Gleitkorrektur, dimensionslos
η	:	Viskosität der Luft in $\text{Pa}\cdot\text{s}$

Anschaulich betrachtet ist die Relaxationszeit eine charakteristische Zeit, die ein

Partikel benötigt um seine Geschwindigkeit neuen Kräfteverhältnissen anzupassen. Die Stoppdistanz S ist die Strecke, die das Partikel in dieser Zeit zurücklegt. Angewendet auf die Aerodynamische Linse bedeutet dies in erster Näherung, dass die Stoppdistanz der Aerosolpartikel stets kleiner sein muss als die Blendenöffnung. Ist dies nicht der Fall, können sie den Strömungslinien der Luft weniger gut folgen und können auf die Blende impaktieren.

In Gleichung 2 kann die Cunningham'sche Gleitkorrektur parametrisiert werden mit [Willeke und Baron 2005], [Allen1985]:

$$C_c = 1 + Kn(\alpha + \beta \exp[-\gamma / Kn]) \quad (3)$$

wobei:

Kn	:	Knudsenzahl
α	:	Koeffizient, für feste Partikel 1,142
β	:	Koeffizient, für feste Partikel 0,558
γ	:	Koeffizient, für feste Partikel 0,999

Die Knudsenzahl ist das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge des Gases zum Partikelradius und ist abhängig vom herrschenden Druck.

Die *Stokeszahl* Stk beschreibt das Verhältnis der Stoppdistanz eines Aerosolpartikels einer charakteristischen Größe der Strömungsgeometrie, dies ist hier der Blendendurchmesser. Ist die Stokeszahl $Stk \ll 1$ folgen die Partikeltrajektorien den Stromlinien der Luft. Ändert sich die Richtung der Stromlinien bei Stokeszahlen $Stk \gg 1$, bewegen sich die Partikel auf Grund ihrer Trägheit geradlinig weiter und können den Stromlinien nicht mehr folgen. Die Blenden der Aerodynamischen Linse sind so zu dimensionieren, dass für die Partikel-Stokeszahl nicht $Stk \gg 1$ ist. Die Stokeszahl ist definiert als [Willeke und Baron 2005]:

$$Stk = \frac{V \tau}{D} = \frac{\rho_p d_p^2 V C_c}{9 \eta D} \quad (4)$$

wobei:

Stk	:	Stokeszahl, dimensionslos
τ	:	Relaxationszeit des Partikels in s
ρ_p	:	Dichte des Aerosolpartikels in kgm^{-3}
d_p	:	Durchmesser des Aerosolpartikels in m
V	:	Geschwindigkeit des Luftstroms in ms^{-1}
C_c	:	Cunningham'sche Gleitkorrektur, dimensionslos
η	:	Viskosität der Luft in $\text{Pa} \cdot \text{s}$
D	:	Durchmesser der Blende in m

Im Fall einer Aerodynamischen Linse bedeutet das, dass Partikel ab einer bestimmten Größe auf die Blende prallen. Kleine Partikel können den Stromlinien der Luft gut

folgen und werden daher nicht impaktiert. Auf der anderen Seite werden nur Partikel in Richtung der optischen Achse der Aerodynamischen Linse fokussiert, die zwar den Weg durch die Blendenöffnung geschafft haben, aber deren Trägheit ausreichend groß ist, dass sie nach der Blendenöffnung den Stromlinien der Luft nicht mehr optimal folgen können. Die nachfolgenden Blenden müssen kleinere Öffnungen besitzen, damit die Partikel kleinerer Größen noch weiter fokussiert werden. Bei der Aerodynamischen Linse werden daher von den großen Blenden zuerst die größeren Aerosolpartikel fokussiert, während die kleineren Blenden die kleineren Partikel fokussieren.

Mit Hilfe der Stokeszahl kann eine grobe Abschätzung über die größten Partikel, die die Aerodynamische Linse passieren können, gemacht werden. Dazu betrachtet man die erste Blende der Aerodynamischen Linse, sie besitzt einen Blendendurchmesser von 1,3 mm. Dieser Wert ist ein Designkriterium und wurde auf Grund der nachfolgenden Überlegungen ausgewählt, denn diese Blende können Partikel bis zu einer Größe von ca. 3 μm unter den im Einlasssystem des SPLAT herrschenden Druckbedingungen noch passieren.

Zur Veranschaulichung dient Abbildung 3. In dieser Abbildung sind Abschätzungen zur Partikelgröße aufgetragen, bis zu der die Partikel eine Blende bestimmter Größe noch passieren können. Dabei ist die maximale Partikelgröße in Abhängigkeit vom Durchmesser der Blende und dem vor der Aerodynamischen Linse herrschenden Druck aufgetragen.

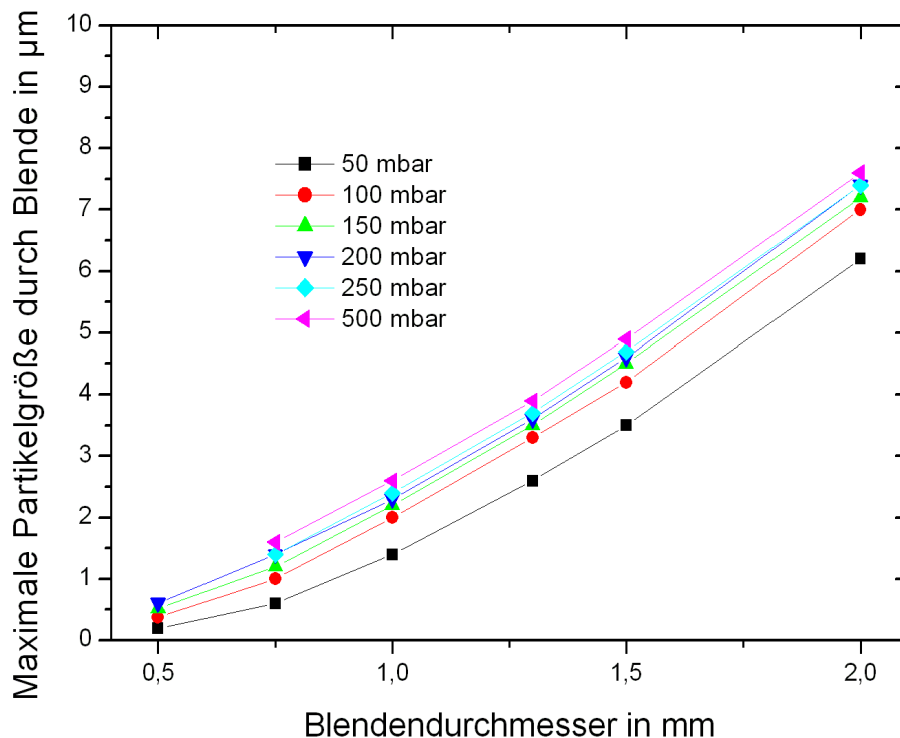


Abbildung 3: Abschätzung der maximalen Partikelgröße, die eine Blende der Aerodynamischen Linse passieren können, in Abhängigkeit vom Blendendurchmesser und dem Druck vor der Aerodynamischen Linse

Als Kriterium für ein Passieren der Blende wurde die Bedingung Stokeszahl $Stk < 1$ ausgewählt, da bei solchen Stokeszahlen die Partikel den Stromlinien der Luft folgen können. Es ist zu erkennen, dass bei zunehmenden Blendendurchmessern größere Partikel die Blende passieren können. Der Vordruck vor der Aerodynamischen Linse kann beim hier entwickelten Aerosolmassenspektrometer zwischen 50 mbar und 250 mbar eingestellt werden. Da Partikel bis zu einer Größe von ca. 3 µm analysiert werden sollen, wurde eine Blende mit einem Durchmesser von 1,3 mm für die erste Blende der Aerodynamischen Linse ausgewählt. Wählt man einen zu kleinen Durchmesser der ersten Blende, wird die Linse zur Fokussierung größerer Partikel ungeeignet. Bei einem Durchmesser von 0,5 mm der ersten Blende würden aufgrund dieser Betrachtungen keine Partikel die Linse passieren, die einen größeren Durchmesser als ca. 0,7 µm besitzen.

In Tabelle 1 sind die Stokeszahlen für eine Blende mit einem Durchmesser von 1,3 mm für verschiedene Partikelgrößen und Drücke angegeben.

2.1.1 Aerodynamische Linsen zur Partikelfokussierung

Tabelle 1: Stokeszahlen für Polystyrol-Partikel in Abhängigkeit des Vordruckes an der ersten Blende der Aerodynamischen Linse (1,3 mm)

Partikel- größe in μm	Stk bei 50 mbar in mm	Stk bei 100 mbar in mm	Stk bei 150 mbar in mm	Stk bei 200 mbar in mm	Stk bei 250 mbar in mm	Stk bei 500 mbar in mm
1	0,3	0,17	0,13	0,11	0,1	0,08
2	0,69	0,45	0,37	0,33	0,31	0,27
3	1,18	0,84	0,73	0,68	0,65	0,59
4	1,8	1,35	1,2	1,14	1,11	1,03
5	2,5	2	1,35	1,73	1,68	1,58
10	7,9	6,9	6,6	6,4	5,9	6,13
50	158	153	151	150	149	148
100	613	603	600	598	597	594

Auffällig ist die starke Variation der Stokeszahl mit der Partikelgröße, wie dies schon durch Gleichung 4 impliziert wird. Die Stokeszahlen für Partikel mit einem Durchmesser kleiner als $3 \mu\text{m}$ liegen in dem untersuchten Druckbereich unter eins, für größere Partikel steigt die Stokeszahl schnell an. Größere Partikel werden an der Blende impaktieren. Bei Verwendung einer Blende mit einem Durchmesser von $1,3 \text{ mm}$ liegt die maximale Größe der im Aerosolmassenspektrometer detektierbaren Partikel bei ca. $3 \mu\text{m}$.

Eine ausführliche Beschreibung der Partikelfokussierung und Transmissionseffizienzen von Aerodynamischen Linsen in Abhängigkeit von Stokeszahl und Reynoldszahl ist z.B. in [Zhang2002] oder [Wang2006] zu finden.

2.1.2 Größenbestimmung der Aerosolpartikel

Die Größe von Aerosolpartikeln kann bestimmt werden, indem man die Flugzeit der Partikel innerhalb einer bestimmten Strecke misst und durch Kalibrationen auf die Partikelgröße schließt. Dazu müssen die Partikel je nach Größe beim Eintritt ins Vakuum unterschiedlich stark beschleunigt werden und eine unterschiedliche Endgeschwindigkeit erreichen. In diesem Abschnitt wird erklärt, warum Partikel unterschiedlicher Größe verschiedene Endgeschwindigkeiten erreichen.

Für ein sphärisches Aerosolpartikel mit einem Durchmesser d_p gilt generell:

$$F = m \cdot a = \frac{\pi}{6} \rho_p d_p^3 a \quad (5)$$

2.1.2 Größenbestimmung der Aerosolpartikel

wobei:	F	:	Kraft in N
	m	:	Masse in kg
	a	:	Beschleunigung in ms^{-2}
	ρ_P	:	Dichte des Partikels in kgm^{-3}
	d_P	:	Durchmesser des Partikels in m

Nach dem Gesetz von Stokes wirkt auf sich bewegende Partikel in einem Fluid die Reibungskraft F_{Reibung} . Sie ist abhängig vom Partikelradius d_P , der Viskosität des Fluids η und der Partikelgeschwindigkeit V_P relativ zur Strömung

$$F = F_{\text{Reibung}} = \frac{3 \pi \eta V_P d_P}{C_C} \quad (6)$$

wobei:	F_{Reibung}	:	Reibungskraft in N
	η	:	Viskosität der Luft in $\text{Pa}\cdot\text{s}$
	V_P	:	Geschwindigkeit der Partikel relativ zur Strömung in ms^{-1}
	d_P	:	Durchmesser des Partikels in m
	C_C	:	Cunningham'sche Gleitkorrektur

Die Cunningham'sche Gleitkorrektur kann nach (3) parameterisiert werden. Ersetzt man in (3) die Knudsenzahl Kn durch ihre Definition $Kn = 2\lambda/d_P$ und berücksichtigt, dass die Knudsenzahl für die Bedingungen im Einlass $Kn \gg 1$ ist, kann C_C angenähert werden mit:

$$C_C \approx \frac{\lambda(\alpha + \beta)}{d_P} \quad (7)$$

Einsetzen von (7) in (6), Gleichsetzen von (5) und (6) und das anschließende Auflösen nach a ergibt:

$$a = \frac{2 \eta V_P}{\rho_P \lambda (\alpha + \beta)} \frac{1}{d_P} \quad (8)$$

Die Beschleunigung der Partikel a ist also proportional zu d_P^{-1} . Größere Partikel werden weniger stark beschleunigt als kleinere Partikel. Dadurch erreichen Partikel verschiedener Größe im Vakuum unterschiedliche Endgeschwindigkeiten. Dies ermöglicht eine Kalibration der Partikelgröße aus einer gemessenen Flugzeit in einer bestimmten Strecke.

2.1.3 Laserdesorption/Ionisation

Als Laserdesorption wird allgemein der Abtrag von Material von einer Oberfläche (hier Aerosolpartikel) bezeichnet, der durch einen intensiven Laserstrahl hervorgerufen wird. Bei geringer Bestrahlungsintensität werden von der Oberfläche des Materials schwach gebundene Atome/Moleküle abgetragen. Als Ablation bezeichnet man den Abtrag des Festkörpers selbst. Dieser Effekt tritt nur bei höheren Bestrahlungsintensitäten auf. Die Fragmente des Probenmaterials werden ionisiert, indem die Photonenenergie des Lasers auf das Material übertragen wird. Dieser Multiphotonenprozess ist noch nicht vollständig verstanden, eine umfassende Theorie der Laserablation/Ionisation existiert bisher nicht. Deshalb werden die Prozesse hier qualitativ beschrieben [Suess1999].

Die Aerosolpartikel absorbieren einen Teil der Photonen des Laserlichts und heizen sich dadurch auf. Die Absorption der Laserenergie im Partikel hängt von einer Vielzahl von Eigenschaften ab: z.B. von der Wellenlänge und Pulsdauer des Verdampfungslasers, optischen Eigenschaften, Temperatur oder Oberflächenbeschaffenheit des Partikels.

Die Laserenergie wird zunächst auf die Elektronen übertragen und von dort aus auf das Festkörper-Gitter. Der Festkörper wird zu Schwingungen angeregt, er heizt sich auf. Bei hohen Laserleistungsdichten kann die Wärme nicht mehr von der Oberfläche durch Wärmeleitung abgeführt werden, das Probenmaterial beginnt zu verdampfen. Dabei bildet sich eine Wolke aus verdampftem Material über der Partikeloberfläche.

Die Abhängigkeit des Verdampfungsprozesses von der Partikelgröße ist in Abbildung 4 dargestellt [Schoolcraft2000]. Die Abbildung beruht auf Berechnungen zur Verdampfung von Aerosolpartikeln der Größe 50 nm (A) und 110 nm (B).

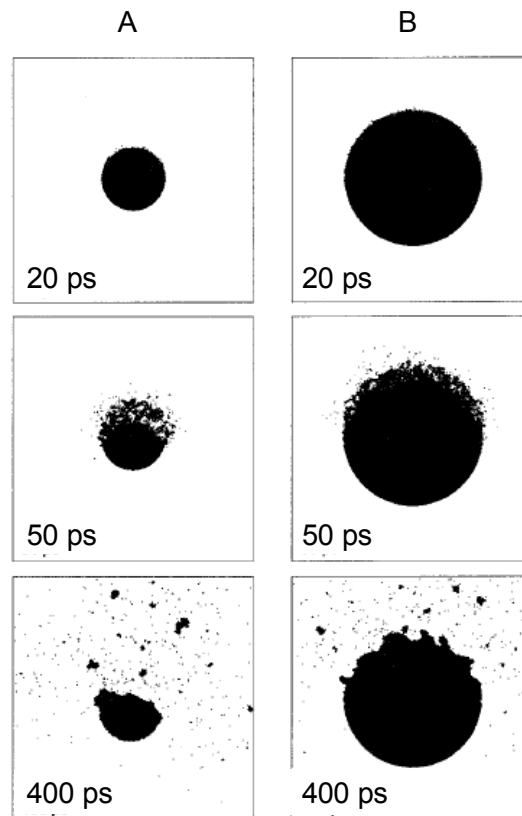


Abbildung 4: Simulation der zeitabhängigen Verdampfung von Aerosolpartikeln der Größe 50 nm (A) und 110 nm (B) [Schoolcraft2000]

Bei der zeitabhängigen Berechnung des Verdampfungsprozesses durch ein Molekulardynamisches Modell wurde ein Laserpuls mit einer Pulsdauer von 15 ps und einer Eindringtiefe in das Partikel von 25 nm angenommen. Der Laserpuls trifft in das Partikel in der Abbildung von oben. Das Abtragen von Probenmaterial erfolgt auf der Einschusseite des Lasers. Während das kleinere Partikel fast vollständig verdampft wird, gelingt es dem Laserpuls beim größeren Partikel nur Bruchteile des Probenmaterials abzutragen. Durch weitere Berechnungen konnte von den Autoren gezeigt werden, dass der Anteil des abgetragenen Materials von der Partikelgröße und der Laserleistungsdichte abhängt.

Bei extrem kurzen Laserpulsen kann es zu einer sogenannten „Coulombexplosion“ kommen. Dabei verlassen hochenergetische Elektronen den Festkörper bevor sie ihre Energie an das Gitter weitergeben konnten und die verbleibenden positiven Ionen werden durch abstoßende Coulombkräfte aus der Oberfläche des Materials gerissen.

Die sog. Ablationsschwelle gibt an, ab welcher Leistungs- oder Energiedichte der Ablationsprozess beginnt. Bei hohen Laserleistungsdichten ($>10^8 \text{ W/cm}^2$) wird der verdampfte Anteil des Partikels vom Laserpuls selbst angeregt und ionisiert. Die Anregung erfolgt durch Photoionisation und thermische Ionisation. Für kurze Zeit

entsteht ein Plasma. Unter der Annahme eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichts lässt sich durch die Saha-Eggert-Gleichung der Grad der Ionisierung berechnen [Drawin1963]. Dieser Ionisierungsgrad ist eine Funktion von Temperatur, Dichte und Ionisierungsenergien der Atome:

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{2 Q(T)}{Q_0(T) n_e} \left[\frac{2 \pi m_e k T}{h^3} \right]^{3/2} \exp - \left(\frac{E_{ip} - \Delta E}{k T} \right) \quad (9)$$

wobei:	n_i	:	Dichte der Ionen in cm^{-3}
	n_0	:	Dichte der Neutralteilchen in cm^{-3}
	n_e	:	Dichte der Elektronen in cm^{-3}
	$Q(T)$	:	Zustandssummen der Ionen
	$Q_0(T)$	:	Zustandssummen der Neutralteilchen
	m_e	:	Elektronenmasse in kg
	k	:	Boltzmann-Konstante in JK^{-1}
	T	:	Temperatur in K
	h	:	Planck'sches Wirkungsquantum in Js
	E_{ip}	:	Ionisierungsenergie der Atome in J
	ΔE	:	Coulomb-Depression in J

Die Ionisierungsenergie wird durch die Coulomb-Depression herabgesetzt: da freie Ladungsträger ein elektrisches Mikrofeld bilden, ist die Energie zum Freisetzen eines Elektrons vom Atom im Plasma kleiner als im feldfreien Raum.

Das Ergebnis einer Modellrechnung, die die Anzahl der freigesetzten Ionen in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser und der Laserleistungsdichte bei einer Laserwellenlänge von 266 nm beschreibt, ist in Abbildung 5 dargestellt [Wieser1991]. Für die Berechnung wurde ein Rußpartikel angenommen, das mit Rb^+ -Ionen dotiert wurde (Dotierung 1 ppm, $n_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

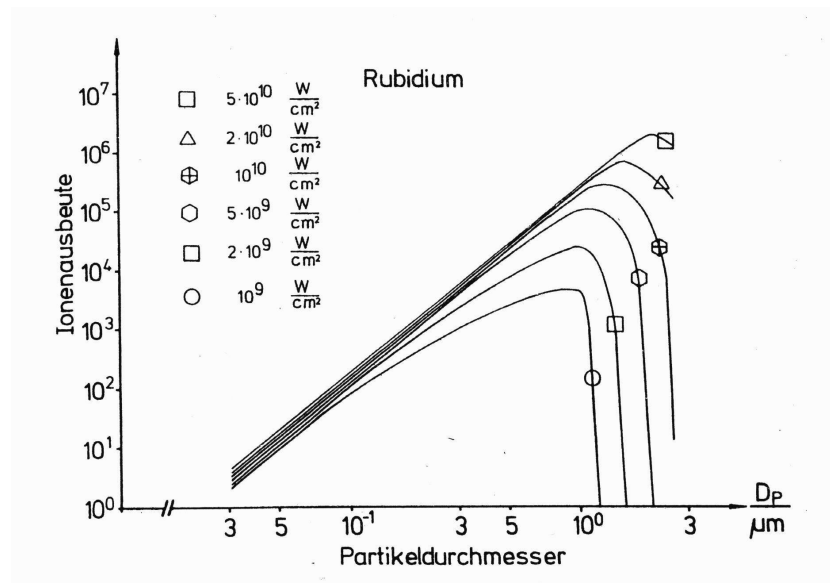


Abbildung 5: Anzahl der freigesetzten Ionen eines mit Rb^+ -dotierten Rußpartikels in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser und Leistungsdichte [Wieser1991]

Bis zu einem Durchmesser von ca. $1 \mu\text{m}$ zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Ionenausbeute. Bei größeren Partikeln reicht selbst eine Intensität von 10^9 Wcm^{-2} nicht mehr aus, um das Partikel vollständig zu verdampfen und zu ionisieren.

Bei hohen Laserleistungen wird das Plasma so dicht, dass der Laserstrahl vom Plasma fast vollständig absorbiert wird. Dadurch wird zwar das Plasma weiter erhitzt, aber die Oberfläche des Partikels vor weiterer Erwärmung geschützt und die Ablationsrate fällt ab. Zur Desorption und Ionisation werden oftmals UV-Laser benutzt, denn UV-Strahlung kann vom Partikel besser absorbiert werden und es sind weniger Photonen zur Ionisation notwendig.

Experimentelle Untersuchungen zur Ionenformation von Aerosolpartikeln beim Beschuss mit gepulsten Laserstrahlen wurden zu Beginn der 90er Jahre durchgeführt [Thomson1993]. Die Autoren benutzen zur Verdampfung und Ionisation der Partikel Excimerlaser mit unterschiedlichen Wellenlängen und variierten dabei die Laserleistungsdichten. Ein Ergebnis ihrer Arbeit ist in Abbildung 6 ersichtlich. Zur Verdampfung und Ionisation der Partikel wurde ein Excimerlaser mit der Wellenlänge 308 nm verwendet und dessen Intensität variiert. Es wurden verschiedene Substanzen verdampft und ionisiert und die minimale Schwelle der Laserintensität angegeben, bei der Ionen detektiert werden konnten.

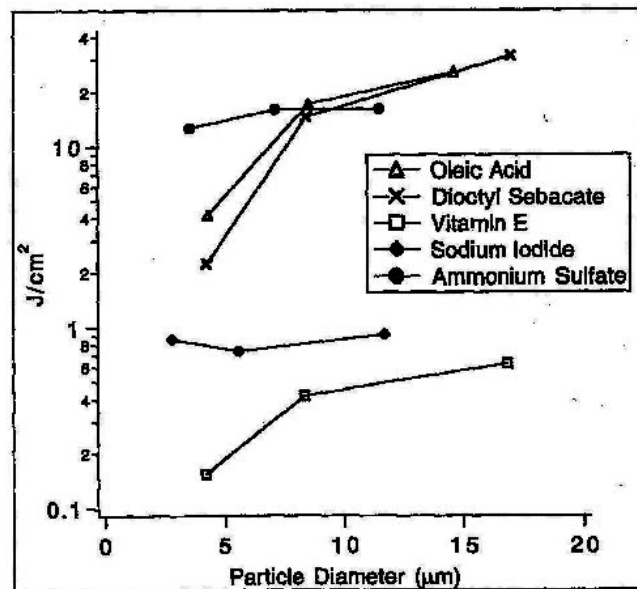


Abbildung 6: Ionisationsschwellen von verschiedenen Substanzen in Abhängigkeit von der Partikelgröße, Laserwellenlänge 308 nm [Thomson1993]

Die Ionisationsschwellen der organischen Substanzen zeigen eine Abhängigkeit von Partikelgröße, die anorganischen im Ionengitter vorliegenden Substanzen zeigen dieses Verhalten nicht. Die Autoren gaben für eine Vielzahl weiterer Substanzen und Partikelgrößen die Schwellen der Laserintensität an, bei der sich Ionen bilden. Bei der Variation der Laserwellenlänge wurde eine Abnahme der Ionisationsschwellen mit abnehmender Laserwellenlänge beobachtet.

Für eine effiziente Ionisation empfiehlt es sich daher, möglichst kurzwellige Lasersysteme zu verwenden. Deshalb wird beim im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Aerosolmassenspektrometer ein UV-Laser der Wellenlänge $\lambda = 193 \text{ nm}$ benutzt. Diese Wellenlänge ist möglichst kurzwellig gewählt, bereitet aber noch keine Probleme bei der Ionisation der Luft durch den Laser. Werden Laser mit noch kürzerer Wellenlänge zur Ionisation benutzt, ionisiert der Laserpuls auf dem Weg in das Massenspektrometer Luftmoleküle und verliert dadurch an Intensität. Deshalb müsste der gesamte Weg des Laserstrahls evakuiert werden, was mit einem höheren technischen Aufwand verbunden wäre.

Vorteile und Probleme der Laserdesorption/Ionisation

In diesem Absatz werden die Vorteile und die Probleme die sich aus der Methode der Laserdesorption/Ionisation ergeben zusammengefasst:

- ✓ Methode ist extrem empfindlich, da durch den Laserbeschuss die Ionenausbeute sehr hoch ist. Dies ist die Hauptvoraussetzung für eine Einzelpartikelanalyse.
- ✓ Methode erlaubt eine Verdampfung und Ionisation fast aller Bestandteile der Aerosolpartikel und ermöglicht deshalb eine komplette chemische Analyse.
- ✓ Erzeugung der Ionen erfolgt sehr schnell und eignet sich deshalb für eine Kombination mit einem Flugzeitmassenspektrometer.

- ✗ Es ergeben sich unterschiedliche Ionisationseffizienzen für verschiedene Substanzen. Deshalb ist die Methode nicht quantitativ und es kommt zu Fehlinterpretationen der Zusammensetzung der Partikel.
- ✗ Matrixeffekte machen quantitative Analyse unmöglich. In einer Laserablationswolke werden Moleküle/Atome mit niedrigerem Ionisationspotential erheblich besser ionisiert als Moleküle mit einem höherem Ionisationspotential. Dadurch werden in Massenspektren Moleküle/Atome mit niedrigerem Ionisationspotential überproportional vertreten sein.
- ✗ Beschuss mit einem Laserpuls führt zu einer breiten Anfangsenergieverteilung der Ionen, wodurch eine sehr hohe Massenauflösung unmöglich wird.

2.1.4 Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie

Unter der Flugzeitmassenspektrometrie versteht man ein Verfahren, dass die unterschiedliche Flugzeit von Ionen benutzt, um deren Masse-zu-Ladungsverhältnis bestimmen zu können. Dabei werden die durch die Laserablation/Ionisation entstandenen Ionen durch ein elektrisches Feld beschleunigt. In einer feldfreien Driftstrecke separieren Ionen mit einem unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnis.

Die Kombination aus Laserdesorption/Ionisation und Flugzeitmassenspektrometrie eignet sich besonders gut, da der Laserpuls in der Flugzeitmassenspektrometrie als definierter Startpunkt für das Entstehen der Ionen und damit als Nullpunkt für die Ionenflugzeitmessung benutzt werden kann.

Ein Ion der Masse m und einer Ladung $z \cdot e$ wird in einem elektrischen Feld beschleunigt. Die kinetische Energie, die es erhält ist dabei gleich der durchlaufenen Potentialdifferenz und es gilt:

$$\frac{1}{2}mv^2 = zeU \quad (10)$$

wobei:	m	:	Masse der Ionen in kg
	v	:	Geschwindigkeit der Ionen in ms^{-1}
	z	:	Anzahl der Ladungsträger
	e	:	Elementarladung in C
	U	:	durchlaufene Potentialdifferenz

Im einfachen Fall eines linearen Flugzeitmassenspektrometers ergibt sich daraus eine quadratische Abhängigkeit des Masse-zu-Ladungsverhältnisses von der Flugzeit der Ionen t und eine invers-quadratische Abhängigkeit zur Flugstrecke d der Ionen:

$$\frac{m}{z} = 2eU \frac{t^2}{d^2} = 2eU \frac{t^2}{d^2} \quad (11)$$

Flugzeitmassenspektrometer haben den Vorteil, dass sie prinzipiell alle entstandenen Ionen nachweisen können. Lineare Flugzeitmassenspektrometer sind allerdings für ihre relativ schlechte Massenauflösung bekannt. Als Massenauflösung R ist das Verhältnis zwischen Ionenmasse m und Massendifferenz Δm definiert. Die Massenauflösung ist ein Gütemaß für die Trennschärfe eines Massenspektrometers:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (12)$$

Die Massendifferenz Δm ist die Breite der Massenlinie in halber Höhe des Maximums (Halbwertsbreite). Je geringer die Linienbreite Δm , desto größer wird die Massenauflösung und desto besser lassen sich benachbarte Massenlinien unterscheiden. Erfahrungsgemäß ist die Massenauflösung bei der Ionisation eines Gases deutlich höher als bei der Ionisation von Aerosolpartikeln. Dies liegt daran, dass die Aerosolpartikel eine höhere Anfangsenergie als die Gasmoleküle haben. Mit dem SPLAT lassen sich im Kationenmassenspektrum Massenauflösungen ca. 350 bei $m/z = 100$ erreichen. Dies reicht völlig aus, um benachbarte Massenlinien voneinander trennen zu können. Bei anderen Laserablationsmassenspektrometern werden Massenauflösungen von bis zu 1000 bei $m/z = 100$ erreicht [Erdmann2005].

Die Massenauflösung eines Laserablationsaerosolmassenspektrometers wird durch folgende Faktoren beeinflusst:

- die Größe des Ionisationsvolumens
- die Dauer des Laserpulses
- die Variation der Anfangsenergieverteilung der Ionen (die wiederum von Laserenergie, Pulsdauer des Lasers und den Partikeleigenschaften abhängt)

und kann durch verschiedene Maßnahmen verbessert werden. Zum einen kann das

Extraktionsfeld erst kurzzeitig nach dem Laserpuls eingeschaltet werden („verzögerte Extraktion“). Zum anderen kann ein Reflektron in das Massenspektrometer integriert werden, das als Ionenspiegel wirkt. Weiterhin kann eine zweistufige Beschleunigung der Ionen erfolgen, die in einer Wiley-McLaren-Anordnung aufgebaut ist [WileyMcLaren1955].

Bei der kontinuierlichen Extraktion werden die Ionen sofort nach ihrer Entstehung durch ein angelegtes Beschleunigungsfeld aus der Ionisationsregion beschleunigt. Ionen mit dem gleichen Masse-zu-Ladungsverhältnis aber mit unterschiedlicher Anfangsenergie erreichen unterschiedliche Endgeschwindigkeiten und kommen daher zu verschiedenen Zeiten am Detektor an. Daraus resultiert eine Verbreiterung des Signals. Bei der „verzögerten Extraktion“ wird die Beschleunigungsspannung kurzzeitig nach dem Laserpuls eingeschaltet. Dadurch haben die Ionen in der feldfreien Region Zeit, sich anhand ihrer unterschiedlichen Anfangsgeschwindigkeiten zu separieren. Bei gleichem Masse-zu-Ladungsverhältnis bewegen sich diejenigen Ionen schneller in Richtung des Detektors, die eine höhere Anfangsenergie besitzen. Wird jetzt der Extraktionspuls angelegt, wird mehr Energie auf die Ionen übertragen, die eine geringere Anfangsenergie besaßen. Dadurch kann die Variation in der Anfangsenergieverteilung der Ionen teilweise ausgeglichen werden. Beim in dieser Arbeit entwickelten Massenspektrometer wurde diese Art zur Optimierung der Massenauflösung nicht verfolgt.

Die Methode zur Verbesserung der Massenauflösung mit Hilfe eines Reflektrons wird beim SPLAT angewendet und daher etwas genauer betrachtet.

Ein Reflektron besteht aus einer Reihe von parallelen Gittern oder Ringelektroden, die auf unterschiedlichem Potential liegen. Dadurch wird ein elektrisches Feld erzeugt, das die Ionen abbremst und wieder aus dem Reflektron in das Flugrohr des Massenspektrometers zurücklenkt. Bei geeigneter Wahl der Potentiale ist ein Reflektron in der Lage, die Flugzeitunterschiede der Ionen aufgrund ihrer Anfangsenergieverteilung zu korrigieren. Eine schematische Darstellung eines Reflektron-Flugzeitmassenspektrometers ist in Abbildung 7 dargestellt. In der Abbildung ist die Ionenquelle, der Detektor, das Flugrohr, das Reflektron und die Flugstrecken zweier Ionen dargestellt.

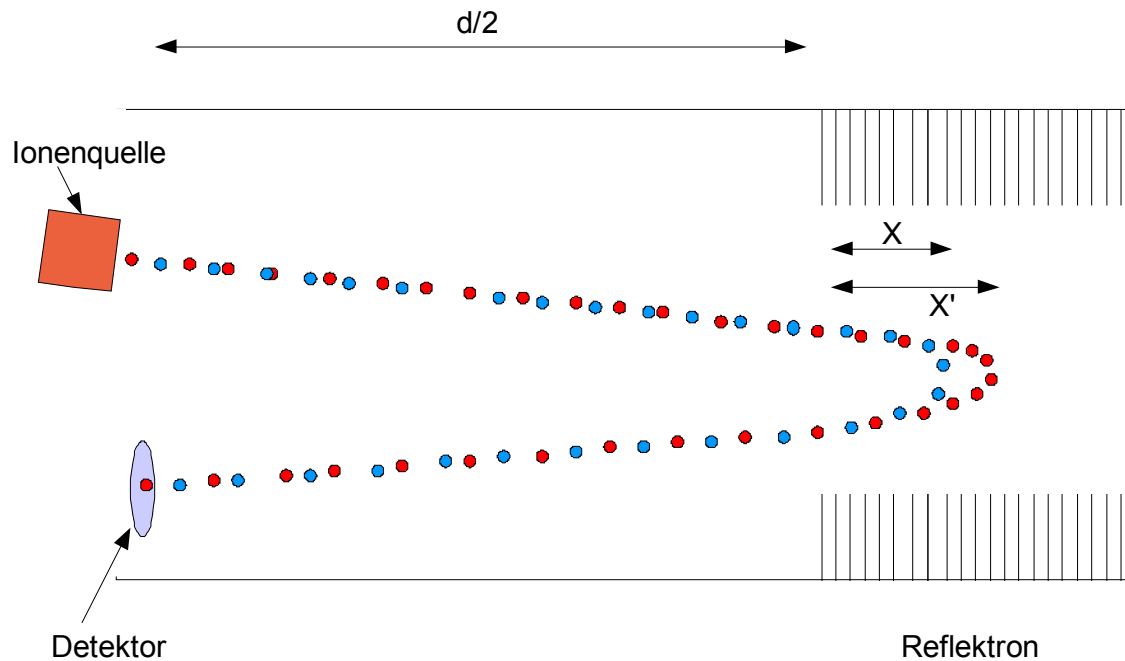


Abbildung 7: Schematische Beschreibung eines Reflektron-Flugzeitmassenspektrometers

Beide in der Abbildung eingezeichneten Ionen besitzen das gleiche Masse-zu-Ladungsverhältnis und entstehen zum gleichen Zeitpunkt, aber das Ion A (blau) besitzt eine geringere Anfangsenergie als Ion B (rot). Nach ihrer Beschleunigung im elektrischen Feld durchfliegen beide Ionen die feldfreie Strecke $d/2$ zwischen der Ionenquelle und dem Reflektor unbeschleunigt. Ion B kann aufgrund seiner höheren kinetischen Energie (Anfangsenergie + Energie aus Beschleunigung) weiter in das Reflektor eindringen und wird dadurch länger im Reflektor verweilen als Ion A. Idealerweise gleicht diese längere Verweildauer die kürzere Flugzeit des Ions B durch die Flugrohre genau aus und beide Ionen treffen simultan auf den Detektor. Dadurch wird die Massenauflösung R erhöht.

Im folgenden wird auf die Flugzeit der Ionen bis zu ihrer Ankunft am Detektor näher eingegangen. Ein Ion das in das Reflektor mit einer kinetischen Energie T eintritt:

$$T = \frac{1}{2} m v^2 \quad (13)$$

wobei:

T	:	kinetische Energie in $\text{kgm}^2\text{s}^{-2}$
m	:	Masse des Ions in kg
v	:	Geschwindigkeit des Ions in ms^{-1}

wird eine Strecke X in das Reflektor eindringen:

$$X = \frac{T}{q \cdot E} \quad (14)$$

2.1.4 Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie

wobei:	X	:	Strecke in m
	T	:	kinetische Energie in $\text{kgm}^2\text{s}^{-2}$
	q	:	Elementarladung in C
	E	:	elektrische Feldstärke im Reflektron in NC^{-1}

Am Punkt X wird die Geschwindigkeit des Ions auf Null reduziert, sodass das Ion im Reflektron die mittlere Geschwindigkeit $v/2$ besitzt. Die Zeit t_0 , die das Ion benötigt, um die Strecke X zu durchlaufen ergibt sich damit zu:

$$t_0 = \frac{X}{v/2} \quad (15)$$

Damit ist die Zeit t_{Ref} , die ein Ion im Reflektron verbringt:

$$t_{Ref} = 2 t_0 = \frac{4 X}{v} \quad (16)$$

Betrachtet werden nun zwei Ionen unterschiedlicher kinetischer Energie, z.B. die beiden Ionen aus Abbildung 7. Ion A hat die kinetische Energie T_A , Ion B die kinetische Energie T_B . Wird nun das Verhältnis der beiden kinetischen Energien als a^2 definiert:

$$a^2 = \frac{T_B}{T_A} \quad (17)$$

Damit ergibt sich für die Geschwindigkeit der Ionen A und B:

$$v_A = \sqrt{2 \frac{T_A}{m}} \quad (18)$$

$$v_B = \sqrt{2 \frac{T_B}{m}} = \sqrt{2 T_A \frac{a^2}{m}} = a \cdot v_A \quad (19)$$

Es ergibt sich eine Flugzeit im feldfreien Raum von der Ionenquelle zum Reflektron und vom Reflektron zum Detektor von:

$$t_A = \frac{d}{v_A} \quad (20)$$

und

$$t_B = \frac{d}{v_B} = \frac{d}{a v_A} \quad (21)$$

Dringt jetzt Ion A die Strecke X_A in das Reflektron ein und das Ion B die Strecke X_B , ergibt sich für die Flugzeiten $t_{A,B}$ der Ionen innerhalb des Reflektrons:

$$t_{A, Ref} = 4 \frac{X_A}{v_A} \quad (22)$$

und

$$t_{B, Ref} = 4 \frac{X_B}{v_B} = 4a \frac{X_A}{v_A} \quad (23)$$

Damit ergibt sich als Gesamtflugzeit für die Ionen von der Ionenquelle zum Detektor des Ions A von:

$$t_{total, A} = t_A + t_{A, Ref} \quad (24)$$

und von Ion B:

$$t_{total, B} = t_B + t_{B, Ref} = \frac{t_A}{a} + a t_{A, Ref} \quad (25)$$

Betrachtet man jetzt den in Abbildung 7 vorliegenden Fall, dass Ion B eine höhere Anfangsenergie besitzt, wird das Verhältnis $a > 1$. Dann hat das Ion eine geringere Flugzeit außerhalb des Reflektrons und eine längere Flugzeit innerhalb des Reflektrons. Um die Flugzeitdifferenzen effizient zu korrigieren, ist eine passende Kombination der Potentialdifferenzen im Reflektron und damit der Flugstrecke innerhalb des Reflektrons, und der Flugstrecke im feldfreien Raum nötig.

2.2 Heutiger Stand der Laserablationsmassenspektrometrie

In diesem Abschnitt wird die Entwicklung der Laserablationsmassenspektrometrie von den frühen Anfängen bis zur heutigen Zeit beschrieben. Anschauliche Zusammenfassungen über die geschichtliche Entwicklung der Aerosolmassenspektrometrie sind in [Suess1999], [Noble2000], [Sullivan2005] und [Nash2006] zu finden.

Das erste Patent zur Einzelpartikelmassenspektrometrie wurde von A. Davis 1973 angemeldet [Davis1973]. Ein Instrument wurde entwickelt, um luftgetragene Partikel zu analysieren. Es wurde aber ebenfalls eingesetzt, um gasförmige organische Komponenten in Luftproben zu untersuchen. Die Partikel gelangten schon in diesem Instrument direkt aus der Umgebungsluft durch eine Kapillare in die Ionisationsregion, wo sie auf eine erhitzte Oberfläche (600 – 2000°C) auftrafen. Dort verdampften die Partikel teilweise und wurden durch einen Elektronenstoß bei 8 eV ionisiert. Die entstandenen Kationen wurden mit einem Sektorfeldmassenspektrometer nachgewiesen. Dieses Instrument war allerdings nicht in der Lage die Größe der Aerosolpartikel zu bestimmen.

Wenig später wurde die erste Kombination von thermischer Verdampfung und Ionisation mit einem Quadrupolmassenspektrometer entwickelt [Lassiter1974].

Myers und seine Mitarbeiter entwickelten die Oberflächenionisation von Aerosolpartikeln weiter [Myers1975], kurz darauf wurden von den Autoren erste Feldinstrumente eingesetzt. Für Partikel mit einem Durchmesser von weniger als einem Mikrometer wurde eine Abhängigkeit des Ionensignals von der Partikelgröße

beobachtet.

In der Mitte der 70er Jahre wurde ein weiteres Aerosolmassenspektrometer entwickelt, das konstruiert wurde, um radioaktiv kontaminierte Aerosolpartikel einer Kernforschungsanlage nachzuweisen. Dieses mit einem Sektorfeldmassenspektrometer ausgestattete Instrument konnte in einem PKW transportiert und betrieben werden [Stoffels1981]. Die Autoren wiesen als erste auf das bis heute nicht eindeutig gelöste Problem des Abprallens der Aerosolpartikel von der Oberfläche des Filamentes aus Rhenium hin [Stoffels1981b].

In den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts wurden die Oberflächenionisations-aerosolmassenspektrometer weiterentwickelt sowie erste Ansätze zur Aerosol-lasermassenspektrometrie entwickelt. Die Lasermikrosondenmassenspektrometrie (LMMS) erlaubte die erste massenspektrometrische off-line Analyse von einzelnen Aerosolpartikeln [Wieser1981].

Eine erste Kombination aus optischer Detektion und anschließender Laserdesorption/Ionisation wurde von [Sinha1984] erfolgreich umgesetzt: das PAMS (Particle Analysis by Mass Spectrometry) setzte zur Partikeldetektion zwei Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm ein. Aus der Messung der Flugzeit der Partikel zwischen den beiden Laserstrahlen wurde der aerodynamische Partikeldurchmesser bestimmt. Nach einer einstellbaren Auslöseverzögerung wurde ein gepulster Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm ausgelöst, der die Partikel verdampft und ionisiert. Mittels der konstanten Auslöseverzögerung konnte eine bestimmte Partikelgröße analysiert werden. Eine Änderung der Auslöseverzögerung ermöglichte die Untersuchung anderer Partikelgrößen. Die entstandenen Ionen wurden in einem Quadrupolmassenspektrometer nachgewiesen.

Eine Kombination aus Lasermikrosondenmassenspektrometrie mit einem Flugzeit-massenspektrometer und einem direkten Einlasssystem für Aerosolpartikel wurde 1988 vorgeschlagen [Marijnissen1988]. Für die Partikeldetektion sollte ein kontinuierlicher Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm benutzt werden, die Desorption/Ionisation sollte mit einem Excimerlaser mit einer Wellenlänge von 308 nm erfolgen. Die Partikelgröße konnte zum einen anhand der Partikelflugzeit zwischen zwei kontinuierlichen Laserstrahlen ermittelt werden, und zum anderen aus der Signalhöhe des Streulichtsignals der Aerosolpartikel. Als Ionendetektor wurde erstmals ein Mikrokanalplatten-Detektor (MCP, engl. „Micro Channel Plate“) vorgeschlagen. Mit einem späteren Aufbau nach diesem vorgeschlagenen Prinzip konnten Partikel in einem Größenbereich zwischen 0,4 µm und 10 µm detektiert werden [Weiss1997].

Anfang der 90er Jahre wurden die von [Marijnissen1988] gemachten Vorschläge erstmals in die Realität umgesetzt. Das erste on-line Massenspektrum eines einzelnen Aerosolpartikels wurde 1991 veröffentlicht [McKeown1991]. Dieses erste Massen-

spektrum ist in Abbildung 8 gezeigt.

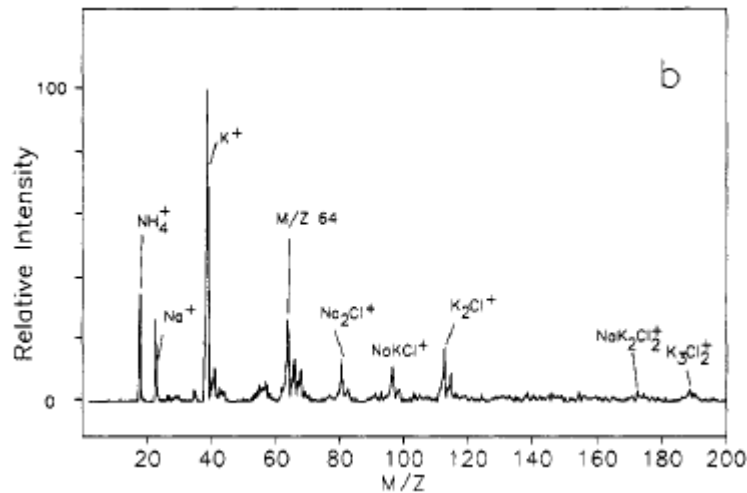


Abbildung 8: Erstes aufgenommenes on-line Massenspektrum eines 9 µm großen Partikels, das aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl und NaCl bestand

Dieses Instrument arbeitete mit einem linearen Flugzeitmassenspektrometer und konnte ein Partikelmassenspektrum bei einer Polarität aufnehmen.

Wenig später wurde von Wexler und Johnston die „rapid single particle mass spectrometry“ (RSMS) entwickelt [Carson1995]. Bei diesem Instrument wurde ein Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer implementiert, was die Massenauflösung gegenüber linearen Flugzeitmassenspektrometern deutlich verbesserte. Weiterhin arbeitete dieses Instrument mit einer verzögerten Extraktion der Ionen aus der Ionisationsregion. Dies führte ebenfalls zu einer Verbesserung der Massenauflösung. Die Effizienz der mit dem Gerät analysierten Partikel lag bei ca. 10^{-6} für Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm. Mit diesem Instrument konnten allerdings wesentlich kleinere Partikel analysiert werden, als dies bei Instrumenten die mit Streulichtdetektion arbeiteten der Fall war. Dazu wurde der Excimerlaser mit einer hohen Repetitionsrate getriggert, die es ermöglichte auch Partikel zu analysieren, die durch die Streulichtmessungen nicht detektiert werden konnten. Mit diesem Instrument wurden erste Speziationsmessungen von Schwefel in Aerosolpartikeln durchgeführt [Neubauer1996].

Folgend dem von [Marijnissen1988] publizierten Vorschlag für die Konstruktion von Einzelpartikellasermassenspektrometern wurden in den 90er Jahren eine Reihe von Systemen entwickelt, die mit kontinuierlichen Lasern für die Partikeldetektion und einem gepulsten Laser für die Desorption und Ionisation der Aerosolpartikel arbeiteten. Dabei wurden entweder lineare Flugzeitmassenspektrometer [Hinz1996] oder Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer verwendet [Murphy1995] und [Prather1994].

Während frühere Laserablationsmassenspektrometer nur in der Lage waren, ein Partikelmassenspektrum einer Polarität aufzunehmen, konnte das LAMPAS [Hinz1996] als erstes Laserablationsmassenspektrometer gleichzeitig ein Kationen- und Anionenmassenspektrum eines einzelnen Partikels aufnehmen, was eine vollständigere chemische Analyse ermöglichte.

Andere Forschergruppen kombinierten die Laserablation und -Ionisation mit einem Ionenfallenmassenspektrometer [Dale1994]. Dabei wurden die Aerosolpartikel genau zu dem Zeitpunkt mit einem Excimerlaser verdampft und ionisiert, in dem sie sich in der Ionenfalle befanden. Mit diesem Instrument konnten erste Tandem-Massenspektren von Partikeln aufgenommen werden [Yang1995].

Das erste Lasermassenspektrometer, das die Verdampfung und die anschließende Ionisation der Partikel mit zwei getrennten Lasern durchführte, wurde Ende der 90er Jahre entwickelt [Morrical1998] und [Zelenyuk1999]. Um die Partikel zu verdampfen wurde ein CO₂-Laser mit einer Wellenlänge von 10,6 µm verwendet, ein Excimerlaser ionisiert die Partikel anschließend. Werden die Prozesse der Verdampfung und Ionisation getrennt und ein CO₂-Laser mit einer geringen Intensität verwendet, fragmentieren die Partikel weniger stark. Dadurch lassen sich größere Moleküle analysieren, als dies mit einer einstufigen Verdampfung/Ionisation möglich ist. Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Echtzeit-Analyse von biologischen Aerosolpartikeln. Hauptvorteil dieser Methode ist die Möglichkeit einer quasi-quantitativen Analyse der Aerosolpartikel.

Zu Beginn dieses Jahrhunderts wurden Laserablationsmassenspektrometer erstmalig in Flugzeugen eingesetzt, um Aerosolpartikel in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre zu analysieren [Thomson2000] und [Murphy2000]. Durch Verbesserungen der Detektionsoptik gelang es, Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 100 nm optisch zu detektieren und damit ihre Nachweiseffizienz erheblich zu steigern [Su2004]. Möglich wird dies durch die Benutzung von elliptischen Spiegeln, die das Streulicht der Aerosolpartikel über einen großen Raumwinkel auf den Detektor fokussieren. Für ein weiteres Laserablationsmassenspektrometer wurde als untere Nachweisgrenze der Partikeldetektion ebenfalls etwa 100 nm angegeben [Zelenyuk2005]. Die Verwendung von Aerodynamischen Linsen zur Partikelfokussierung brachte Vorteile gegenüber Kapillaren und anderen einfachen Einlasssystemen, was zu höheren Detektionseffizienzen führte. Am prinzipiellen Aufbau der Instrumente änderte sich wenig.

Neuerdings werden Laserablationsmassenspektrometer zunehmend zur Analyse biologischer Aerosolpartikel mit besonderem Fokus auf biologische Kampfstoffe und Krankheitserreger entwickelt [Tobias2005], [vanWuijkhuijse2005] und [Stowers2006]. Dabei werden die biologischen Partikel anhand ihres Fluoreszenzlichtes identifiziert und

anschließend chemisch analysiert.

Eine ausführliche Zusammenfassung über das Design und technische Details speziell von diversen Laserablationseinzelpartikelmassenspektrometern kann in [Murphy2006] gefunden werden.

Ausblick

Die bisherige Entwicklung der Laserablationsmassenspektrometer hat gezeigt, dass sich das Design ausgehend von den Vorschlägen von [Marijnissen1988] fundamental wenig geändert hat. Die Instrumente wurden weiterentwickelt, indem die Leistungsfähigkeiten gesteigert werden konnten. Dabei wurden insbesondere die Nachweiseffizienz und die Massenauflösung der Instrumente gesteigert. Die entwickelten 2-Laser-Systeme bringen Vorteile in der Dateninterpretation, erfordern allerdings größeren experimentellen Aufwand. Wahrscheinlich werden 1-Laser-Systeme und 2-Laser-Systeme noch einige Zeit parallel weiterentwickelt werden, und sich später 2-Laser-Systeme durchsetzen. Dies setzt aber die Entwicklung kleiner CO₂-Laser voraus, um die Portabilität der Instrumente zu gewährleisten.

Darüberhinaus wird es vor allem darum gehen, die Effizienzen der Instrumente noch weiter zu steigern. Die Instrumente werden zunehmend kompakter, robuster und benutzerfreundlicher werden. Dies ermöglicht eine einfachere Benutzung der Instrumente in Feldeinsätzen.

Ein extrem miniaturisiertes Laserablationsmassenspektrometer wurde für eine Mission der ESA zum Planeten Merkur entwickelt [Rohner2004]. Das Massenspektrometer selbst ist dabei nicht größer als eine Zigarettenschachtel.

Es ist zu erwähnen, dass von Forschern in jüngster Zeit nicht mehr die Instrumentenentwicklung in Fokus des Interesses steht, sondern die Anwendung der Instrumente auf konkrete wissenschaftliche Fragestellungen.

„To avoid stagnation we should endeavor to find novel uses for our techniques , to investigate new questions in the same manner, or look at old questions in new places“
(Zitat: D. Cziczo, Workshop on European On-line Particle Mass Spectrometry Workshop, Ispira, Italien).

In diesem Abschnitt wurde besonderer Augenmerk auf Laserablationsmassenspektrometer gelegt und weitere Methoden der Aerosolmassenspektrometrie vernachlässigt. Parallel zu den Laserinstrumenten wurden Aerosolmassenspektrometer entwickelt, die mit anderen Methoden der Partikelverdampfung und -Ionisation arbeiten. Zwei Arten von Aerosolmassenspektrometern sind momentan kommerziell erhältlich: Laserablationsmassenspektrometer und Aerosolmassenspektrometer die auf thermischer Verdampfung und Elektronenstoßionisation basieren. Eine Kombination dieser beiden

Typen von Aerosolmassenspektrometern ermöglicht weitaus mehr Informationen über atmosphärische Aerosolpartikel zu erhalten, als dies die Verwendung eines einzigen Aerosolmassenspektrometers erlauben würde.

In jüngster Zeit wird der biologische Anteil atmosphärischer Aerosolpartikel zunehmend von Forschern untersucht. Die Laserablation ist für die genauere Analyse von biologischen Partikeln allerdings nur bedingt geeignet. Biologische Partikel fragmentieren bedingt durch die hohen Laserleistungen stark, sodass eine Identifikation des Ausgangsmoleküls auf Grund der Fragmente im Massenspektrum schwierig wird.

Die Ursprungsversion des SPLAT wurde erstmalig auf einer Forschungskampagne auf der Insel Kreta eingesetzt [Schneider2003]. Dort konnten vor allem mineralische Aerosolpartikel mit dem SPLAT gemessen werden.

3 Aufbau und Funktionsweise des Aerosolmassenspektrometers

In diesem Kapitel wird der Aufbau und die Funktionsweise des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Einzelpartikelmassenspektrometers **SPLAT** beschrieben und auf die experimentellen Details genauer eingegangen. Der gesamte Aufbau des Instruments wurde in den Laboratorien des Max-Planck-Institutes für Chemie in Mainz vorgenommen. Ein Großteil der elektronischen Komponenten wurde in der hauseigenen Elektronikwerkstatt entwickelt, die meisten mechanischen Komponenten wurden in der mechanischen Werkstatt des Institutes angefertigt. Eine umfangreiche Charakterisierung der Funktionsweise des Instruments ist Bestandteil von Kapitel 4.

3.1 Übersicht über den Gesamtaufbau

Der Aufbau des SPLAT lässt sich in drei Hauptkomponenten unterteilen, die unterschiedliche Funktionen des Instruments übernehmen:

- Das Einlasssystem sorgt dafür, dass die zu untersuchenden Aerosolpartikel in das Instrument gelangen und dass die Partikel gegenüber der Gasphase angereichert werden.
- Die Partikeldetektion bestimmt die Geschwindigkeit und damit die Größe der Aerosolpartikel und triggert den Ablationslaser.
- Die chemische Analyse der Bestandteile der Partikel erfolgt durch das bipolare Flugzeitmassenspektrometer.

Eine Skizze des SPLAT ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Aerosolpartikel werden direkt aus der Umgebungsluft durch eine kritische Düse in die Vorkammer (1) des Rezipienten eingesaugt. Durch eine Aerodynamische Linse werden die Partikel zu einem Partikelstrahl fokussiert und in eine weitere Vorkammer (2) des Rezipienten geleitet. In der Aerodynamischen Linse werden Partikel unterschiedlicher Größe und

Form verschieden stark beschleunigt und durch einen Skimmer in die Hauptkammer des Rezipienten überführt.

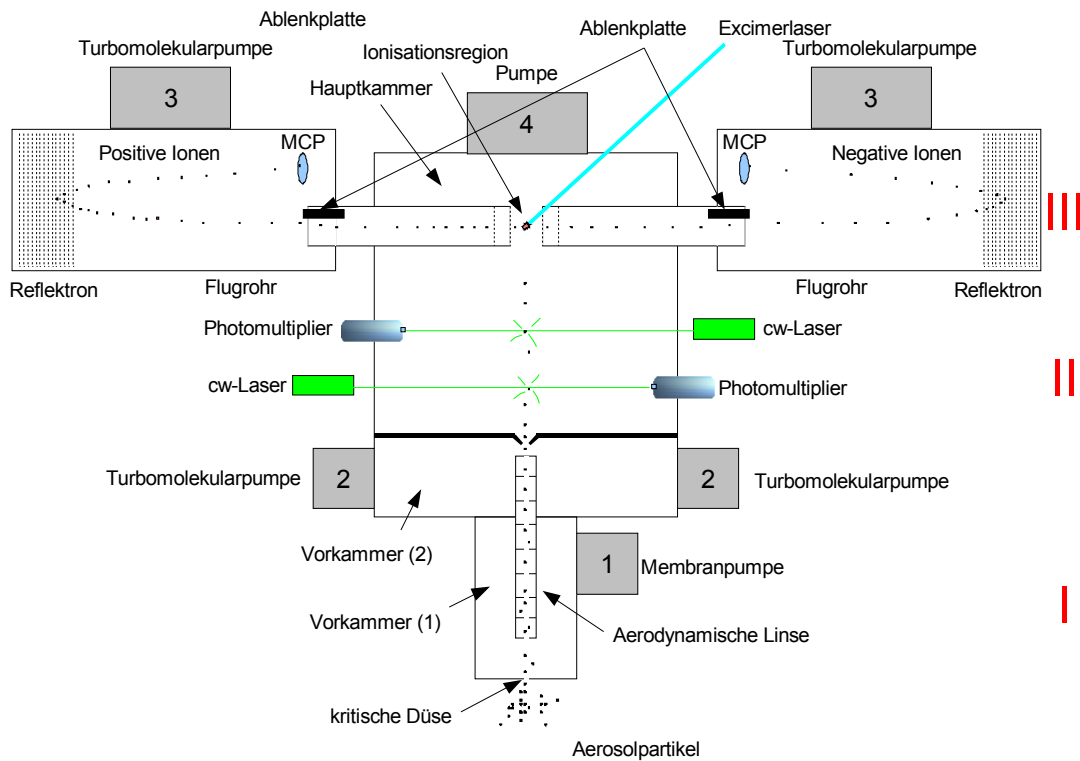


Abbildung 9: Schematische Darstellung des SPLAT. Mit römischen Ziffern sind die drei Teilkomponenten Einlasssystem (I), Partikeldetektion (II) und chemische Analyse (III) benannt.

Die auf eine Geschwindigkeit von ca. 100 m/s bis 300 m/s beschleunigten Partikel passieren in der Hauptkammer zwei kontinuierliche Laserstrahlen. Passieren Partikel den Fokus eines Lasers, werden Streulichtsignale produziert, die mit Hilfe eines Detektors (Photomultiplier) nachgewiesen werden. Erreicht ein Partikel beide Laserfoki, wird die dazwischenliegende Flugzeitdifferenz registriert. Aus dieser Flugzeitdifferenz wird anhand von Kalibrationsmessungen die Partikelgröße bestimmt. Die Information über die Partikelgeschwindigkeit wird weiterhin genutzt, um einen hochenergetischen Laserpuls auszulösen. Dieser gepulste Excimerlaser verdampft und ionisiert das Aerosolpartikel in einem Schritt in der Ionenquelle des bipolaren Flugzeitmassenspektrometers. Die entstandenen Ionen werden in zwei Flugzeitmassenspektrometern nachgewiesen, in denen Ionen unterschiedlicher Masse auf unterschiedliche Endgeschwindigkeiten beschleunigt werden und daher unterschiedliche Flugzeiten zum Detektor besitzen. Die Ionen induzieren am Mikrokanalplattendetektor ("Microchannel-Plate, MCP") einen Strompuls, der in Abhängigkeit von ihrer Ankunftszeit am Detektor registriert wird. Das zeitabhängige Detektorsignal wird mit Hilfe einer digitalen Oszilloskopkarte aufgenommen und anschließend auf einem Computer gespeichert und

weiterverarbeitet. Ein Foto des Instruments im Labor ist in Abbildung 10 zu sehen.

Der gesamte Aufbau ist in zwei Aluminiumrahmen⁵ integriert, die dafür ausgelegt sind das Instrument in einem späteren Flugzeugeinsatz zu betreiben. Im unteren Rahmen befindet sich der Laser zur Verdampfung und Ionisation der Aerosolpartikel, ein Oszilloskop das bei der Justierung der Detektionsoptik benötigt wird, die 28 V-Hauptspannungsversorgung, der Datenaufnahmecomputer sowie ein Bildschirm inklusive Tastatur. Im oberen Rahmen sind auf der rechten und linken Seite die Flugzeitmassenspektrometer zu erkennen. In der linken oberen Ecke befindet sich eine weitere Spannungsversorgung. Mit dieser Spannungsversorgung werden die meisten Verbraucher im SPLAT mit Strom versorgt, wobei die jeweiligen Verbraucher über einzelne Schutzschalter abgesichert sind und an- und ausgeschaltet werden können. In der rechten oberen Ecke befindet sich eine Steuereinheit, die verschiedene Prozessabläufe steuert. In der Mitte des oberen Rahmens ist der Rezipient zu sehen, in der die Partikelverdampfung und Ionisation stattfindet.

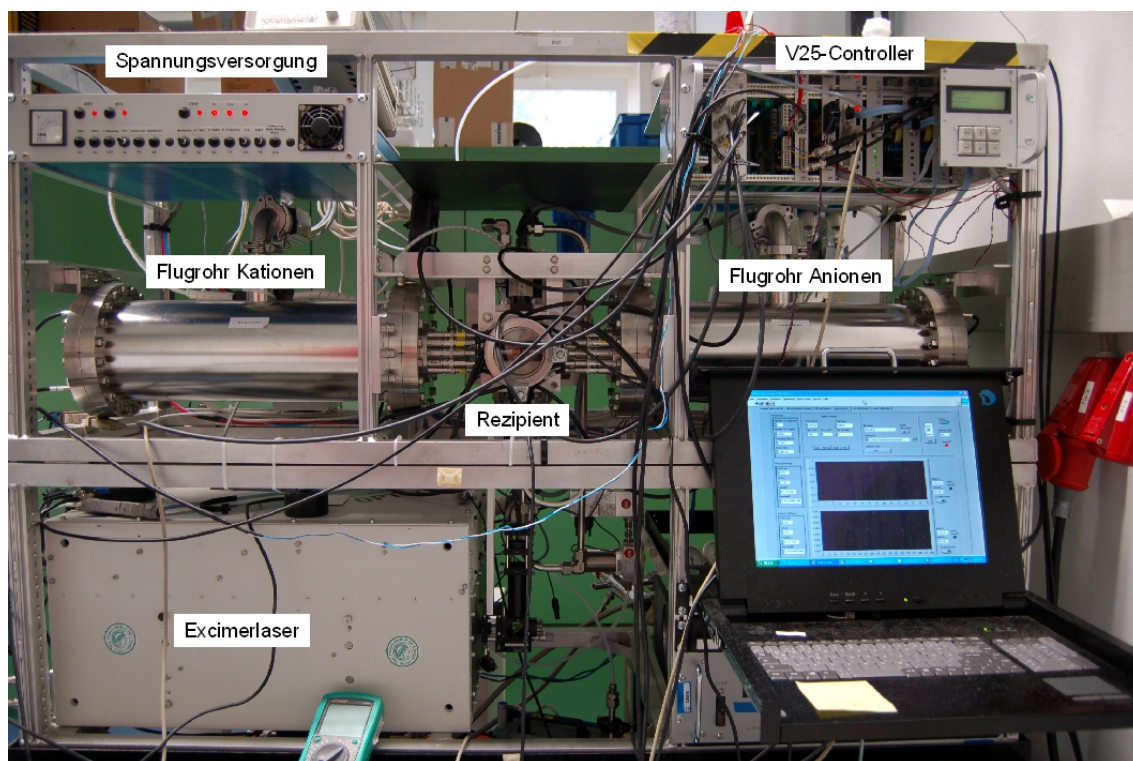


Abbildung 10: Foto des Massenspektrometers im Labor

Der Einlass des Massenspektrometers befindet sich auf der Rückseite des Instruments. Das gesamte Instrument ist auf einem Rollwagen befestigt, der einen einfachen Transport für einen bodengestützten Feldeinsatz gewährleistet. Lediglich die Gasflaschen, die zur Versorgung des Excimerlasers benötigt werden, müssen vor jedem

⁵ Firma Enviscope, Frankfurt

Transport entfernt werden. Die Abmessungen und das Gewicht des SPLAT wurden möglichst klein gehalten, um das Instrument für Feld- und Flugzeugeinsätze tauglich zu machen. Die Spannungsversorgung erfolgt durch ein 28 V-Netzgerät, das im Flugzeug problemlos durch eine bordeigene 28 V-Versorgung ersetzt werden kann. Nur der Computer und zwei Laser werden momentan noch über 220 V versorgt, ein Umbau ist aber kurzfristig möglich.

Mit dem SPLAT kann in zwei verschiedenen Betriebsmodi gemessen werden:

1. aktive Steuerung des Ionisationslasers
2. freies Feuern des Ionisationslasers

Im Modus 1 wird der Ionisationslaser zu berechneten Ankunftszeiten einzelner Partikel in der Ionenquelle gefeuert, während bei Modus 2 der Ionisationslaser mit einer festen Wiederholungsrate betrieben wird. Die aktive Triggerung eignet sich für Partikel in einem Größenbereich zwischen 0,3 - 3 µm, die vom SPLAT optisch detektiert werden können. Modus 2 eignet sich für diejenigen Partikel, die zu klein sind, um mit der Detektionsoptik erfasst zu werden. Dabei geht die Größeninformation über die Partikel verloren, sie können aber noch chemisch analysiert werden. Die Trefferrate (TR) kann mit folgender Gleichung abgeschätzt werden [Kane2000]:

$$TR = n_{Aerosol} \cdot V \cdot E_{Transmission} \cdot E_{Ablation} \cdot t \cdot f \cdot \frac{A_{Laser}}{A_{Partikelstrahl}} \quad (26)$$

wobei: TR	:	Trefferrate in #min ⁻¹
$n_{Aerosol}$	:	Anzahlkonzentration der Aerosolpartikel in der Probenluft #cm ⁻³
V	:	Volumenfluss durch den Einlass cm ³ min ⁻¹
$E_{Transmission}$	:	Transmission des Einlasssystems in %
t	:	Partikelflugzeit durch den Fokus des Excimerlasers in s
f	:	Repetitionsrate des Excimerlasers in s ⁻¹
A_{Laser}	:	Breite des Excimerlaserstrahls in m
$A_{Partikelstrahl}$	:	Breite des Partikelstrahls in m

Für die Abschätzung der Trefferrate werden folgende Annahmen gemacht: $n_{Aerosol} = 1000 \text{ #/cm}^3$, $V = 340 \text{ cm}^3/\text{min}$, $E_{Transmission} = 10 \%$, $t = 2,6 \text{ µs}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $A_{Laser} = A_{Partikelstrahl} = 400 \text{ µm}$. Mit der angenommenen Anzahlkonzentration der Partikel ergibt sich eine Trefferrate der Partikel von $TR \approx 4 \text{ #/min}$, was einer Gesamteffizienz von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ entspricht. Auf Grund dieser geringen Gesamteffizienz ist dieser Modus für atmosphärische Messungen bei Feldexperimenten weniger geeignet.

Eine detailliertere Beschreibung der einzelnen Komponenten des Gerätes folgt in den

folgenden Kapiteln. Dabei werden zunächst in Kapitel 3.2 verschiedene Zustände des Instrumentes dargestellt, es erfolgt ein Überblick über die verschiedenen Prozessabläufe während des Betriebs. Danach wird das Einlass- und das Vakuumsystem detailliert beschrieben. Im folgenden Abschnitt wird die Partikeldetektion vorgestellt. In Kapitel 3.5 wird dargestellt, wie die Aerosolpartikel verdampft und ionisiert werden. Danach folgt eine Beschreibung der Flugzeitmassenspektrometer, gefolgt von einer Beschreibung der Hard- und Software zur Datenaufnahme. Im letzten Unterkapitel wird die Datenauswertesoftware vorgestellt.

3.2 Prozesssteuerung

Ein Schaubild der verschiedenen Zustände und Prozessabläufe, die während des Betriebes des Aerosolmassenspektrometers gesteuert werden müssen, ist in Abbildung 11 dargestellt.

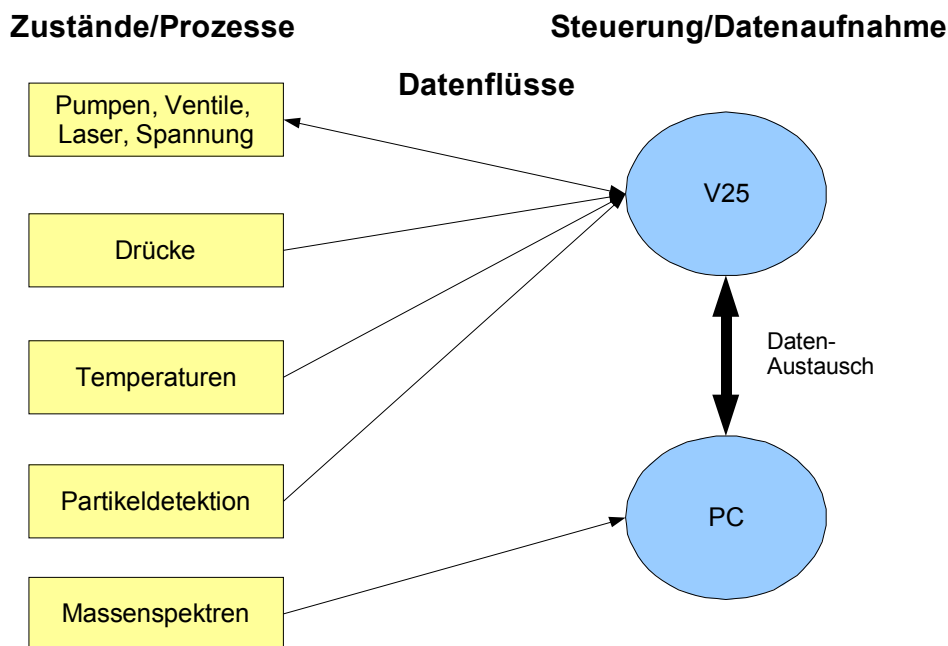


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Prozesssteuerung

Auf der linken Seite sind die Zustände und Prozesse dargestellt, die während des Instrumentenbetriebs parallel bearbeitet werden müssen. Auf der rechten Seite ist die Steuerungs- und Datenaufnahmeelektronik symbolhaft dargestellt. Mit den Pfeilen ist angedeutet, in welcher Richtung Daten zwischen einzelnen Komponenten des Instruments ausgetauscht werden.

Die komplette Steuerung und Regelung des Massenspektrometers wird zur Erhöhung der Sicherheit des Experiments nicht über einen einzelnen Computer durchgeführt. Der

PC dient nur zur Datenerfassung, Speicherung und Darstellung der Daten. Die eigentliche Steuerung erfolgt durch einen V25-Controller⁶. Dabei handelt es sich um ein Embedded Controller System, das in der Meß-, Steuerungs- und Regeltechnik seine Hauptanwendungsgebiete hat. Der V25-Controller läuft unabhängig von dem Computer, sodass bei einem Systemfehler des Computers nur die Datenaufnahme funktionsunfähig ist, die Kontrolle über wichtige Betriebsteile erhalten bleibt und damit der Betrieb des Massenspektrometers nicht gestört wird. Auf die Steuerung des SPLAT wird im Folgenden genauer eingegangen.

In Abbildung 12 ist ein Foto der Frontansicht des V25-Mikrocontrollers zu sehen. Das Herzstück ist ein 8 MHz-Mikrocontroller, der verschiedene Einsteckkarten steuert.

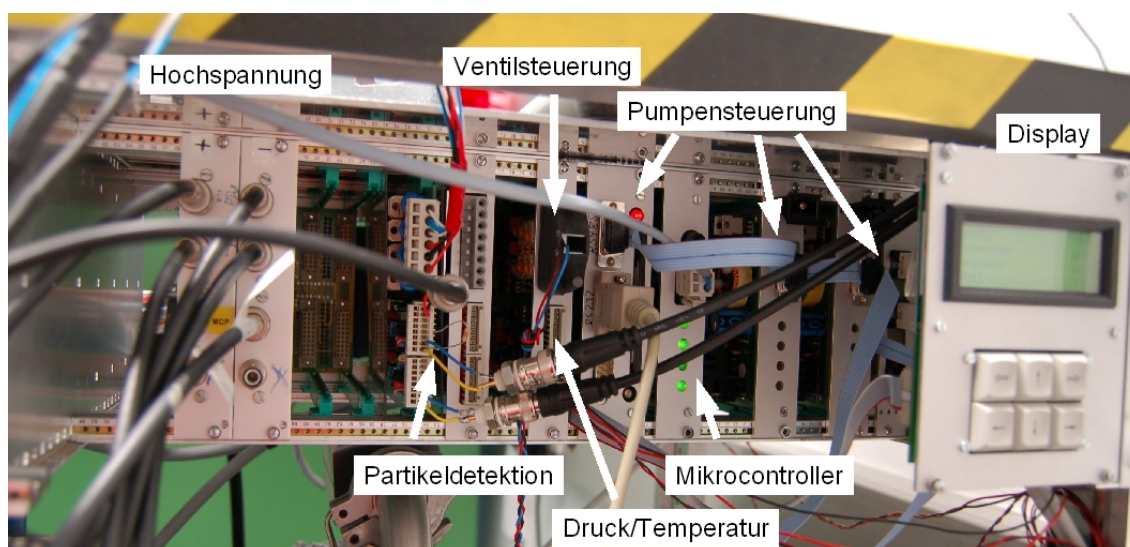


Abbildung 12: Foto der gesamten V25-Steuereinheit

Die Steckkarten wurden in der Elektronikwerkstatt des Max-Planck-Institutes für Chemie entwickelt und den verschiedenen Vorgaben des Instruments angepasst, sodass sie jeweils für eine spezielle Aufgabe optimiert sind. Der Mikrocontroller steuert über einen programmierbaren FPGA (Field Programmable Gate Array) die Einsteckkarten, die über eine Platine durch einen 8 MHz seriellen synchronen Datenbus verbunden sind. Auf einem internen Speicher des Mikrocontrollers befindet sich ein eigener Compiler, der bei jedem Neustart des Systems einen Pascal-Quellcode übersetzt und ein ausführbares Programm erzeugt. Durch das Pascal-Programm können die verschiedenen Steckkarten gesteuert und ausgelesen werden.

Die Steuerung des Programms kann entweder über ein LCD-Display oder über einen an der seriellen Schnittstelle des Mikrocontrollers angeschlossenen Computer vorgenommen werden. Alle Betriebsparameter und Messwerte können entweder auf einer

⁶ Firma MME Müller Mikroelektronik, Berlin

PCMCIA-Karte gespeichert werden oder direkt über die serielle Schnittstelle an den Computer geschickt werden.

Der Mikrocontroller steuert insgesamt sieben Einschubkarten:

- zwei Karten für die Hochspannungsversorgung der Massenspektrometer
- eine Karte für die Partikeldetektion zur Verarbeitung der Streulichtsignale der Photomultiplier
- eine Karte zur Messung der Druck- und Temperaturdaten
- eine Karte für die Druckregelung am Eingang der Aerodynamischen Linse
- zwei Karten für die Steuerung der Turbomolekularpumpen

Der Mikrocontroller wird mit einer Versorgungsspannung von 28 V und 150 mA betrieben und arbeitet völlig autark. Eine Liste der Aufgaben, die der V25 übernimmt ist in Tabelle 2 zu finden. Die Daten, die der V25 erfasst, werden über die serielle Schnittstelle an den Computer geschickt, dort grafisch dargestellt und gespeichert.

Tabelle 2: Liste der Aufgaben des V25 Controllers

Prozess	Zeit-intervall	Details	Beschreibung
Instrumentenkontrolle	1 s	Pumpen AN/AUS Spannungen, Druck vor Aerodynamischer Linse, Notaus	Fragt die am Display einzugebenen Systemparameter ab
Parameterabfrage	2 s	Spannungen Druck vor Aerodynamischer Linse Druck in beiden Flugrohren Pumpendrehzahl Pumpentemperatur Pumpenleistungsaufnahme Pumpenbetriebszeit	Fragt die Systemparameter ab und schickt sie zum Abspeichern an den Computer
Partikeldaten- detektion	zufällig, maximal mit 5 Hz	Flugzeit Peakfläche der Streulichtsignale	Registriert die Flugzeit der Partikel zwischen beiden Detektionslasern sowie die Fläche der Streulichtsignale und schickt die Daten an den Computer

Alle eingesetzten Turbomolekularpumpen werden mit dem V25 gesteuert. Um dies zu

erreichen, wurden die mit den Pumpen gelieferten Bedieneinheiten ersetzt. Zwei Steuereinheiten (Alcatel/Adixen ACT201 Miniboard-Controller) wurden in die Einschübe des V25 integriert. Die Kommunikation zwischen dem V25 und der Pumpenelektronik erfolgt über eine serielle RS-485 Schnittstelle. Über diese Schnittstelle werden Datenpakete als ASCII-Zeichen zwischen V25 und den einzelnen Pumpen ausgetauscht, die Statusparameter und Befehlsparameter (siehe Tabelle 2) enthalten. Der V25 arbeitet als Master, die jeweilige Turbomolekularpumpe als Slave. Bei jeder Abfrage und bei jedem Befehl schickt der V25 ein Datenpaket an die Antriebselektronik der Turbomolekularpumpe, worauf diese antwortet. Dadurch ist eine kontinuierliche Überwachung der Turbomolekularpumpen gewährleistet. Eine automatische Notabschaltung ist in den Quellcode des Programms zur V25-Steuerung implementiert worden. Dieser Notabschaltungsalgorithmus prüft, ob eine Pumpe über längere Zeit zuviel Leistung benötigt oder zu heiß wird, wie es bei einem plötzlich auftretenden Leck der Fall wäre. Tritt dieser Fall ein, werden automatisch alle Pumpen zusammen mit der Hochspannungsversorgung für das Massenspektrometer abgeschaltet. Weiterhin verfügt die Steuerung des V25 über eine Steuerungsroutine, mit dem man alle Pumpen in vordefinierter Reihenfolge ein- und ausschalten kann.

Die Messung des Drucks im Massenspektrometer erfolgt durch zwei Druckmessköpfe (Leybold Vakuum, Ionivac IR090). Die Sensoren der Messköpfe arbeiten mit einer Kombination aus Heisskathoden-Ionisations-Messsystem (für $10^{-10} \text{ mbar} < p < 2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$) und einem Pirani-Messsystem (für $1000 \text{ mbar} > p > 5,5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$). Im Übergangsbereich wird ein gemischtes Signal der beiden Messsysteme ausgegeben. Dieses System ist in der Lage, Drücke von $1000 - 10^{-10} \text{ mbar}$ zu messen. Der Druck wird direkt am Sensor angezeigt und in Form einer Spannung von $0,774 - 10 \text{ V}$ an den V25-Controller ausgegeben. Der Mikrocontroller rechnet diese Spannung in einen Druck um und schickt diesen Wert im ASCII-Format an den Computer. Eine ausführliche Beschreibung der Partikeldetektionskarte erfolgt in Abschnitt 3.4.2.

3.3 Einlass- und Vakuumsystem des Instrumentes

Das Massenspektrometer muss bei einem Hochvakuum von ca. 10^{-7} mbar bis 10^{-6} mbar betrieben werden, um Stöße zwischen den Ionen und den Luftmolekülen und um Hochspannungsüberschläge zu vermeiden. Da die Partikel direkt aus der Umgebungsluft in das Instrument eingesaugt werden sollen, ist es nötig, ein System aus mehreren differentiell bepumpten Druckstufen aufzubauen. Nur dann wird gewährleistet, dass bei einem vorgegebenen Fluss (ca. 340 sccm/min) in das Instrument das nötige Hochvakuum am Ionisationsort erreicht wird. Die für die verschiedenen Druckstufen verwendeten Pumpen sowie deren Spezifikationen sind in Tabelle 3 aufgelistet. Die

3.3 Einlass- und Vakuumsystem des Instrumentes

Anordnung der Pumpen am Instrument kann aus Abbildung 9 entnommen werden. Die Pumpe mit der Nummer 0 ist nicht in der Abbildung zu erkennen, sie dient als Vorpumpe für die Turbomolekularpumpen.

Tabelle 3: Bei SPLAT eingesetzte Pumpen

Nr. in Abb. 9	Saugvermögen	Hersteller	Modell	Beschreibung	Versorgung
0 ⁷	5,4 m ³ /h	Varian	SH-100	Scrollpumpe als Vorpumpe	220 V
1	2,1 m ³ /h	Vacuubrand	MZ 2D	Membranpumpe, wird zur Druckregelung in Vorkammer (1) benötigt	28 V
2	30 l/s (N ₂)	Alcatel/Adixen	ATH31+	Hybrid-Turbomolekularpumpe für die Vorkammer (2) des Rezipienten	24 V
3	210 l/s (N ₂)	Pfeiffer Vacuum	TMH 261 U-P	Turbomolekularpumpe für die beiden Massenspektrometer	48 V
4	60 l/s (N ₂)	Pfeiffer Vacuum	TMU 071 U-P	Turbomolekularpumpe für die Hauptkammer des Rezipienten	24 V

Die Membranpumpe (MZ 2D) und die Scrollpumpe (SH-100) können nicht elektronisch angesteuert werden und müssen manuell an- bzw. ausgeschaltet werden.

Die beiden Hybridpumpen ATH31+ besitzen einen DN-63 ISO-KF Anschluss und sind direkt an den Rezipienten angeflanscht. Diese Pumpen eignen sich besonders zur Erzeugung des Vakuums in der Vorkammer, da sie aufgrund ihres Arbeitsprinzips bei relativ hohen Drücken arbeiten können. Der Vordruck ist für normale Turbomolekularpumpen zu hoch und würde sich deutlich auf die Lebensdauer auswirken. Die Hybridpumpen benötigen für einen kontinuierlichen Betrieb einen Vordruck von maximal 45 mbar. Die Scrollpumpe ist direkt an die beiden Hybridpumpen angeschlossen. Sie ist so dimensioniert, dass sie selbst bei fehlender kritischer Düse am Einlass einen Enddruck, der kleiner als 45 mbar ist, erreicht. Aus diesem Grund ist nicht mit einem Ausfall der Hybridpumpen aufgrund zu hoher Beanspruchung zu rechnen.

Die Turbomolekularpumpe Nummer 4 (TMU 071 U-P) wird über einen CF-63 Flansch an das dem Einlass gegenüberliegende Ende des Rezipienten angeschlossen. Sie wird zu Justagezwecken durch eine Glasscheibe ersetzt. Die beiden Turbomolekularpumpen Nummer 3 in Abbildung 9 (TMH 261 U-P) sind mit einem DN-100 ISO KF Anschluss an den Flugrohren des Flugzeitmassenspektrometers befestigt.

⁷ Diese Pumpe ist in Abbildung 9 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die im SPLAT verwendeten Turbomolekularpumpen müssen speziellen Anforderungen genügen. Sie wurden so ausgewählt, dass sie in allen Einbaulagen verwendbar sind, da zu Beginn der Instrumentenentwicklung die Einbaulage noch nicht definiert war. Außerdem müssen sie kurzzeitige Änderungen in der Spannungsversorgung verkraften können, denn bei einem etwaigen Flugzeugeinsatz steht nicht immer eine konstante 28 V Versorgungsspannung zur Verfügung. Weiterhin müssen sie – wie oben beschrieben – elektronisch steuer- und regelbar sein. Außerdem sind die Turbomolekularpumpen (2) einer hohen Last ausgesetzt, sodass hier besondere Anforderungen an die Robustheit und Zuverlässigkeit der Pumpen gestellt werden.

3.3.1 Einlass

Der Einlass des SPLAT kann durch ein Ventil geöffnet oder geschlossen werden, direkt dahinter befindet sich eine Blende. Diese Blende dient als kritische Düse, die den Volumenstrom in die Vorkammer (1) begrenzt. Die Blende kann je nach gewünschtem Volumenstrom ausgewechselt werden; es eignen sich Blenden zwischen 100 µm und 250 µm. Benutzt man kleinere Blenden ist der Volumenstrom in das Instrument für eine für die Partikeldetektion ausreichende Anzahl von Partikeln zu gering, während bei der Benutzung größerer Blenden der Volumenstrom so hoch ist, dass die am Vakuumsystem angeschlossenen Pumpen den benötigten Enddruck nicht mehr erreichen.

In der ersten Druckstufe wird der Druck von Atmosphärendruck auf einen regulierbaren Druck im Bereich von 50 -250 mbar reduziert. Hierdurch können die optimalen Betriebsbedingungen für die Aerodynamische Linse unabhängig vom Außendruck eingestellt werden. Ein Druckregler (Bronckhorst, El-Press, P502C-Fbb-022A) steuert den Vordruck vor der Aerodynamischen Linse. Dieser Druckregler wird über einen 9-poligen Sub-D-Stecker vom V25-Controller angesteuert. Der aktuelle Druck in dem zu regelnden Volumen wird gemessen und vom V25-Controller ausgelesen. Dabei kann der Druck in Abhängigkeit eines Sollwertsignals (0-10 V) eingestellt werden. Die Genauigkeit der Druckreglung beträgt $\pm 0,5 \%$ vom Endwert. In Abbildung 13 ist das Einlasssystem schematisch dargestellt. Die Blende ist durch einen speziellen Flansch leicht auswechselbar, sodass verschiedene Volumenflüsse in das Instrument eingestellt werden können. Außerdem kann bei hohen Partikelkonzentration die Blende leicht verstopfen, deshalb erleichtert ein einfacher Austausch oder das Reinigen der Blende den operativen Betrieb des SPLAT wesentlich erleichtern.

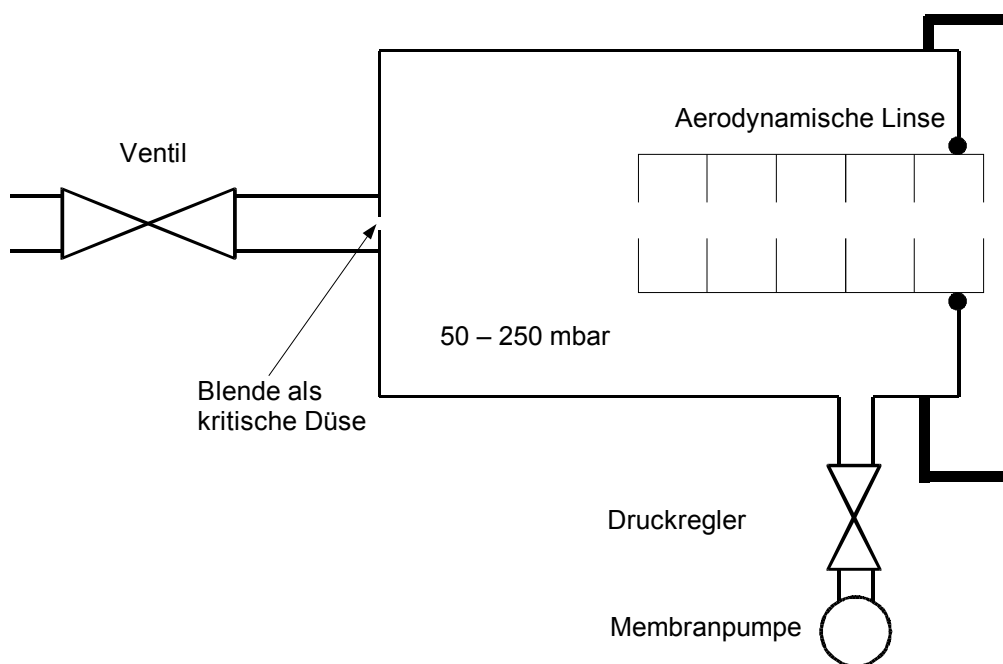


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Einlasssystems

Dieses Einlasssystem wurde entwickelt, um den für den Betrieb der Aerodynamischen Linse notwendigen Vordruck optimal regeln zu können. Der Aerodynamischen Linse kommt eine Hauptfunktion des gesamten Instrumentes zu: die Aerosolpartikel zum Ionisationsort zu bringen.

Um die in der Literatur beschriebenen Vorteile von Aerodynamischen Linsen zu nutzen, wurde eine Linse speziell für das SPLAT entwickelt. Diese Aerodynamische Linse sollte in der Lage sein, Aerosolpartikel in einem Größenbereich zwischen $0,3\ \mu\text{m}$ und $3\ \mu\text{m}$ zu fokussieren. Partikel mit Durchmessern kleiner als $0,3\ \mu\text{m}$ produzieren nicht genug Streulicht, um mit relativ einfachen Mitteln detektiert zu werden. Partikel größer als $3\ \mu\text{m}$ sedimentieren in den Rohrleitungen und sind nur sehr schwer in das Instrument zu bekommen.

Die Aerodynamische Linse besteht aus einem Edelstahlrohr, sieben Abstandshaltern und sieben Blenden. Das Edelstahlrohr hat eine Länge von 10 cm und einem Außendurchmesser von 8 mm. Die Abstandshalter sind jeweils 13 mm lang und besitzen eine Aussparung, um die Blenden möglichst genau radialsymmetrisch aufzunehmen. Sind die Blenden nicht zentriert eingebaut, wird das die Strahlqualität negativ beeinflussen. Eine schematische Darstellung der Aerodynamischen Linse ist in Abbildung 14 gezeigt. Nicht dargestellt ist in dieser Abbildung das differentiell bepumptes Einlasssystem (s. Abb. 13).

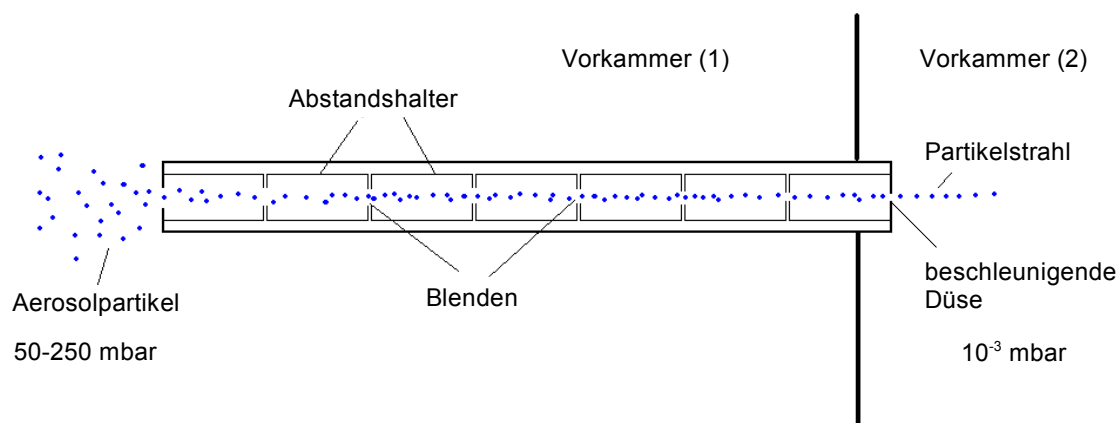


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Aerodynamischen Linse

Weiterhin ist in der Abbildung die beschleunigende Düse mit einem Durchmesser von 250 μm eingezeichnet, die am Ausgang der Aerodynamischen Linse angebracht ist. Diese letzte Blende wirkt als kritische Düse und beschleunigt nochmals die Partikel in Abhängigkeit von ihrer Masse. Aufgrund ihrer Trägheit werden größere Partikel weniger stark beschleunigt als kleinere Partikel. Die Geschwindigkeit der Aerosolpartikel wird somit für kleinere Durchmesser zunehmen, allerdings nie größer als die Schallgeschwindigkeit der Luft werden.

Nach dem Passieren dieser Blende fliegen die Partikel mit einer konstanten Geschwindigkeit durch den Rezipienten, in dem keine weitere Beschleunigung mehr erfolgt. Die verwendeten Blenden⁸ bestehen aus Platin, sind 0,2 mm dick und haben einen Aussendurchmesser von 4 mm. Die Innendurchmesser der Lochblenden nehmen vom Eingang der Linse zu ihrem Ausgang ab und sind in Tabelle 4 zu finden. Größere Blenden fokussieren größere Partikel besser, während mit abnehmendem Blendendurchmesser kleinere Partikel besser fokussiert werden.

Tabelle 4: Durchmesser der in der Aerodynamischen Linse verwendeten Lochblenden

Blende	Durchmesser in mm	Innendurchmesser der Abstandshalter in mm
1	1,3 $\pm$ 0,02	3,5
2	1,2 $\pm$ 0,02	3,5
3	1,1 $\pm$ 0,02	3,5
4	0,95 $\pm$ 0,02	2,5
5	0,85 $\pm$ 0,02	2,5
6	0,65 $\pm$ 0,02	2,5
7	0,65 $\pm$ 0,02	2,0

Die im SPLAT verwendete Aerodynamische Linse wurde am Max-Planck-Institut für

⁸ Plano GmbH, Wetzlar

Kernphysik in Heidelberg von Jochen Schreiner entwickelt und im Rahmen dieser Arbeit umfangreich charakterisiert. Sie ist - bis auf den Durchmesser der beschleunigenden Düse am Ausgang der Linse - baugleich mit der Linse PSC5 aus [Budz2002].

Für den optimalen Betrieb des Massenspektrometers ist eine möglichst genaue Justierung des Partikelstrahls und der Laserstrahlen nötig. Ein einzelnes Aerosolpartikel muss im SPLAT drei Laserfoki passieren, um detektiert und auch chemisch analysiert werden zu können. Diese Laserfoki besitzen eine Größenordnung von einigen hundert Mikrometern, genaues dazu folgt in den Kapiteln 3.4.1 und 3.5. Um diese genaue Justierung zu erreichen, können zwei unterschiedliche Prinzipien angewendet werden:

1. die Position des Partikelstrahls wird an die Laserfoki angepasst
2. die Laserfoki werden an die Position des Partikelstrahls angepasst.

Um eine möglichst hohe Flexibilität bei der Justierung des Instrumentes zu gewährleisten, wurden bei der Entwicklung des Rezipienten beide Konzepte berücksichtigt. In diesem Abschnitt wird erläutert, wie der Aufbau des Vakuumrezipienten eine Justage mittels Prinzip 1 ermöglicht.

Der Partikelstrahl soll möglichst exakt und flexibel positioniert werden können. Eine optimale Positionierung des Partikelstrahls wird beim SPLAT dadurch erreicht, dass sowohl die Neigung des Partikelstrahls als auch dessen Lage im Raum in jeweils zwei Richtungen verändert werden kann. Das bedeutet, dass eine Kippung und Verschiebung der Linse bzw. des Strahls unabhängig voneinander möglich ist. Eine dreidimensionale Ansicht der Halterung der Aerodynamischen Linse ist in Abbildung 15 dargestellt. Die Linse ist in beige eingezeichnet, der Einlass des SPLAT befindet sich auf der rechten Seite der Zeichnung, der Ausgang der Linse auf der linken Seite. Ein Foto von der Vorderansicht ist in Abbildung 16 zu sehen.

Nicht abgebildet ist hier der Übergangsflansch von CF-40 auf eine 1/4" Rohrleitung, an die ein Ventil angeschlossen ist, das das Öffnen und Schliessen des Einlasses erlaubt, sowie die kritische Düse vor der Aerodynamischen Linse.

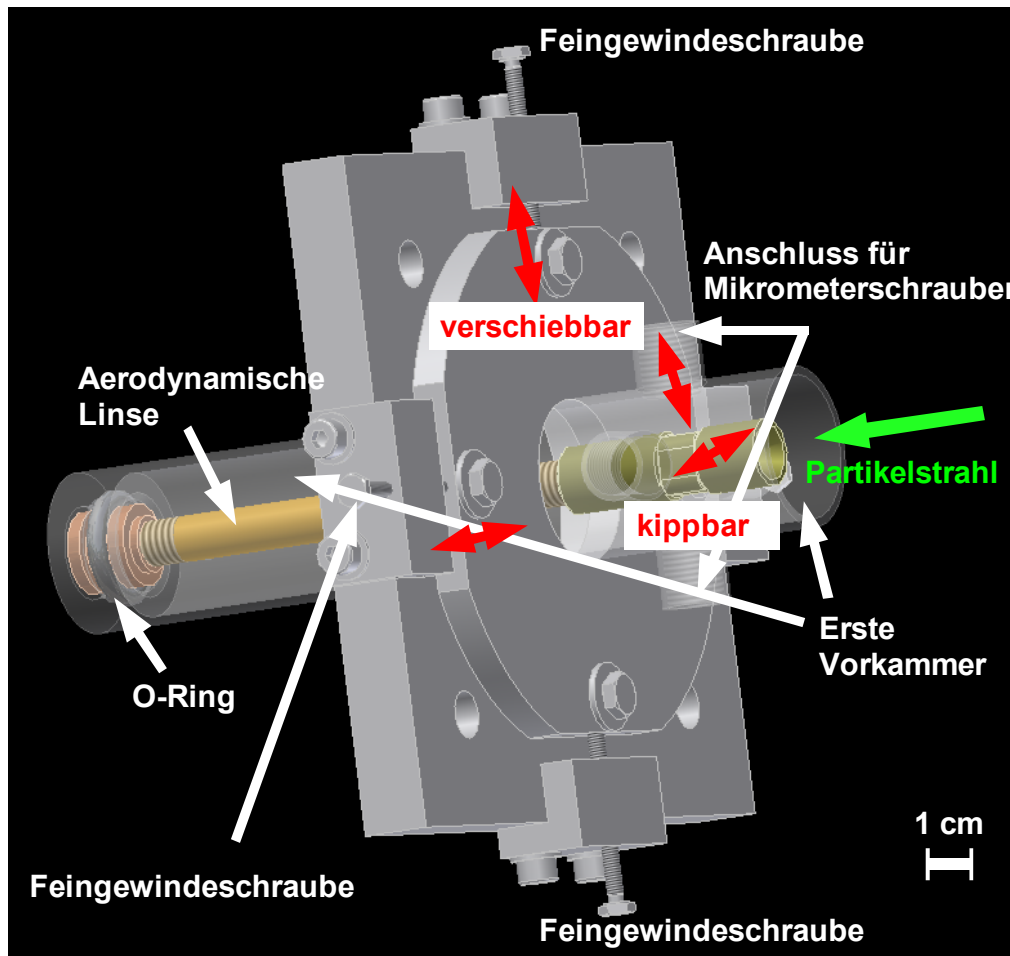


Abbildung 15: Dreidimensionale Darstellung der Halterung der Aerodynamischen Linse

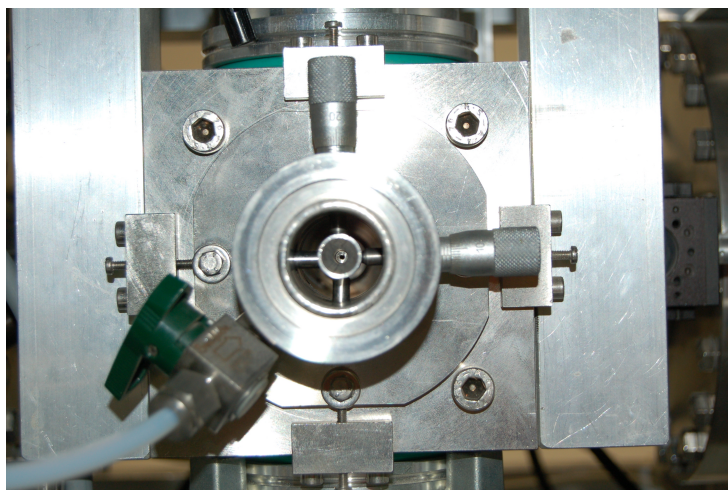


Abbildung 16: Foto von der Vorderansicht der Halterung der Aerodynamischen Linse

Die Aerodynamische Linse ist an zwei Punkten befestigt. Fest positioniert wird sie am Linsenausgang durch einen O-Ring, der zwei Aufgaben übernimmt. Er dient als flexible Halterung für die Linse und dichtet gleichzeitig die erste Vorkammer (50 – 250 mbar) gegen die zweite Vorkammer (10^{-3} mbar) ab. Am Eingang der Linse ist sie durch zwei Federn und zwei Mikrometerschrauben befestigt. Mit den Mikrometerschrauben kann die Neigung der Linse eingestellt werden, die Rückstellkraft der Federn sorgt für eine feste Positionierung. Die Aerodynamische Linse wird hierbei um ihren Mittelpunkt innerhalb der O-Ring-Halterung verkippt. Die horizontale und vertikale Parallelverschiebung der gesamten Linse erfolgt über vier Feingewindeschrauben, die man in beiden Abbildungen erkennen kann. Dabei wird ein Aluminiumflansch über die vier Schrauben verschoben, der durch vier Sechskantschrauben auf einen großen O-Ring gedrückt wird. Die Bewegungsfreiheit, die durch die Verschiebung auf dem O-Ring erreicht wird, beträgt in horizontaler und vertikaler Richtung ± 5 mm mit einer Genauigkeit⁹ von ca. 0,2 mm. Die gesamte in Abbildung 15 dargestellte Halterung kann an einem Stück am Rezipienten befestigt werden.

3.3.2 Rezipient

Der Vakuumrezipient des SPLAT wurde im Rahmen dieser Arbeit vollständig neu entwickelt. Er besteht aus einem 12 cm hohen, 12 cm breiten 18 cm langen und 5,6 kg schweren Aluminiumblock mit einer Vielzahl von Bohrungen für verschiedene Anschlüsse und Fenster. Detaillierte Zeichnungen mit den wichtigsten Abmessungen sind im Anhang zu finden. Der Rezipient wurde möglichst klein konstruiert, um ein geringes Volumen beumpfen zu müssen und die Divergenz des Partikelstrahls möglichst gering zu halten. Der Rezipient ist in die zweite Vorkammer und die Hauptkammer des Vakuumsystems unterteilt. An der Vorkammer (2) befinden sich Anschlüsse für zwei Turbomolekularpumpen (DN-63 ISO KF) und die Halterung der Aerodynamischen Linse (DN-100 ISO KF). Vorkammer und Hauptkammer sind durch eine Wand mit einem Loch von 5 mm Durchmesser voneinander getrennt. Auf diesem Loch wird ein Skimmer befestigt. Dabei handelt es sich um eine konisch geformte Blende mit einem Innendurchmesser von 2 mm. Es stehen mehrere Skimmer mit verschiedenen Innendurchmessern zur Verfügung. Die Bohrung muss so dimensioniert werden, dass der Partikelstrahl gut durch die Öffnung zu justieren ist. Andererseits darf die Öffnung nicht zu groß sein, sonst würden zu viele Gasmoleküle in die Hauptkammer gelangen und die Qualität der Massenspektren verringern.

In der Hauptkammer des Rezipienten werden die Partikel detektiert, verdampft und ionisiert. Sie enthält sechs Fenster für die Ein- und Auskopplung des Excimerlasers und der beiden Detektionslaserstrahlen. Desweiteren zwei Anschlüsse für die zur Detektion

⁹ Einstellgenauigkeit liegt bei $\frac{1}{4}$ Schraubendrehung mit einer Steigung von 0,5 mm/Umdrehung

benötigten Linsen und Photomultiplier. Näheres dazu ist im folgenden Abschnitt zu finden. Die beiden Flugzeitmassenspektrometer werden über zwei CF-40 Anschlüsse am Rezipienten befestigt. An der Rückseite des Rezipienten befindet sich ein Anschluss für eine Turbomolekularpumpe (CF-63).

3.4 Partikeldetektion

In diesem Abschnitt ist beschrieben, wie die Aerosolpartikel optisch detektiert werden. Weiterhin ist die Partikeldetektion unabdingbar für das Auslösen des Ionisationslasers. Der Laser muss genau dann ausgelöst werden, wenn sich das Aerosolpartikel in der Ionenquelle befindet.

Im SPLAT werden die Aerosolpartikel anhand ihres Streulichts detektiert, wenn sie von einem kontinuierlichen fokussierten Laserstrahl getroffen werden. Beim Passieren von zwei kontinuierlichen Laserstrahlen im Abstand von wenigen Zentimetern erzeugen die Aerosolpartikel idealerweise je einen Streulichtimpuls pro Laserstrahl. Diese Impulse werden mit jeweils einem Detektor pro Laserstrahl nachgewiesen. Aus der Flugzeit, die ein Partikel für das Passieren der Strecke zwischen beiden Laserstrahlen benötigt, wird der Aerodynamische Durchmesser der Aerosolpartikel bestimmt. Das Prinzip der aerodynamischen Größenbestimmung durch Flugzeitmessung mittels Streulicht wird bei einer Vielzahl von ähnlichen Massenspektrometern [Prather1994], [Murphy1995], [Hinz1996], [Zelenyuk2005], [Erdmann2005] und ebenfalls in kommerziell erhältlichen Instrumenten angewendet (z.B. TSI, ATOF-MS 3800, APS 3321).

Die Partikeldetektion übernimmt neben der Größenbestimmung noch weitere Aufgaben. Die Ankunftszeit der Aerosolpartikel am Ionisationsort wird ermittelt, ebenso wird die Triggerung des Ionisationslasers durchgeführt.

3.4.1 Optik der Partikeldetektion

Als Detektionslaser wird ein Nd:YVO₄-Laser mit einer Leistung von 200 mW und einer Wellenlänge von 532 nm (Soliton, DLSOT-200) benutzt. Zur Detektion muss bei dem hier gewählten Einkoppelprinzip des Laserstrahls ein Laser mit relativ hoher Leistung verwendet werden. Es steht nur ein Teil der Laserleistung für die Streulichtmessung zur Verfügung, die Verluste auf dem Weg vom Laserkopf in den Rezipienten sind relativ hoch (ca. 50 %). Der Laserstrahl wird mit einem Einkoppler in eine Singlemode-Glasfaser eingekoppelt und über einen faseroptischen Strahlteiler in zwei Laserstrahlen geteilt. Der Einkoppler (OZ-Optics, HPUC-23-AF-523-S-2.7AS-LH) ist direkt am Laserkopf befestigt. Um den Laserstrahl möglichst effizient in die Glasfaser einzukoppeln, kann der Einkoppler über drei Imbusschrauben optimal auf den

Laserstrahl justiert werden. Dabei wird die Leistung des aus der Faser austretenden Strahls mit einem Energiemessgerät (Coherent Fieldmaster GS mit Laserkopf LH-LM1) überwacht. Der faseroptische Strahlteiler (OZ-Optics, Fused-12-532-3.5/125-50/50-3AF1A1A-3-0.5) teilt die Leistung des eingekoppelten Laserstrahls im Verhältnis 50:50 auf und leitet den Strahl in zwei Glasfasern (LPF-04-532-3.5/125-S-7-85-11AS-40-1A-3-0.5-SP) weiter. Am Ausgang dieser Fasern befindet sich ein Linsensystem, das den Laserstrahl kollimiert und anschließend fokussiert. Die Brennweite beträgt bei beiden asphärischen Faserlinsen 85 mm. Beide Laserstrahlen werden in diesem Abstand auf einen Durchmesser von ca. 30 μm fokussiert. Neben diesem System aus faseroptischen Komponenten steht noch ein weiteres, ähnliches System zur Strahlfokussierung zur Verfügung. Mit diesem können die Laserstrahlen auf einen Durchmesser von ca. 180 μm fokussiert werden. Dazu muss die o.g. Faser durch eine andere Faser (XLPF-01-532-3.5/125-S-56-85-181GR-40-1A-3-0.5-SP) mit einer Grinlinse (Gradientenindexlinse) ersetzt werden. Die Enden der Glasfaser sind mit einer speziell angefertigten Halterung auf je einem Miniaturkreuztisch (Owis, MKT 40C xy) befestigt, der eine Einstellgenauigkeit von 1 μm besitzt. Die Miniaturkreuztische sind direkt am Rezipienten befestigt und erlauben eine exakte Positionierung der beiden Laserfoki senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls. So kann der Laserstrahl auf den Partikelstrahl ausgerichtet werden. Die Laserstrahlen werden durch antireflexbeschichtete Fenster aus Quarzglas (Topag Lasertechnik, Fused Silica-Fenster) in die Detektionskammer des Rezipienten eingekoppelt, die bei der Laserwellenlänge von 532 nm eine Transmission von ca. 98 % besitzen.

Nach dem Verlassen der Aerodynamischen Linse passieren die Partikel nach einer Flugstrecke von 1 cm den Skimmer und treten in die Hauptkammer des Rezipienten ein. Nach 1,9 cm Flugstrecke in der Hauptkammer trifft der Partikelstrahl auf den ersten Laserstrahl des Detektionslasers. Nach weiteren 2,9 cm passieren die Aerosolpartikel den zweiten Detektionslaser. Beide Detektionslaser treffen unter einem Winkel von 90° auf den Partikelstrahl und stehen ihrerseits orthogonal zueinander. Durch diese Orientierung der beiden Detektionslaser wird zwar der Anteil der maximal detektierbaren Partikel gegenüber parallel angeordneten Lasern verringert, dafür ist aber die Partikeltrajektorie im Rezipienten eindeutiger definiert.

Das Streulicht der Aerosolpartikel wird im SPLAT im Gegensatz zu den meisten anderen Detektionsoptiken vergleichbarer Massenspektrometer nicht unter einem Winkel von 90°, sondern in Vorwärtsrichtung gemessen. Das bedeutet, dass der Detektor sich direkt in Richtung des Laserstrahls befindet. Mit dieser Methode soll ein möglichst großer Anteil des Streulichtes detektiert werden, denn Aerosolpartikel streuen über einen weiten Größenbereich das meiste Licht in Vorwärtsrichtung. Dadurch können auch kleinere Aerosolpartikel detektiert werden. Eine Rechnung der Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität für verschiedene Aerosolpartikel ist im Anhang zu

finden.

Eine schematische Darstellung der Detektionsoptik ist in Abbildung 17 zu erkennen. Durchquert das Aerosolpartikel den kontinuierlichen Laserstrahl eines Detektionslasers, wird ein Streulichtsignal produziert.

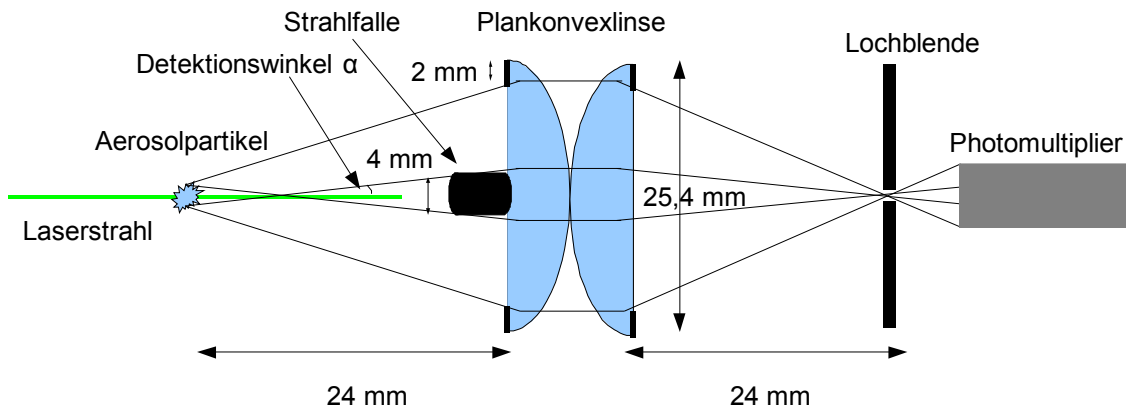


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Detektionsoptik

Das Streulicht wird über ein Linsensystem aus zwei speziell für die Laserwellenlänge antireflex-beschichteten Plankonvexlinsen aus dem Spezialglas BK7 mit einer Brennweite von $f = 30 \text{ mm}$ auf eine Lochblende abgebildet. Für die Wellenlänge des Detektionslasers von 532 nm muss die Lage der Hauptebenen der Linse berechnet werden. Für die 8 mm dicke Linse liegt die erste Hauptebene bei 6 mm von der planaren Seite der Linse, sodass der Abstand von der planaren Seite der Linse zum Objekt 24 mm für eine optimale Fokussierung betragen muss. In einem Abstand von 24 mm von der zweiten Linse befindet sich eine Lochblende mit einem Durchmesser von $200 \mu\text{m}$. Sie wirkt als Raumfilter und lässt nur Streulicht auf die aktive Fläche (10 mm) des Photomultipliers, das in einem relativ engen Bereich um den Fokus der ersten Linse in der Rezipientenmitte produziert wurde. Die Blende ist mit einem Gewinde gehalten. Dadurch kann ihre Lage geändert werden und auf den Partikelstrahl optimiert werden.

Das optische Signal wird von einem Photomultiplier (Hamamatsu, R1463 mit Spannungsversorgung C4900) in ein elektrisches Signal transformiert. Der im SPLAT benutzte Detektor wurde ausgewählt, weil er eine sehr geringe Totzeit von $2,5 \text{ ns}$ und eine hohe Verstärkung von 10^6 besitzt. Darüberhinaus ist der Dunkelstrom bei nur 4 nA , an einem 50Ω -Widerstand fallen also nur $0,2 \mu\text{V}$ ab.

Der direkte Laserstrahl darf nicht auf den Photomultiplier treffen, sonst würde dieser zerstört werden. Aus diesem Grund ist auf der ersten Sammellinse eine Strahlfalle angebracht, die den direkten Laserstrahl ausblendet. Die Strahlfalle besteht aus einem schwarz eloxierten Hohlzylinder, in dem der Laserstrahl absorbiert werden soll. Wird

der Laserstrahl ungenügend absorbiert und das Laserlicht dadurch in den Rezipienten reflektiert, ist das Streulichtsignal eines Aerosolpartikels nur schwer vom Hintergrundsignal zu unterscheiden. Das Hintergrundsignal ist hier definiert als das Signal, das nur aus an der Strahlfalle gestreutem Licht des Laserstrahls zu Stande kommt. Eine möglichst gute Unterdrückung des direkten Laserstrahls ist für eine effektive Partikeldetektion aus diesem Grund unabdingbar.

Das Linsensystem sammelt das Streulicht der Partikel über einen Ausschnitt des Raumwinkels. Die untere Grenze ist durch die direkte Ausblendung des Laserstrahls und somit die Größe der Strahlfalle bedingt, die obere Grenze durch die Größe der Sammellinse. Die momentan im SPLAT verwendete Strahlfalle hat einen Durchmesser von 4 mm, die Sammellinse einen Durchmesser von 25,4 mm. Durch die Befestigung der Sammellinse verringert sich die zur Verfügung stehende Fläche nochmals, der effektive Durchmesser verringert sich dadurch auf 21,4 mm. Die Detektionsoptik sammelt somit das Streulicht der Aerosolpartikel über einen Winkelbereich von $4,7^\circ$ - 24° . Die Position des Detektors zum Laserstrahl beeinflusst die Intensität der Streulichtsignale. Wäre der Detektor senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls angebracht, würde weniger Streulicht auf den Detektor treffen. Berücksichtigt man dabei die Winkelabhängigkeit des Streulichtsignals und die zu ändernde Anordnung des Detektors, würde man für die Partikelgrößen $0,3\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$ und $3\ \mu\text{m}$ nur noch 0,4 %, 0,7 % und 1 % der Streulichtintensitäten gegenüber der im SPLAT umgesetzten Anordnung des Detektors erwarten (vgl. Abbildung 78 im Anhang). Beide Linsen sowie Lochblende und Photomultiplier befinden sich außerhalb des Vakuums. Die Auskopplung des Laserstrahls und des Streulichtsignals erfolgt durch ein Fenster. Das hat den Vorteil, dass für die Justierung des Linsensystems der Rezipient nicht belüftet werden muss. Abbildungen, die die technische Realisierung des im Rezipienten befindlichen Detektionssystems zeigen, sind im Anhang zu finden.

Im Laufe der Entwicklung des SPLAT zeigte sich, dass bei einer Fokussierung der Detektionslaser auf einen Fokus von ca. $30\ \mu\text{m}$ die Nachweiseffizienzen zu gering waren. Der Partikelstrahl weist deutlich größere Dimensionen als der Laserfokus auf, wodurch allein aufgrund geometrischer Betrachtungen ein Großteil des Partikelstrahls nicht durch den Laserfokus abgedeckt werden kann. Der ursprüngliche Grund für die Verwendung eines möglichst kleinen Laserfokus lag in der besseren räumlichen Bestimmung der Partikel begründet. Bei einem kleinen Fokus ist die Flugbahn des Partikels wesentlich besser definiert, wodurch die Treffereffizienz gesteigert werden sollte. Es zeigte sich aber im Laufe der Entwicklung, dass auch bei größeren Laserfoki die Treffereffizienz ausreichend ist. Deshalb wird aufgrund der höheren Detektionseffizienz die Faser verwendet, die die Laserstrahlen auf einen Durchmesser von ca. $180\ \mu\text{m}$ fokussiert.

3.4.2 Signalverarbeitung der Partikeldetektion

Die Verarbeitung der Streulichtsignale übernimmt der V25-Controller. Ein Aerosolpartikel wird im SPLAT nur dann detektiert und anschließend massenspektrometrisch analysiert, wenn ein Partikel Streulichtsignale an beiden Detektionslasern produziert. Denn nur unter dieser Voraussetzung führt die Partikeltrajektorie aller Wahrscheinlichkeit nach durch den Fokus des Excimerlasers. In diesem Abschnitt wird vorgestellt, welche Anforderungen die Partikeldetektion an die Elektronik stellt und wie die Signale verarbeitet werden.

Der Strom der Photomultiplier wird über einen in der hauseigenen Elektronikabteilung gebauten Verstärker mit einem einstellbaren Faktor zwischen 1 und 20 verstärkt. Wird der Detektionslaser eingeschaltet, erhöht das von der Strahlfalle in den Rezipienten zurückgestreute Licht die gemessene Spannung am Detektor in Abhängigkeit von der Laserleistung. Um das Streulicht der Aerosolpartikel nachzuweisen, muss sich das Streulichtsignal klar vom Hintergrundsignal unterscheiden lassen. Die Elektronikkarte für die Partikeldetektion ist deshalb so konzipiert, dass sich Schwellenwerte ($U_{PMT1min}$, $U_{PMT2min}$) für die Signalhöhe der Photomultiplier einstellen lassen. Die Elektronik registriert nur dann ein Signal als Partikelsignal, wenn beide Schwellen überschritten werden.

Aus der Laufzeit t_P der Partikel zwischen dem ersten und zweiten Detektionslaser wird der aerodynamische Durchmesser der Partikel bestimmt. Wird am ersten Photomultiplier ein Signal U_{PMT1} gemessen, das größer als die eingestellte Schwelle ($U_{PMT1min}$) ist, wird auf der Elektronikkarte ein Zähler ausgelöst. Dieser Zähler zählt die Zeit t_P die vergeht, bis am zweiten Photomultiplier ein Signal ($U_{PMT2} > U_{PMT2min}$) gemessen wird. Diese Zeit wird - wenn sie innerhalb eines vordefinierten Zeitfensters liegt - als Flugzeit der Partikel interpretiert und an den Messrechner geschickt.

Auf der Elektronikkarte befindet sich ein 20 MHz-Mikroprozessor, der die Flugzeit mit einer Zeitauflösung von 50 ns messen kann. Die beiden Foki der Detektionslaser befinden sich in einem Abstand von $S_1 = 29$ mm. Nach einer weiteren Flugstrecke von $S_2 = 28$ mm passieren die Partikel den Fokus des Excimerlasers. Schnelle Partikel haben eine Geschwindigkeit von ca. 300 m/s und durchqueren den ca. 400 μ m großen Fokus des Excimerlasers in ca. 1,3 μ s. Eine Einstellgenauigkeit des Auslösezeitpunktes des Excimerlasers von 50 ns ist deshalb ausreichend, um die Partikel zu treffen.

In Abbildung 18 ist ein Foto des auf einem Oszilloskop dargestellten Streulichtsignals eines Polystyrol-Partikels der Größe 400 nm zu sehen.

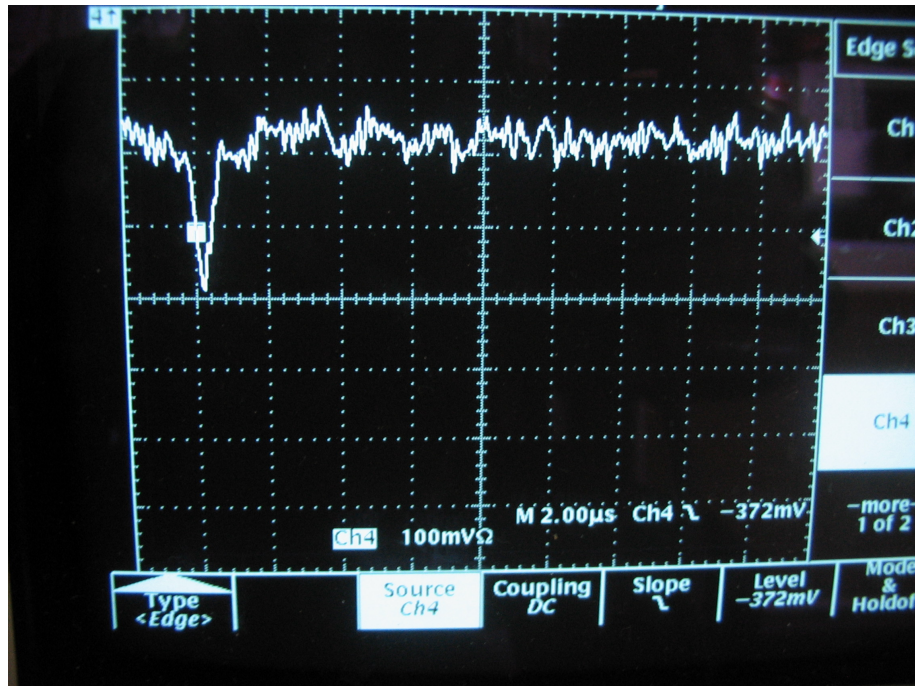


Abbildung 18: Streulichtsignal eines 400 nm Polystyrol-Partikels.

Das Streulichtsignal ist gut vom Untergrund des Photomultipliers zu unterscheiden, die Signalhöhe beträgt für dieses Partikel ca. 200 mV mit einer Halbwertsbreite von ca. 0,5 µs. Die Signale der Photomultiplier können von einem Vorverstärker bis auf den zwanzigfachen Wert ihres Ursprungssignals verstärkt werden. Abbildung 19 illustriert die Signalverarbeitung auf der Partikeldetektionskarte des V25-Controllers.

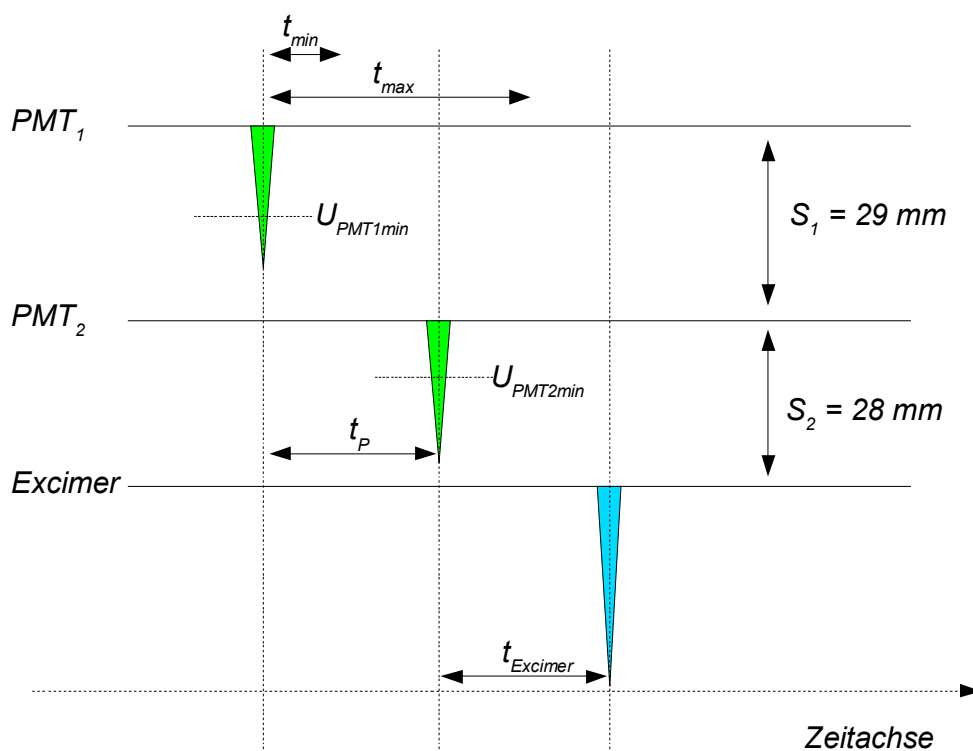


Abbildung 19: Zeitlicher Verlauf der Partikeldetektion

Es kann vorkommen, dass ein Partikel zwar den ersten Detektionslaser passiert, den zweiten aber verfehlt. Dies würde dazu führen, dass die Elektronik so lange wartet, bis ein anderes Partikel am zweiten Detektionslaser einen Puls auslöst. Dies hätte eine verfälschte Flugzeitinformation zur Folge. Aus diesem Grund ist eine Zeit t_{max} auf der Elektronikkarte wählbar, nach der ein Zurücksetzen der Zeitmessung durchgeführt wird. Löst ein Partikel am ersten Photomultiplier ein Streulichtsignal aus, werden nur Signale dann am zweiten Photomultiplier berücksichtigt, die innerhalb der Zeit t_{max} gemessen werden. Für Zeiten die größer als t_{max} sind, ist die Signalverarbeitung am zweiten Photomultiplier ausgeschaltet.

Weiterhin ist bis zur Zeit t_{max} die Signalverarbeitung für den ersten Photomultiplier blockiert. Denn es könnte ebenso vorkommen, dass ein zweites Partikel kurz nach einem anderen den ersten Detektionslaser passiert, bevor das erste Partikel den zweiten Laser erreicht hat. Die Zeit t_{max} ist experimentell bestimmt und liegt momentan bei 400 μs . Dies entspricht der Flugzeit der maximal detektierbaren langsamsten Partikelgrößen von ca. 3 μm . Es ist sinnvoll t_{max} so gering wie möglich zu wählen, um möglichst schnell wieder mit der Elektronik messen zu können und Totzeiten gering zu halten.

Weiterhin kann eine Zeit t_{min} vorgegeben werden, die der Flugzeit der schnellsten Partikel entspricht. Dadurch wird der Effekt minimiert, dass ein anderes als das an PMT₁ detektierte Partikel das Signal an PMT₂ auslöst.

Ist das Zeitfenster $\Delta t = t_{\max} - t_{\min}$ so gewählt, dass die schnellsten und die langsamsten Aerosolpartikel eine Flugzeit innerhalb dieses Zeitfensters haben, werden dadurch Koinzidenzfehler minimiert.

3.4.3 Bestimmung der Auslöseverzögerung des Excimerlasers

Die Flugzeitinformation der Partikel wird weiterhin dazu benutzt, um den Ionisationslaser (Excimer) zur Zeit t_{Excimer} auszulösen (s. Abbildung 19). Dies ist die Zeit, die zwischen der Detektion des zweiten Streulichtsignals und dem Eintreffen des Partikels am Ionisationsort vergeht. Da der Ionisationslaser eine kurze Pulsdauer von 8 ns hat, ist es notwendig den Ionisationslaser zu einem genau definierten Zeitpunkt auszulösen. Der Fokus des Ionisationslasers befindet sich 28 mm hinter dem des zweiten Detektionslasers. Der Laserpuls muss daher einige Mikrosekunden nach dem zweiten Detektionssignal ausgelöst werden. Diese Zeit ist abhängig von der Geschwindigkeit der Aerosolpartikel und der exakten Länge von S_2 . Der Laserpuls wird durch einen TTL-Impuls ausgelöst, der vom V25-Controller an den Excimer-Laser geschickt wird.

Aus der Flugzeit der Partikel zwischen erstem und zweitem Detektionslaser t_p wird die Zeit t_{Excimer} ermittelt, zu der der Excimerlaser ausgelöst werden soll. Es ist die Zeit, die ein Aerosolpartikel benötigt, um die Strecke (S_2) zwischen zweitem Detektionslaser und Ionisationslaser zurückzulegen, korrigiert um die Auslöseverzögerung des Excimerlasers. t_{Excimer} kann ebenfalls mit einer Genauigkeit von 50 ns eingestellt werden. Die Zeit t_{Excimer} hängt vom Verhältnis der Strecken zwischen den beiden Detektionslasern S_1 , der Strecke zwischen zweitem Detektionslaser und dem Ionisationslaser S_2 , der Flugzeit der Partikel t_p und der Auslöseverzögerung des Excimerlasers V ab. Der benutzte Excimerlaser zeichnet sich durch eine sehr geringe Auslöseverzögerung von 5 ns nach dem Eintreffen des TTL-Impulses aus. Die Zeit t_{Excimer} mit der der TTL-Puls an den Excimerlaser geschickt wird, ergibt sich daher nach:

$$t_{\text{Excimer}} = \left(\frac{S_1}{S_2}\right)t_p - V \quad (27)$$

Da die exakten Abstände zwischen den Lasern nicht genau genug bekannt sind und sich mit jeder Neujustierung der Laserstrahlen geringfügig ändern, muss das Verhältnis S_1/S_2 experimentell bestimmt werden.

Die Elektronikkarte hat eine bestimmte Totzeit, die vom eingebauten Prozessor abhängt. Die komplexe Verarbeitung der Partikelsignale erlaubt mit dem momentan verwendeten Prozessor eine maximale Partikeldetektionsrate von 5 Hz, bis zu der die Partikelsignale problemlos gemessen und verarbeitet werden können. Diese Limitierung stellt für normale Partikelkonzentrationen (Raumluft) keine Beeinträchtigung dar. Lediglich bei

höheren Anzahlkonzentrationen ist diese Grenze ein limitierender Faktor, wodurch Partikel alleine wegen der Totzeit der Elektronik nicht detektiert werden können. Der Einbau eines leistungsfähigeren Prozessors könnte die maximale Detektionsrate erhöhen.

Neben der Flugzeit der Aerosolpartikel wird auch die Intensität des Streulichtsignals an beiden Photomultipliern gemessen. Die Fläche der Streulichtsignale wird direkt auf der Partikeldetektionskarte des V25-Controllers integriert und auf dem Display angezeigt. Die Informationen der Partikelflugzeit und der Streulichtintensitäten wird dann als eine ASCII-Zeichenkette vom V25-Controller an den Messrechner geschickt, dort grafisch dargestellt und gespeichert.

3.5 Ablation / Ionisation

Zur Verdampfung und Ionisation der Aerosolpartikel wird ein Excimer-Laser (*Excited state dimers*) verwendet (Lambda Physik, Optex), der einen intensiven UV-Lichtpuls erzeugt. Der Laser arbeitet mit einem Gasgemisch aus Argon und Fluor, das Laserpulse der Wellenlänge von 193 nm hervorruft. Dies entspricht einer Photonenenergie von:

$$E = h \frac{c}{\lambda} = 6,4 \text{ eV} \quad (28)$$

Wobei:	E	:	Photonenenergie in eV
	h	:	Planck'sches Wirkungsquantum ($4,1 \cdot 10^{-15}$ eVs)
	c	:	Lichtgeschwindigkeit in ms^{-1}
	λ	:	Wellenlänge des Lasers m

Da typische Ionisationsenergien von vielen Atomen und Molekülen bei ca. 8 -15 eV liegen, werden für deren Ionisierung mindestens zwei Photonen pro Ionisationsprozess benötigt. Der Laserstrahl besitzt eine Pulslänge von 8 ns und einen Strahlquerschnitt von 7 mm x 4 mm. Die maximale Puls-Energie liegt bei 12 mJ, die maximale Repetitionsrate liegt bei 200 Hz. Der Laserstrahl hat beim Austritt aus dem Gehäuse eine Leistungsdichte von $\sim 5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$. Diese Leistungsdichten reichen nicht aus, um die Aerosolpartikel zu verdampfen, deshalb wird der Laserpuls fokussiert.

Der Laserstrahl wird über einen Spiegel und eine Quarzglaslinse (Linos Photonics, $f = 300 \text{ mm}$) in den Rezipienten eingekoppelt. Die Fokussierlinse hat eine Brennweite bei $\lambda = 193 \text{ nm}$ von 272 mm. Die Transmission bei dieser Wellenlänge beträgt laut Hersteller 88 %. Die Linse fokussiert den Laserstrahl auf eine Größe von ca. $400 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$. Dies führt zu Leistungsdichten im Fokus des Excimerlasers in der Größenordnung von $\sim 5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$, was zur Verdampfung und Ionisation für einen Großteil der im atmosphärischen Aerosol vorkommenden Substanzen ausreicht. In

Tabelle 5 ist eine Übersicht über die Leistungsdichten der Ionisationslaser von verschiedenen Online-Laserablationsmassenspektrometern zu finden.

Tabelle 5: Zusammenstellung der Leistungsdichten der Ionisationslaser verschiedener Online-Lasermassenspektrometer

Instrument	Leistungsdichte in W/cm ²	Literaturquelle	Wellenlänge in nm
RSMS II	4*10 ⁹	[Neubauer1995]	248
LAMPAS 2	9*10 ⁹	[Trimborn2000]	337
ATOFMS	3*10 ⁸	[Su2004]	266
PALMS	2-5*10 ⁹	[Murphy2006b]	193
SPLAT-MS	30-100	[Zelenyuk2005]	193
SPLAT	5*10 ⁸	Diese Arbeit	193

Bei allen in der Tabelle aufgeführten Aerosolmassenspektrometern werden gepulste Laser benutzt, die etwa die gleichen Leistungsdichten haben. Nur das SPLAT-MS von [Zelenyuk2005] besitzt eine wesentlich geringere Leistungsdichte, da bei diesem Instrument der Prozess der Verdampfung und Ionisation mit zwei getrennten Lasern durchgeführt wird. Ein CO₂-Laser verdampft die Partikel, deshalb benötigt der anschließende Ionisationslaser eine wesentlich geringere Leistungsdichte.

In Abbildung 20 ist der Strahlverlauf des Excimerlasers dargestellt. Spiegel und Linse sind auf einer optischen Bank (Spindler und Hoyer) befestigt. Ein Adapterkopf verbindet das Lasergehäuse mit der optischen Bank. Der Spiegel kann in seiner horizontalen Position bewegt werden und seine Neigung kann verändert werden. Dadurch kann der Fokus des Excimerlasers auf den Partikelstrahl ausgerichtet werden.

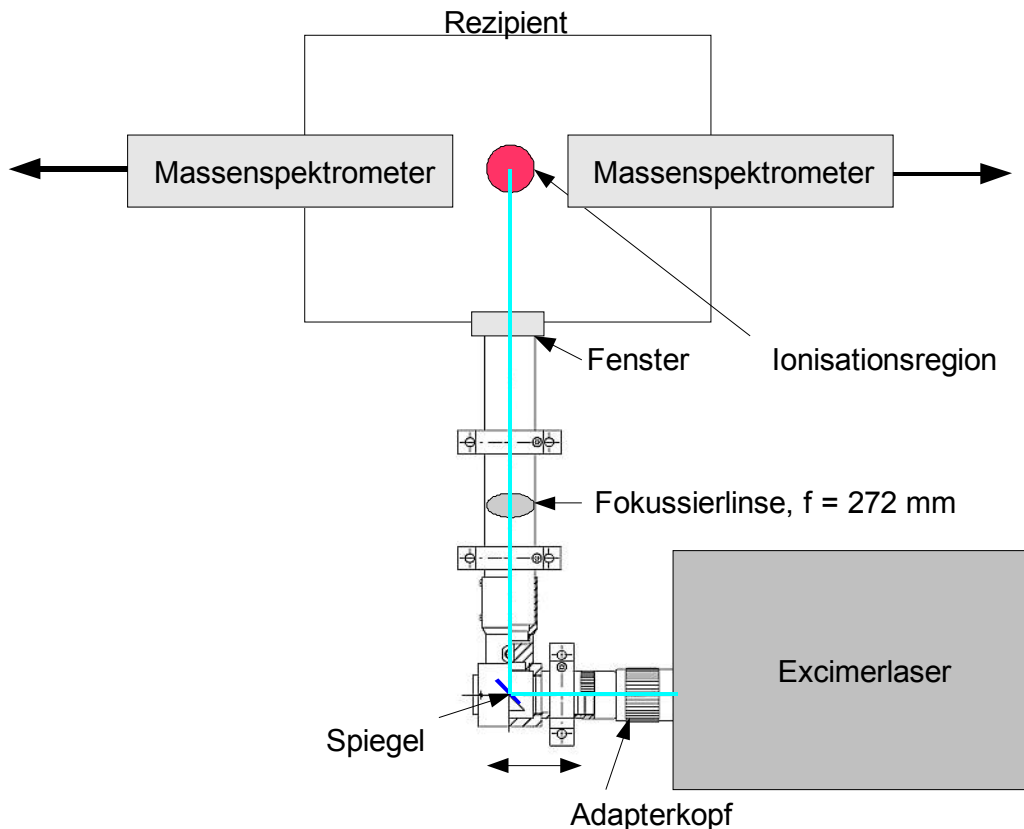


Abbildung 20: Darstellung des Strahlverlaufs des Verdampfungs- und Ionisationslasers

Der Spiegel reflektiert das Laserlicht fast vollständig in den Rezipienten. Der Laserstrahl passiert auf dem Weg zur Ionisationsregion ein Quarzglasfenster an der Unterseite des Rezipienten. Die Transmission dieses Fensters beträgt ebenfalls lt. Hersteller 88 %. Insgesamt gehen ca. 25 % der emittierten Laserleistung an den optischen Bauelementen verloren. Weiterhin werden ca. 5 % der Laserleistung des Strahles in der Luft absorbiert [Wollny2003]. Dadurch stehen für die Verdampfung und Ionisation der Aerosolpartikel ca. 70 % der emittierten Laserleistung zur Verfügung. Die Laserleistung wird im Gerät durch einen internen Energie-Monitor gemessen. Dieser muss von Zeit zu Zeit durch ein externes Gerät (Coherent, Fieldmaster GS) kalibriert werden.

Der Excimerlaser wird über eine serielle Schnittstelle durch den PC angesteuert. Die Pulsenergie des Laserstrahls wird durch einen internen Energiemonitor gemessen und die Energie der einzelnen Laserpulse vom Computer aufgezeichnet. Die Pulsenergie des Lasers nimmt mit der Zeit und mit der Zahl der Laserpulse ab. Deshalb muss der Laser nach ca. 100000 Pulsen oder einer Dauer von 2-3 Tagen neu mit der Gasmischung befüllt werden.

3.6 Massenspektrometer

Die durch den Excimerlaserpuls produzierten positiven und negativen Ionen werden beim SPLAT mit Hilfe zweier Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen (siehe Kapitel 2.1.4). Die im SPLAT zum Einsatz kommenden Flugzeitmassenspektrometer sind kommerziell¹⁰ erhältlich und wurden teilweise den Gegebenheiten im SPLAT angepasst. Die Ionenquelle musste völlig neu konzipiert werden.

3.6.1 Aufbau des Massenspektrometers

An den Rezipienten des SPLAT wurden zwei Flugzeitmassenspektrometer mit jeweils einem Ionenreflektor angebaut. Die Ionenquelle im Inneren des Rezipienten musste neu entworfen werden, denn die kommerziell erhältliche Ionenquelle konnte aufgrund ihrer Größe nicht verwendet werden. Ein Foto des geöffneten Rezipienten mit der Ionenquelle ist in Abbildung 21 zu erkennen.

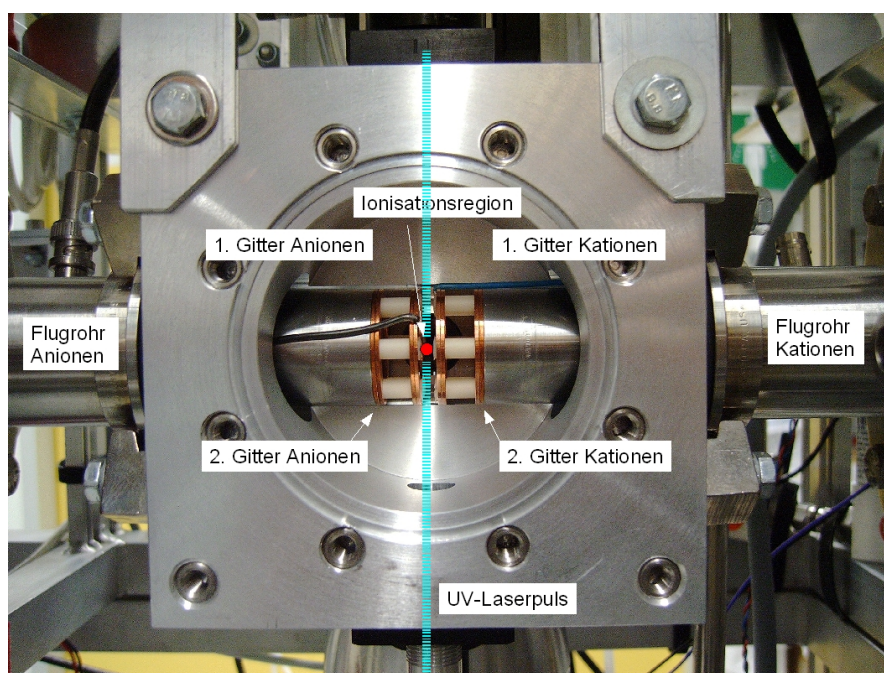


Abbildung 21: Foto der Ionenquelle innerhalb des Rezipienten des SPLAT

In der Mitte des Rezipienten trifft der in der Abbildung blau eingezeichnete UV-Laserpuls idealerweise auf das Aerosolpartikel, das in rot dargestellt ist. Im Abstand von jeweils 5 mm vom Mittelpunkt des Rezipienten befinden sich die ersten Beschleunigungsgitter. Dabei handelt es sich um Gitter aus Kupferdrähten¹¹ mit einer

¹⁰ RM Jordan Inc., USA

¹¹ E.A. Giessen GmbH

Dicke von 0,04 mm und einer Maschenweite von 0,55 mm. Die Transmission der Ionen durch das Gitter beträgt lt. Hersteller 88 %. Die Gitter werden zwischen zwei Kupferringen mit einem Innendurchmesser von 20 mm eingespannt. In einem Abstand von 10 mm hinter den ersten Beschleunigungsgittern befinden sich zwei weitere Beschleunigungsgitter, die ebenfalls durch zwei Kupferringe befestigt sind. Zur Erhöhung der Massenauflösung sind diese Beschleunigungsgitter in einer Wiley-McLaren-Anordnung aufgebaut [WileyMcLaren1955]. Die beiden Beschleunigungsgitter werden durch jeweils sechs Teflon-Schrauben am Flugrohr befestigt. Dadurch sind sie elektrisch voneinander getrennt, und es lassen sich unterschiedliche Spannungen an den Gittern anlegen. An die Gitter werden negative (positive) Beschleunigungsspannungen angelegt, die die Kationen (Anionen) aus der Ionisations-region entfernen und in die Flugröhren beschleunigen. Eine Zeichnung des Flugzeit-massenspektrometers ist in Abbildung 22 dargestellt.

In das SPLAT wurden einzelne kommerziell erhältliche Bauelemente für Flugzeit-massenspektrometer implementiert. Es wurden die folgenden Bauelemente mit den dazugehörigen Bezeichnungen eingebaut: die Multikanalplatten-Detektoren (C-701/25), die Flugrohre (C-855) und die dazugehörigen Abschirmungen (D-679), sowie die Ionenreflektoren (C-852).

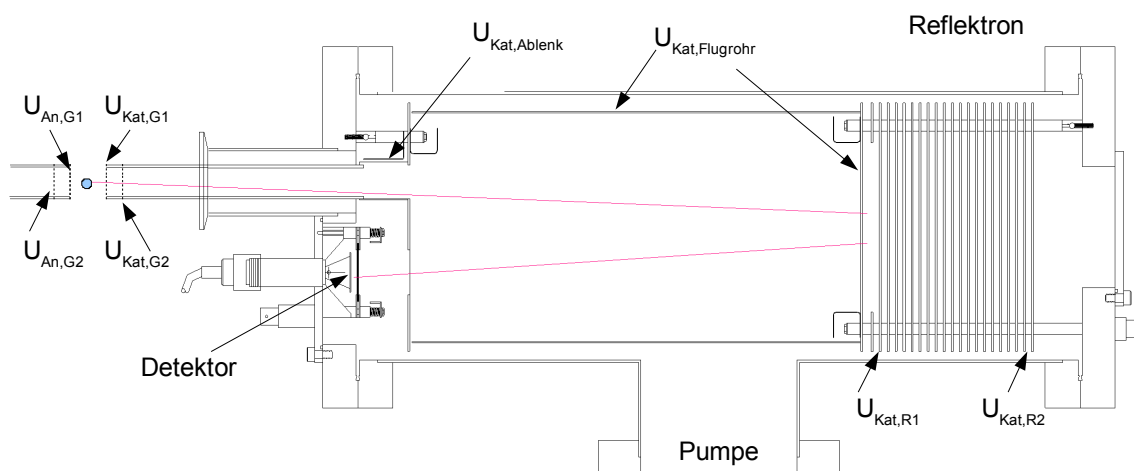


Abbildung 22: Zeichnung des Flugzeitmassenspektrometers für die Kationen

Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in dieser Abbildung nur das Massenspektrometer für die Kationen eingezeichnet. Das zweite Massenspektrometer für die Anionen ist symmetrisch zu dem hier dargestellten, die angelegten Spannungen unterscheiden sich allerdings. Die verdampften Komponenten der Aerosolpartikel werden in der Mitte des Rezipienten bei einem Potential von 0 V ionisiert. An den Beschleunigungsgittern liegen die Spannungen $U_{\text{Kat,G1}} = -1000 \text{ V}$ und $U_{\text{An,G1}} = +1000 \text{ V}$. Durch das elektrische Feld werden die Kationen in das Flugzeitmassenspektrometer für die Kationen

beschleunigt, die Anionen in das in der Zeichnung fehlende Massenspektrometer für die Anionen.

Die gesamte Flugstrecke der Ionen von der Ionisationsregion bis zum Mikrokanalplattendetektor beträgt ca. 1 m. Diese Strecke kann sich leicht ändern und hängt von der Eindringtiefe der Ionen in das Reflektron ab. Bis zum zweiten Beschleunigungsgitter werden die Ionen durch die Spannung $U_{\text{Kat,G2}} = U_{\text{Kat,Flugrohr}}$ beschleunigt und fliegen anschließend im feldfreien Raum mit konstanter Geschwindigkeit bis zum Reflektron weiter. Mit der an den Ablenkplatten anliegenden Spannung $U_{\text{Kat,Ablenk}}$ kann die Ionenflugbahn beeinflusst werden, um die Ionen senkrecht zu ihrer Flugbahn auf den Detektor abzulenken. Beim Eintritt in das Reflektron werden die Ionen durch die am ersten Gitter des Reflektrons anliegende Spannung $U_{\text{Kat,R1}}$ abgebremst.

Das Reflektron selbst besteht aus 20 Metallplatten, die hintereinander in einem Abstand von 4 mm angeordnet sind. Jede dieser Metallplatten besitzt in der Mitte eine rechteckförmige Öffnung, um den Ionen ein Durchfliegen zu ermöglichen. Die erste (R1) und die letzte (R2) Metallplatte besitzen jeweils ein Metallgitter. An diese Gitter können die Spannungen $U_{\text{Kat,R1}}$ und $U_{\text{Kat,R2}}$ angelegt werden. Die Metallplatten sind jeweils über einen 200 Ω -Widerstand miteinander elektrisch verbunden, die für einen konstanten Spannungsabfall an den einzelnen Stufen zwischen R1 und R2 sorgen. An das Gitter R2 wird eine positive Spannung $U_{\text{Kat,R2}}$ angelegt, wodurch die Flugbahn der Ionen umgekehrt wird. Die Kationen werden jetzt durch das positive Potential an R2 in Richtung des Gitters R1 abgestoßen. Auf diesem Weg werden sie durch das negativer werdende Potential beschleunigt von $U_{\text{Kat,R1}}$ und $U_{\text{Kat,Flugrohr}}$ beschleunigt.

Nach dem Verlassen des Reflektrons fliegen die Ionen unbeschleunigt bis zum Multikanalplatten-Detektor (Scientific Instruments, 40:1, 25 mm). Der Detektor besteht aus einer großen Anzahl parallel angeordneter Kanäle, die ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 40:1 besitzen. Der Radius der aktiven Fläche des Detektors beträgt 25 mm. Der Detektor besteht aus zwei Multikanalplatten in Chevron-Anordnung, an die jeweils maximal 1000 V angelegt werden dürfen. Dieser Detektortyp eignet sich besonders für die Flugzeitmassenspektrometrie, denn die am Detektor auftreffenden Ionen erzeugen einen zeitabhängigen Strom, der in Verbindung mit der Flugzeit der Ionen Aufschluss über die Masse der produzierten Ionen gibt. Die Flugzeit der Ionen kann durch den Laserpuls und das Auftreffen der Ionen auf den Detektor eindeutig bestimmt werden. Wenn ein Ion auf den Mikrokanalplatten-Detektor trifft, wird dort ein primäres Elektron erzeugt. Dieses Elektron wird im Kanal beschleunigt und löst eine Elektronenlawine aus, die ein ausreichend großes Stromsignal erzeugt. Die Nachweiseffizienz einzelner Ionen ist abhängig von deren Energie und beträgt bis zu 80 %¹². Das Stromsignal wird beim Massenspektrometer für die Kationen direkt über ein BNC-

12 lt. Herstellerangabe, Scientific Instruments GmbH, Gilching, Deutschland

Kabel (Widerstand 50 Ω) an eine digitale Oszilloskopkarte geleitet. Beim Massenspektrometer für die Anionen muss das Signal zuerst über einen Kondensator ausgekoppelt werden, da das Signal auf einem Potential von ca. 3300 V liegt und somit nicht direkt verarbeitet werden kann.

In den Anionen-Massenspektren wurde in früheren Arbeiten ein intensives Signal beobachtet, das durch im Ionisationsprozess frei werdende Elektronen ausgelöst wurde [Wollny2003]. Der Autor schlug vor, die Elektronen mit einem Permanentmagneten abzulenken, und sie dadurch von den negativen Ionen zu trennen. Dieser Vorschlag wurde beim SPLAT realisiert, und zwei Permanentmagneten an das Flugrohr angebracht, die die Elektronen aus der Flugbahn der Anionen entfernen. Durch das von den starken Permanentmagneten erzeugte magnetische Feld werden Elektronen von ihrer Flugbahn durch die Lorentzkraft abgelenkt, die Flugbahn der Ionen bleibt nahezu unbeeinflusst. Grund dafür ist die gegenüber den Ionen etwa 1800-fach geringere Masse der Elektronen.

Eine Zusammenfassung der an die beiden Flugzeitmassenspektrometer angelegten Spannungen ist in Tabelle 6 zu finden.

Tabelle 6: Spannungen an den Flugzeitmassenspektrometern

Bauelement	Spannungen für Kationen-MS in kV	Spannungen für Anionen-MS in kV
1.Extraktionsgitter	- 1	+ 1
2.Extraktionsgitter	- 2,3	+ 2
Ablenkplatte	-2	+2,25
1.Gitter Reflektron	- 0,775	+1
2.Gitter Reflektron	+ 0,37	-0,2
Detektor	- 2,1	3,3

Obwohl die Abmessungen für beide Massenspektrometer identisch sind, unterscheiden sich die angegebenen Spannungen. Mit zunehmender Betriebsdauer reduziert sich die Verstärkung des Detektors, sodass die Spannungen an den Mikrokanalplattendetektoren nachreguliert werden müssen. Der gesamte Spannungssatz wurde experimentell bestimmt, eine ausführliche Beschreibung dazu ist in Kapitel 4 gegeben.

3.7 Hardware und Software der Datenaufnahme

In diesem Abschnitt wird die zur Aufnahme der Massenspektren nötige Hard- und Software vorgestellt, die eingesetzt wird, um möglichst viele Informationen aus dem zeitabhängigen Ionensignal am Detektor zu erhalten.

3.7.1 Hardware

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben erfolgt die Steuerung und Regelung des Massenspektrometers über den V25-Controller. Die Partikeldaten (Flugzeit, Intensität des Streulichtsignals) werden ebenfalls vom V25-Controller erfasst und über eine serielle Schnittstelle an den Messrechner übergeben. Bei dem Messrechner handelt es sich um einen Industriecomputer, der mit Einsteckkarten der Industrienorm Compact-PCI-6U bestückt werden kann. In das nur eine Höheneinheit flache 19“-Gehäuse (Kontron, XL1100) ist das Motherboard und eine digitale Oszilloskopkarte eingebaut. Bei dem Computer (Kontron, CP6000) handelt es sich um einen 1,6 GHz Pentium M-Prozessor mit einem Arbeitsspeicher von 1 GB und einer Festplatte von 30 GB Größe. Die ausziehbare Tastatur und der Monitor (U.T.E. Electronic, KB-115) sind ebenfalls in einem 19“-Gehäuse untergebracht. Bei der Auswahl des Computers und des Monitors/Tastatur wurde im Hinblick auf spätere Feld- und Flugzeugeinsätze auf ein möglichst kompaktes Design Wert gelegt. Beide Komponenten zusammen belegen im Rahmen des SPLAT lediglich zwei Höheneinheiten eines 19“-Gehäuses.

Für die Erfassung der Massenspektren wird eine digitale Oszilloskopkarte (Acqiris, DC 240) verwendet. Mit dieser Karte werden die Signale der beiden Multikanalplatten-Detektoren direkt eingelesen und gespeichert. Die Oszilloskopkarte hat zwei Eingangskanäle mit einer maximalen Abtastrate von 2 GS/s, einer Bandbreite von 500 MHz und einer Auflösung von 8 Bit. Es können maximal 256000 Datenpunkte pro Spektrum mit einer Zeitauflösung von 1 ns auf beiden Kanälen aufgenommen werden. Die Oszilloskopkarte kann über ein externes Signal getriggert werden. Dazu wird ein TTL-Impuls benutzt, der bei jedem Schuss vom Excimerlaser gesendet wird. Dadurch kann die Aufnahme der Massenspektren mit dem Ionisationszeitpunkt der Aerosolpartikel synchronisiert werden. Bedingt durch die hohe Bandbreite von 500 MHz beträgt die höchste einstellbare Zeitauflösung beträgt 0,5 ns, d.h. in einem Spektrum beträgt der zeitliche Abstand zwischen zwei Punkten 0,5 ns. Dabei kann allerdings nur auf einem Kanal ein Massenspektrum mit einer Länge von maximal 256 μ s aufgenommen werden. Werden beide Eingangskanäle der Oszilloskopkarte verwendet, beträgt die maximale Zeitauflösung 1 ns. Dies ist für den Betrieb des SPLAT völlig ausreichend, was folgende Abschätzung zeigt:

Betrachtet man ein Ion mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von $m/z = 299$ und ein Ion mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von $m/z = 300$, beträgt die Zeitdifferenz Δt , mit der beide Ionen am Detektor eintreffen ca:

$$\Delta t = \sqrt{\frac{mS^2}{2 \cdot 300 \cdot eU}} - \sqrt{\frac{mS^2}{2 \cdot 299 \cdot eU}} \approx 46 \text{ ns} \quad (29)$$

wobei:	m	:	Ionenmasse in kg
	S	:	Flugstrecke der Ionen in m (1 m)
	e	:	Elementarladung in C ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C)
	U	:	Beschleunigungsspannung in V (2000 V)

Die Molekülmassen, die das SPLAT analysieren soll, betragen in den meisten Fällen nicht mehr als $m/z = 300$, sodass die Zeitauflösung und die Anzahl der maximal aufnehmbaren Punkte der Oszilloskopkarte völlig ausreicht.

Die physikalische Größe eines Massenspektrums auf der Festplatte in kB impliziert eine Begrenzung in der Geschwindigkeit der Datenaufnahme. Je mehr Datenpunkte aufgenommen werden, desto weniger Massenspektren pro Zeiteinheit können auf dem Computer gespeichert werden. Momentan werden 10000 Punkte pro Massenspektrum mit einer Zeitauflösung von 4 ns gespeichert. Insgesamt werden ca. 200000 Zeichen in eine Datei geschrieben, damit ergibt sich eine Dateigröße pro Partikelspektrum von ca. 200 kB. Die maximale Abspeicherrate, die nur durch die Dauer der Datenabspeicherung begrenzt wird, wurde mit Hilfe eines externen Pulsgenerators (Thurbley Thandar Instruments, TGP110) bestimmt. Dabei wurden TTL-Pulse unterschiedlicher Frequenz erzeugt, die die Oszilloskopkarte triggern und damit ein Abspeichern simulieren. Die maximale Abspeicherrate ergibt sich für die maximale Frequenz, bei der der Computer die Spektren noch verzögerungsfrei abspeichern kann. Diese Frequenz wurde zu $f_{\max} \approx 15$ Hz bestimmt. Die Datenaufnahme wird also momentan auf Grund der Abspeicherung auf ca. 15 Partikel pro Sekunde beschränkt.

3.7.2 Software

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für das SPLAT eine Datenauswertesoftware geschrieben, die es erlaubt alle relevanten Daten in den Computer einzulesen, darzustellen und abzuspeichern. Dafür wurde ein Programm in der datenflussorientierten Programmiersprache „Labview“¹³ entwickelt. Diese Programmierumgebung eignet sich gut zur Steuerung komplexer Geräte und ist auch in der Flugzeit-aerosolmassenspektrometrie schon zum Einsatz gekommen, u.a. in [Thomson2000].

Die in Labview geschriebene Software wird beim SPLAT ausschließlich auf dem Messrechner betrieben. Im Gegensatz dazu wird der V25-Controller, wie in Abschnitt 3.2 bereits erwähnt, durch ein Pascal-Programm gesteuert. Die Software des Messrechners übernimmt eine Reihe von Aufgaben:

- Verarbeitung und Darstellung der Massenspektren
- Kalibration der Massenspektren

¹³ National Instruments, USA, Version 7 Express

- Steuerung und Überwachung der Parameter des Detektionslasers sowie des Excimerlasers (Laserleistung, Temperatur, usw.)
- Verarbeitung und Darstellung der Streulichtsignale der Aerosolpartikel und Umwandlung in Partikelgrößeninformation
- Verarbeitung und Darstellung der Statusparameter

Die Oberfläche der Software des Messrechners ist in Abbildung 23 zu sehen. Die thematisch zusammengehörenden Bereiche sind auf einzelnen Registrierkarten angeordnet, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die sechs Bereiche können im oberen Teil ausgewählt werden, hier dargestellt ist die Registrierkarte zur Darstellung der Massenspektren („mass spectra“).

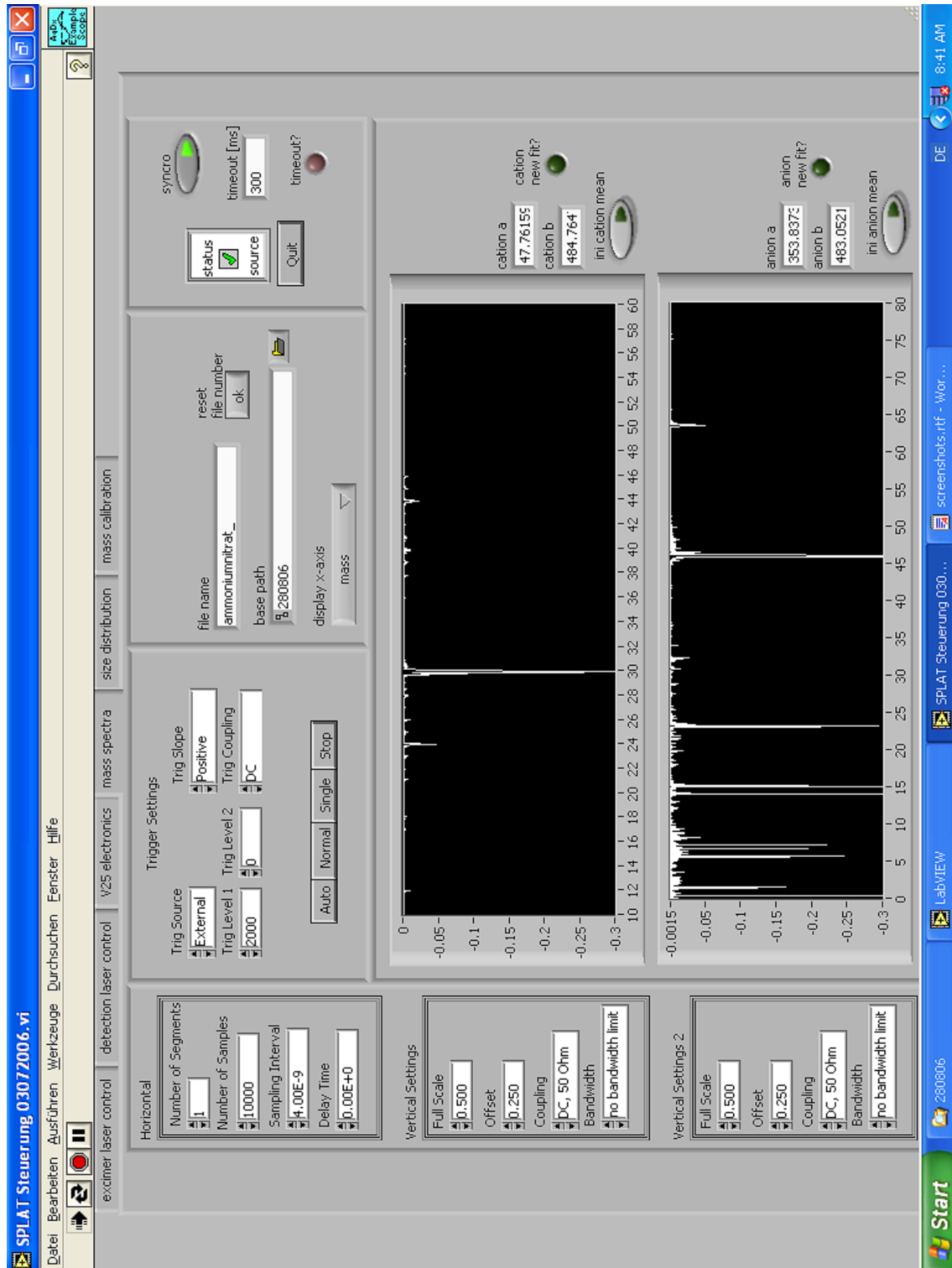


Abbildung 23: Registrierkarte „mass spectra“ zur Darstellung und Speicherung der Massenspektren

Auf der linken Seite der Abbildung können die Einstellungen für die digitale Oszilloskopkarte - wie z.B. Aufnahmezeit und Zeitauflösung - vorgenommen werden. Die Massenspektren der Kationen werden im oberen der beiden Graphen dargestellt, die Spektren der Anionen im unteren Bild. Die Spektren werden in Echtzeit auf dem

Bildschirm angezeigt. Es besteht die Möglichkeit, entweder die Flugzeiten der Ionen oder direkt das Massenspektrum darstellen zu lassen. Dazu ist eine Kalibration zwischen Flugzeit und Masse der Ionen notwendig. Die Kalibration wird auf der Registrierkarte „mass calibration“ der Software vorgenommen und liefert Kalibrationsparameter, die rechts von den Spektren zu finden sind. Diese Kalibrationsparameter können während des Betriebes des Massenspektrometers geändert werden, falls die Spannungen während des Betriebs geändert werden müssen und dies eine Neu-anpassung der Kalibrationsparameter erforderlich macht.

- Über die Registrierkarte „excimer laser control“ kann der Excimerlaser gesteuert und ausgelesen werden. Es werden alle wichtigen Betriebsparameter des Lasers erfasst und dargestellt. Die Energie jedes einzelnen Laserpulses wird in die gleiche Datei geschrieben, die auch die Massenspektren enthält.
- Die Registrierkarte „detection laser control“ erlaubt die Steuerung und Überwachung der Leistung des Detektionslasers. Damit werden eventuelle Schwankungen in der Laserleistung erfasst, die Einfluss auf die Intensität der Streulichtsignal haben könnte.
- Weiterhin ist in der Software auf der Registrierkarte „V25 electronics“ eine Darstellung der Betriebsparameter des SPLAT implementiert. Alle wichtigen Drücke und Temperaturen werden überwacht und bei Verlassen der Sollwerte wird eine Warnung angezeigt. Die Betriebsparameter aller Turbomolekularpumpen - wie z. B. Umdrehungszahl und Leistungsaufnahme - werden überwacht, dargestellt und gespeichert.
- Auf der Registrierkarte „size distribution“ sind Informationen über die Größen der Aerosolpartikel zu finden. Neben der Flugzeit zwischen beiden Detektionslasern wird direkt die Größenverteilung sowie die Intensität des Streulichtsignals der Partikel in Echtzeit dargestellt. Diese Registrierkarte ist in Abbildung 24 dargestellt.
- Auf der Registrierkarte „mass calibration“ ist eine Kalibrationsroutine implementiert, die eine Kalibration zwischen Flugzeit der Ionen und Masse-zu-Ladungsverhältnis durchführt (Beschreibung der Kalibration in Kapitel 3.8).

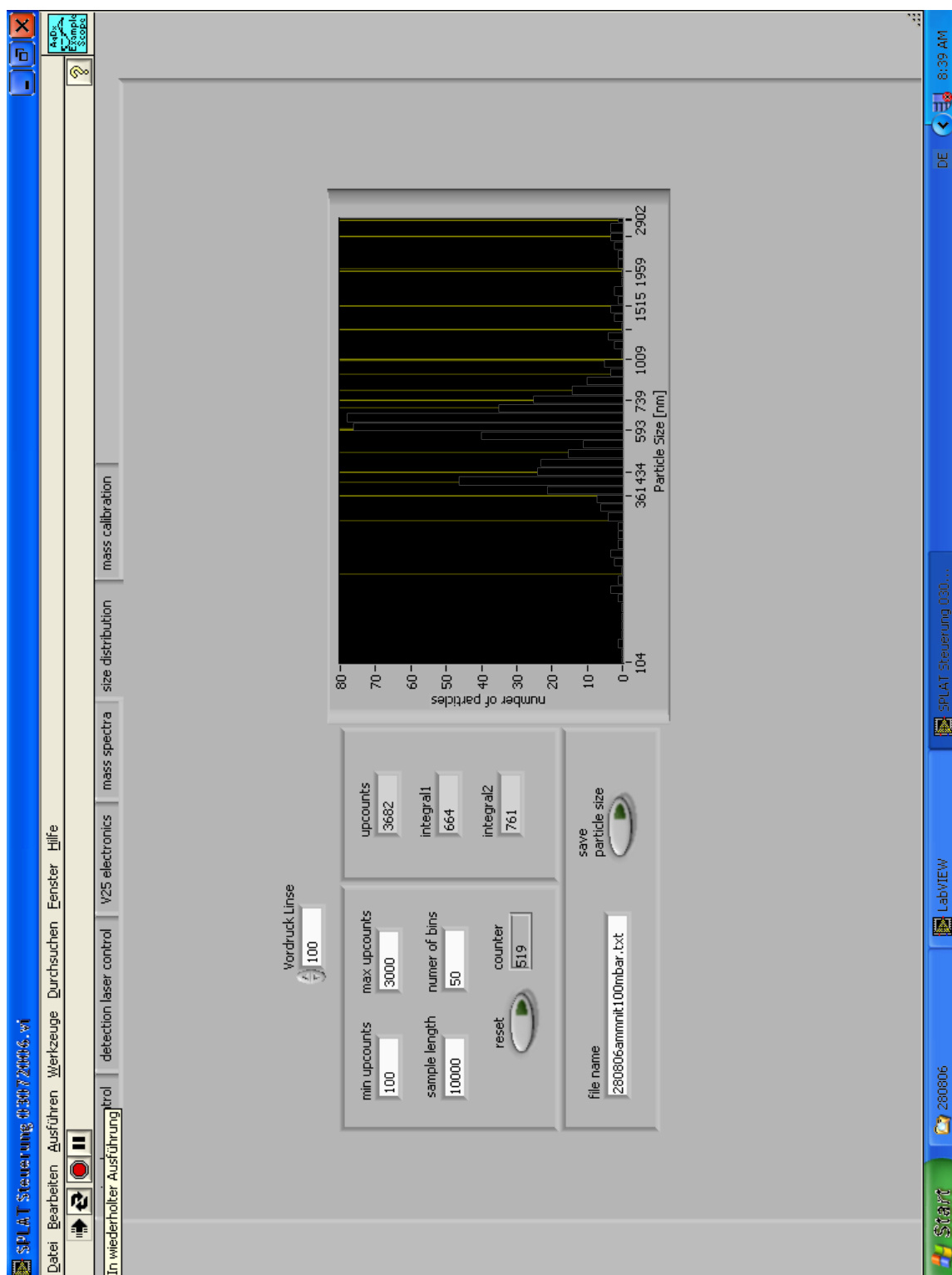


Abbildung 24: Registrierkarte „size distribution“ zur Darstellung und Speicherung der Partikelgrößen

Auf die Festplatte des Messrechners werden drei Typen von Dateien geschrieben:

1. Massenspektren
2. Partikelflugzeiten zwischen den Detektionslasern und Streulichtintensität
3. Betriebsparameter

In die Datei des ersten Typs werden für jeden von der Detektionselektronik getriggerten Laserpuls ein Spektrum für Kationen und Anionen in eine gemeinsame Datei geschrieben. Als Kopfzeile dieser Datei werden darüberhinaus noch die Partikelflugzeit, Aufnahmezeitpunkt, Pulsenergie des Excimerlasers und die Einstellungen des Oszilloskops mit abgespeichert. Somit kann aus einer Datei sowohl die chemische Information als auch die Größeninformation des Partikels entnommen werden. Die Daten werden als ASCII-Zeichen in eine Datei geschrieben, die 10001 Zeilen enthält. Die erste Zeile enthält als Kopfzeile die o.g. Informationen. Die Zeilen 2 bis 10001 enthalten zwei Spalten. Die erste Spalte beinhaltet das Massenspektrum der Kationen, die zweite Spalte das Massenspektrum der Anionen. Diese Datei hat eine Größe von ca. 200 kB.

In die Datei des zweiten Typs werden zusätzlich die Informationen der Detektionsoptik geschrieben. Aus dieser Datei kann dann leicht eine Größenverteilung erstellt werden. Sie enthält den Aufnahmezeitpunkt der detektierten Partikel, die Flugzeit zwischen erstem und zweitem Detektionslaser und die Intensität der beiden Streulichtsignale.

In die Datei des dritten Typs werden die Betriebsparameter des SPLAT protokolliert. Diese Datei enthält die Drücke im Massenspektrometer, den Vordruck der Aerodynamischen Linse und die Betriebsparameter der Turbomolekularpumpen. Die Abspeicherrate der Betriebsparameter ist in der Software einstellbar. In dieser Datei lassen sich eventuelle Fehler des Instrumentes lokalisieren.

Während des Betriebes des SPLAT fallen Daten in einer nicht zu vernachlässigenden Größenordnung an. Bei einer Detektionsrate von 5 Partikeln pro Sekunde fallen in einer Stunde Betriebsdauer ca. 3,6 GB an Daten an. Dies erfordert eine umfangreiche Nachbearbeitung der Daten. Bei „normalen“ Aerosolkonzentrationen in der Raumluft (ca. $1000\#/cm^3 > 0,3\mu m$) fallen diese enormen Datenmengen allerdings nicht an, denn dann ist nur mit einigen Partikeln pro Minute zu rechnen.

3.8 Auswertesoftware

Aufgrund der großen Datenmengen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine einfache Datenauswertesoftware zur ersten Sichtung, Auswertung und Darstellung der Daten erstellt. Dabei wurde für die Datenauswertung die Software „Igor Pro“¹⁴ benutzt. Dieses

¹⁴ Wavemetrics Inc., USA, Version 5.0.4

statistische Auswerteprogramm ermöglicht es eigene Auswerteprozeduren zu erstellen, weshalb es sich besonders zur Verarbeitung großer Datenmengen eignet. Abbildung 25 zeigt die erstellte Eingabemaske der Auswertesoftware.

Mit diesem Programm lassen sich eine Reihe von wichtigen Daten des SPLAT darstellen und bearbeiten. Neben den Betriebsparametern können die Partikelgrößeninformationen dargestellt werden. Das Programm liest dazu aus den einzelnen Dateien der Massenspektren die Informationen über die Partikelflugzeit aus. Die Flugzeit der Partikel wird durch eine externe Kalibration direkt in die Partikelgröße umgerechnet. Die Kalibrationsparameter sind dabei vorher durchgeführten Kalibrationsmessungen zu entnehmen. Eine Größenverteilung der detektierten Partikel kann angezeigt werden. Weiterhin können die Massenspektren verarbeitet und dargestellt werden. Bei diesem Auswerteprogramm wird eine Massenkalkulation mit zwei Punkten durchgeführt. Dazu wird für eine bekannte Substanz (z.B. Kaliumiodat) ein Massenspektrum für die Kationen und die Anionen aufgenommen. Bei je zwei Massenpeaks werden die dazugehörigen Flugzeiten den jeweiligen Massen zugeordnet. Im Programm können diese Massenpeaks und die Kanäle ausgewählt werden, wodurch die Massenkalkulation manuell durchgeführt werden kann.

SPLAT-Darstellungssoftware, Version 2.3

Pfad D:\20Mrz\ 1
 Anzahl der einzulesenden Spektren 200
 anzahl punkte pro spektrum 10000
 Dateiname: cvl
 Datei für Hintergrundspektren:
 Datei Housekeeping:

Positive Spektren

Massenkalibration

Masse 1 127 Kanal 1 5535
 Masse 2 205 Kanal 2 7001
Peaksuche
 Level für POS Treffer 0.2
 Startpunkt (Kanal) 2500
 Endpunkt (Kanal) 2800
 Anzahl der Treffer 100
 Peaksuche mit Airbeamkorrektur
 Peaksuche ohne Airbeamkorrektur

Auflösung berechnen

Fit bei Masse: 0 Auflösung m/dm: 0
 Fehler 0 fehler_aufloesung 0
 Kanal 0 PeakMax 0
 Fehler 0 Fehler 0
 Halbwertsbreite 0

Plotte 2 Rohspektren

Negative Spektren

Massenkalibration

Masse 1 127 Kanal 1 5584
 Masse 2 175 Kanal 2 6656
Peaksuche
 Level für NEG Treffer 0
 Startpunkt (Kanal) 0
 Endpunkt (Kanal) 0
 Anzahl der Treffer 0
 Peaksuche ohne Airbeamkorrektur

Housekeeping

Plotte housekeeping
 Drücke
 Größenverteilung

plotte negative alle neg Treffer ohne Airbeamkorrektur

Abbildung 25: Datenauswertesoftware des SPLAT

In der Flugzeitmassenspektrometrie ist die Flugzeit der Ionen proportional zur Wurzel des Masse-zu-Ladungsverhältnisses:

$$t = A + B \sqrt{m/z} \quad (30)$$

wobei:

t	:	Flugzeit der Ionen in s
A, B	:	geräteabhängige Konstanten
m/z	:	Masse-zu-Ladungsverhältnis

Da die Flugzeit der Ionen proportional zur Nummer der Kanäle der Oszilloskopkarte ist, kann auch geschrieben werden:

$$n = C_1 + C_2 \sqrt{m/z} \quad (31)$$

wobei:

n	:	Kanal der Oszilloskopkarte
C_1, C_2	:	geräteabhängige Konstanten
m/z	:	Masse-zu-Ladungsverhältnis

Unter der Annahme, dass $z = 1$ ist, können die Konstanten C_1 und C_2 bestimmt werden, indem für ausgewählte Massenlinien $m^{1/2}$ gegen die Kanalnummer n (in der die Massenlinie auftritt) aufgetragen wird und eine lineare Regression durchgeführt wird. Die Kalibrationskonstanten C_1 und C_2 erhält man durch einfache Umformung aus zwei Datenpunkten:

$$C_2 = \frac{n_1 - n_2}{\sqrt{m_1} + \sqrt{m_2}} \quad (32)$$

$$C_1 = n_1 - C_2 \sqrt{m_1} \quad (33)$$

In der Datenanalysesoftware des SPLAT wird die Massenkalkulation mit zwei Punkten durchgeführt, wobei die Kanäle n_1 und n_2 und die zugehörigen Massen m_1 und m_2 manuell bestimmt werden. Eine Massenkalkulation erhält man dann mit:

$$m_i = \left(\frac{n_i - C_1}{C_2} \right)^2 \quad (34)$$

Zu jedem der 10000 Kanäle (Index i) wird unter der Annahme $z = 1$ eine zugehörige Masse berechnet.

Weiterhin können mit der Software leere Massenspektren ausgefiltert werden. Es kann vorkommen, dass von Aerosolpartikeln zwar eine Größenbestimmung erfolgreich durchgeführt werden kann, aber der Excimerlaser das Partikel dennoch nicht trifft bzw. ionisiert. Da zu jedem Schuss des Excimerlasers die beiden Massenspektren aufgenommen werden, enthalten einige Spektren deshalb keine Informationen. „Leere“ Partikelspektren sind per Definition alle Massenspektren, bei denen das Ionensignal eine bestimmte Schwelle nicht überschreitet. Diese Schwelle muss so gewählt werden, dass

sie über dem Untergrundsignal des Detektors liegt. Alle sich in einem Ordner befindlichen Massenspektren werden auf diesen Schwellwert hin untersucht. Ist die Schwelle an einem Punkt des Spektrums überschritten, wird das Spektrum als „getroffenes Partikelspektrum“ deklariert. Die Sortierung nach Treffern und Nichttreffern kann für die Kationen und Anionen separat durchgeführt werden.

In einigen Anwendungen ist es sinnvoll, dass nur Bereiche eines Massenspektrums betrachtet werden sollen. Will man z.B. nur Partikelspektren herausfiltern, in denen ein bestimmtes Masse- zu Ladungsverhältnis enthalten ist, kann dieser Bereich manuell eingegeben werden.

Eine voll-automatisierte Massenkalkulation während der Messung ist geplant. Dabei sollen alle Signalpeaks in jedem einzelnen Massenspektrum identifiziert und ganzen Massen zugeordnet werden. Ungenauigkeiten in der Massenkalkulation, die sich durch verschiedene Ionisationsorte der Partikel ergeben, können dadurch beseitigt werden. Auf dieses Problem wird in Kapitel 4 näher eingegangen.

Eine vollständige statistische Auswertung einer großen Anzahl von Partikelspektren ist mit dieser Datenauswertesoftware nicht möglich. Die Entwicklung einer Software für die Zuordnung der Partikelspektren in Klassen durch verschiedene Algorithmen (z.B. Fuzzy, c-means, k-means) wie sie bei anderen Laserablationsmassenspektrometern benutzt werden [Hinz1999], [Erdmann2005] war nicht Bestandteil dieser Arbeit, ist aber momentan in der Entwicklung.

4 Charakterisierung des SPLAT und seiner Bestandteile

Nachdem im vorherigen Kapitel eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus des SPLAT gegeben wurde, konzentriert sich dieses Kapitel auf die Charakterisierung seiner einzelnen Bauelemente. Da es sich bei dem Instrument um eine Eigenentwicklung handelt, ist eine umfangreiche Charakterisierung nötig. Um das Verhalten des Instrumentes unter verschiedenen Bedingungen zu verstehen und die optimalen Geräteeinstellungen zu erreichen, wurden ausführliche Messungen durchgeführt. Zuerst wird auf das Vakuumsystem und das Einlasssystem eingegangen. Danach folgt die Charakterisierung der Aerodynamischen Linse mit einem speziellen Versuchsaufbau. Auf die Charakterisierung der Detektionsoptik und der Massenspektrometer wird im Folgenden eingegangen. Nach einer Charakterisierung der Datenaufnahme folgt ein Abschnitt, in dem typische Spektren von Aerosolpartikeln gezeigt werden, die im Labor hergestellt wurden.

4.1 Charakterisierung des Vakuum- und des Einlasssystems

Für den Betrieb der Mikrokanalplatten-Detektoren ist im Massenspektrometer ein Druck von weniger als 10^{-5} mbar notwendig. Um solch geringe Drücke bei geöffnetem Einlass zu erzeugen, wurden mehrere Pumpstufen aufgebaut, die in Kapitel 3.3 näher beschrieben sind. Der bei geöffnetem Einlass im Massenspektrometer erreichbare geringste Druck hängt von der Größe der Blende am Einlass und vom eingestellten Druck vor der Aerodynamischen Linse ab. Je größer dieser Vordruck, desto größer ist der Massenstrom in den Rezipienten und desto höher ist der Druck in der Ionisationsregion.

Der Volumenstrom in das Instrument wurde für verschiedene Blendengrößen am Einlass (vgl. Abbildung 13) mit einem Blasen-Flussmessgerät gemessen (Gilian Gilibrator 2). Alle verwendeten Blenden wirken als kritische Düse. Zum Vergleich mit

den Messwerten wird der Volumenstrom durch eine kritische Düse nach [Willeke und Baron 2005] berechnet. Für die Berechnung wurde folgende Gleichung benutzt:

$$Q = 0,58 k \sqrt{\kappa} \frac{A_0}{\rho_0} \sqrt{\rho_1 P} \quad (35)$$

wobei:	Q	:	Volumenflussrate in m^3s^{-1}
	k	:	dimensionsloser Faktor (0,9)
	γ	:	Adiabatexponent (1,4)
	A_0	:	Querschnittsfläche der Blende in m^2
	ρ_0	:	Dichte der Umgebungsluft in kgm^{-3}
	ρ_1	:	Dichte der Luft hinter der kritischen Düse in kgm^{-3}
	P	:	Luftdruck hinter der kritischen Düse in Pa

Der dimensionslose Faktor k in Gleichung 35 wird in [Willeke und Baron 2005] mit 0,62 angegeben. Eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten ergibt sich allerdings, unter der Annahme dass $k = 0,9$ gesetzt wird. Der Faktor k hängt von der Geometrie der Blende ab und kann zwischen 0,62 und 0,98 variieren [Hinds1999]. Tabelle 7 gibt einen Überblick über die verwendeten Blenden sowie die experimentellen und errechneten Volumenströme unter der Annahme $\rho_0 = \rho_1$ in das Instrument. Als Fehler der Messwerte wurde die Standardabweichung von fünf Messwerten benutzt. Der Fehler des berechneten Flusses wurde mit der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung berechnet, wobei hier nur A_0 ($\pm 3,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$) und P ($\pm 100 \text{ Pa}$) als fehlerbehaftet angenommen wurden.

Tabelle 7: Gemessene und berechnete Flüsse in das SPLAT

Blenden- durchmesser in μm	Gemessener Fluss in cm^3/min	Berechneter Fluss in cm^3/min
100	$76,4 \pm 0,1$	$83 \pm 4,7$
150	$190,1 \pm 1,0$	$186 \pm 8,4$
200	$337,3 \pm 1,0$	$330 \pm 13,8$
250	$518,1 \pm 0,4$	$516 \pm 21,6$

Um die Aerodynamische Linse bei einem konstanten Vordruck betreiben zu können, ist dieser regelbar. Damit ist das SPLAT auf einen eventuellen Flugzeugeinsatz ausgelegt, bei dem starke Druckschwankungen im Einlasssystem ausgeglichen werden müssen. Die Druckregelung ist in Kapitel 3.3 beschrieben. Um einen konstanten Vordruck zu gewährleisten, muss eine Pumpe einen definierten und regelbaren Volumenstrom

abführen. Dieser Volumenstrom ist abhängig von Vordruck der Aerodynamischen Linse und Größe der Blende am Einlass.

Für den Betrieb des Massenspektrometers ist ein Hochvakuum nötig, das von verschiedenen Vakuumpumpen erzeugt wird. In Abbildung 26 ist eine typische Druckabnahme im Massenspektrometer vom Zeitpunkt des Einschaltens der Pumpen dargestellt. Nach dem Einschalten der Vorpumpe sinkt der Druck von Umgebungsdruck auf ca. $2 \cdot 10^{-2}$ mbar. Nach ca. einer Stunde ändert sich der Druck nicht mehr wesentlich, deshalb können die Turbomolekularpumpen problemlos eingeschaltet werden.

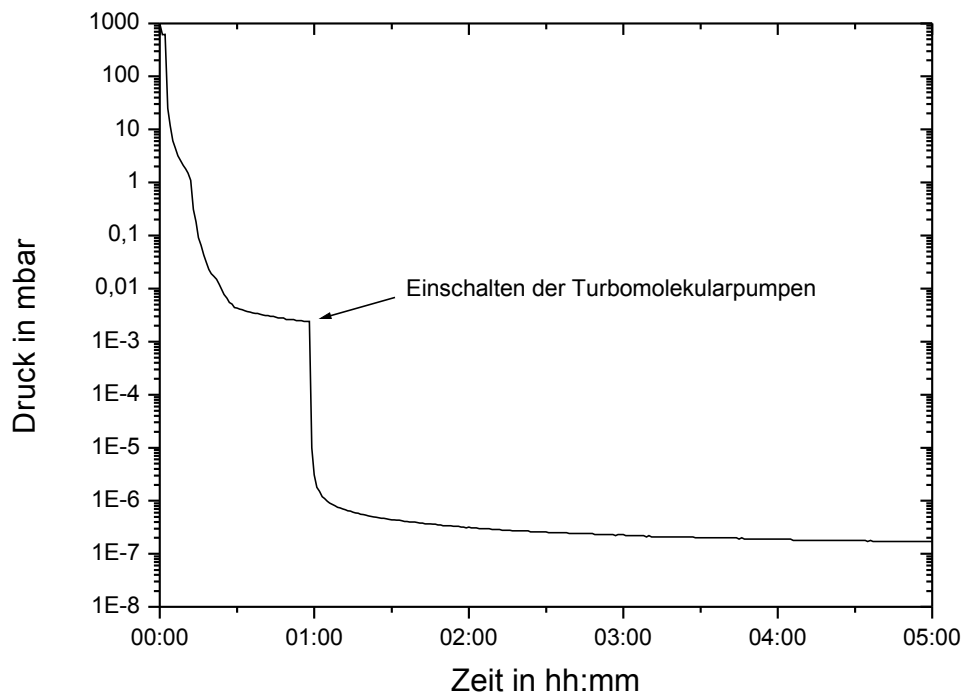


Abbildung 26: Druckverlaufskurve im Massenspektrometer

Dadurch nimmt der Druck im Massenspektrometer rapide ab. Drei Stunden nach dem Einschalten der Vorpumpe und der Turbomolekularpumpen ist nur noch eine sehr langsame Druckabnahme erkennbar. Obwohl der Druck in einigen Minuten 10^{-5} mbar unterschreitet, sollte noch mindestens eine Stunde nach dem Einschalten der Turbomolekularpumpen gewartet werden, bis Hochspannungen an die Mikrokanalplatten-Detektoren angelegt werden können. Ansonsten könnten Lufteinschlüsse in den Kanälen des Mikrokanalplatten-Detektors zu Überschlügen führen und diese beschädigen.

4.2 Justierung des Partikelstrahls

Für eine effiziente Detektion und anschließende chemische Analyse der Aerosolpartikel ist eine genaue Justierung des Partikelstrahls nötig. Dabei müssen die Aerosolpartikel drei Laserfoki passieren. In diesem Abschnitt wird erläutert, wie der Partikelstrahl auf die Laserfoki ausgerichtet wird. Dazu ist es nötig, die beiden Detektionslaser und den Excimerlaser möglichst genau an eine definierte Position zu bringen. Jeder Laserstrahl wird durch ein Fenster in den Rezipienten eingekoppelt und durch ein zweites wieder aus dem Rezipienten ausgekoppelt. Mit Hilfe von Blenden am Ein- und Auskoppelfenster werden die Laserstrahlen auf die Achse des Rezipienten justiert. Auf diese leicht zu reproduzierende Position wird die Lage des Partikelstrahls optimiert, sodass sich ein möglichst großer Überschneidungsbereich zwischen Laserstrahl und Partikelstrahl ergibt.

Die Lage des Partikelstrahls kann durch Neigung und Verschiebung der Aerodynamischen Linse variiert werden. In Abbildung 27 ist eine Skizze dargestellt, die die Partikelstrahljustierung veranschaulicht. Die Aerosolpartikel müssen auf ihrem Weg durch den Rezipienten den Skimmer mit einem Innendurchmesser von 2 mm passieren. Die Aerodynamische Linse wird so positioniert, dass der Partikelstrahl auf die Mitte des Skimmers trifft. Um dies zu überprüfen wird ein Klebestreifen direkt auf den Skimmer geklebt. Anschließend wird ein polydisperses Aerosol von NH_4NO_3 -Partikeln erzeugt und in das Instrument eingesaugt, sodass sich die Partikel auf dem Klebestreifen abscheiden. Eine Mikroskopaufnahme von den auf dem Klebestreifen impaktierten NH_4NO_3 -Partikeln ist in Abbildung 28 gezeigt. Dazu wurde der Klebestreifen mit einem Mikroskop (Zeiss, Stemi C) betrachtet und mit einer angeflanschten Digitalkamera fotografiert. Die Partikel bilden einen weitgehend axialsymmetrischen Strahl. In der Mitte des Strahls kann eine Anhäufung der Partikel beobachtet werden. In einer Entfernung von 10 mm nach dem Ausgang der Aerodynamischen Linse beträgt demnach der äußere Durchmesser des Partikelstrahls 200 μm und der Durchmesser des inneren, intensiveren Flecks beträgt ca. 60 - 70 μm .

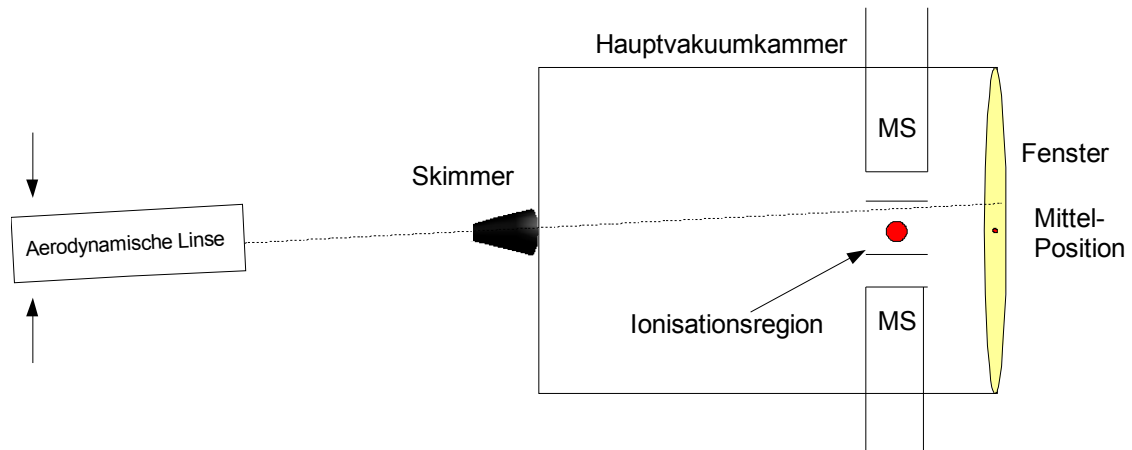


Abbildung 27: Skizze zur Veranschaulichung der Partikelstrahljustierung

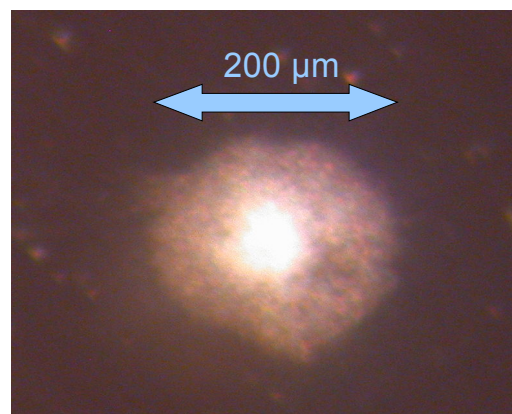


Abbildung 28: Auf einem Klebestreifen impaktierte Ammoniumnitratpartikel

Die Form des Partikelstrahls am Skimmer in Abbildung 28 lässt darauf schließen, dass die Fokussierungseigenschaften der Linse sich für verschiedene Partikelgrößen ändern. Da bei der Messung die Partikel unterschiedliche Größen besaßen, ist es möglich, dass eine bestimmte Partikelgröße besonders gut fokussiert wird. Diese wird sich daher in der Mitte des Partikelstrahls akkumulieren. Auf dieses Phänomen wird in Kapitel 4.3 detailliert eingegangen.

Der Rand des Skimmers hinterlässt auf dem Klebestreifen einen Abdruck. Mit Hilfe dieses Abdruckes kann der Partikelstrahl direkt auf die Mitte des Skimmers justiert werden. Der Partikelstrahl gelangt optimal in die Hauptkammer des Rezipienten, wenn er die Mitte des Skimmers trifft. Dies kann durch iteratives Ändern der Lage der Aerodynamischen Linse erreicht werden. Dabei werden die Schritte:

- i. Befestigen des Klebestreifens am Skimmer
- ii. NH_4NO_3 -Partikel erzeugen und sammeln
- iii. Position des Partikelstrahls überprüfen
- iv. Linse neu ausrichten

solange wiederholt, bis die Mitte des Skimmers vom Partikelstrahl getroffen wird. Für jedes neue Anbringen eines Klebestreifens muss der Rezipient belüftet und anschließend wieder evakuiert werden. Dies erhöht den Zeitaufwand dieser Justierung enorm.

Obwohl der Partikelstrahl die Mitte des Skimmers trifft ist immer noch nicht sichergestellt, dass die Partikel die Mitte der Ionisationsregion zwischen den beiden Extraktionsgittern der Ionenquelle erreichen (s. Abbildung 27). Um dies sicherzustellen gibt es zwei verschiedene Justiermethoden. Bei der ersten wird die am Rezipient angebrachte Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, TMU 071 U-P) durch ein Fenster ersetzt, bei der zweiten Möglichkeit wird die Turbomolekularpumpe durch einen Flansch, an dem ein Elektrometer befestigt ist ersetzt.

Wird ein Fenster am Rezipienten befestigt, kann auf diesem die horizontale und vertikale Mittelposition markiert werden. Passieren die NH_4NO_3 -Partikel den Skimmer und die Extraktionsgitter, treffen sie auf das Fenster und erzeugen dort einen Fleck. Die Aerodynamische Linse wird so lange verschoben und geneigt, bis die mittlere Position auf dem Fenster vom Partikelstrahl erreicht wird. Nachdem diese Position erreicht ist, wird erneut mit Hilfe des Klebestreifens überprüft, ob die Partikel noch mittig durch den Skimmer treffen. Ist dies nicht der Fall, muss die Aerodynamische Linse erneut justiert werden. Erst nachdem beide Mittelpositionen – die des Skimmers und die des Fensters – vom Partikelstrahl getroffen werden, ist der Partikelstrahl erfolgreich justiert.

Bei der zweiten Justiermethode wird ein Elektrometer statt der Turbomolekularpumpe an dem Rezipienten befestigt. Hierbei werden die NH_4NO_3 -Partikel mittels Corona-Entladung elektrisch aufgeladen (Ramex, Ioner). Der Strom, der beim Auftreffen der geladene Partikel auf eine Metallplatte erzeugt wird, kann in Abhängigkeit der Lage der Aerodynamischen Linse mit einem Elektrometer (Keithley, 6517) gemessen werden. Die Metallplatte befindet sich innerhalb des Rezipienten. Direkt davor befindet sich eine Blende mit einem Radius von 2 mm, durch die der Partikelstrahl justiert werden muss. Die Abhängigkeit des gemessenen Stroms von der Lage des Partikelstrahls ist in Abbildung 29 gezeigt.

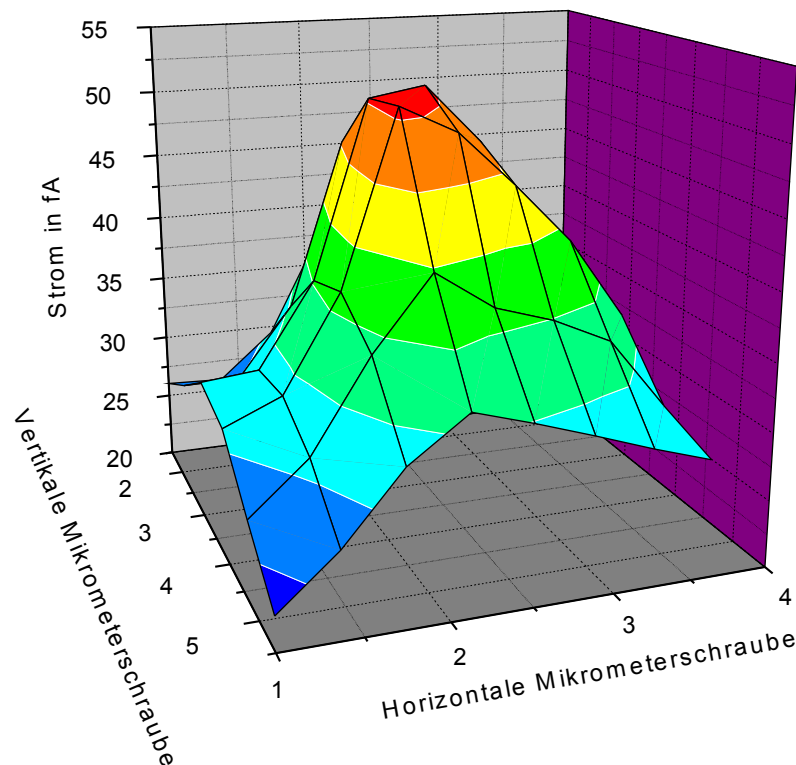


Abbildung 29: Messung der Partikelstrahlposition mit Hilfe eines Elektrometers

Die Lage des Partikelstrahls wird hier durch die Einstellung der beiden Mikrometerschrauben, die den Neigungswinkel der Linse ändern können, bestimmt.

Die x- und y-Achse in Abbildung 29 besitzen keine Längeneinheit. Sie entsprechen Umdrehungen der Mikrometerschrauben, mit denen die Aerodynamische Linse geneigt werden kann und wurden deshalb in dieser Abbildung nicht aufgeführt. Aus diesem Diagramm kann deshalb nicht direkt die Größe des Partikelstrahls abgelesen werden, jedoch kann die Lage des Maximums dadurch bestimmt werden. Bei konstanter Partikelgröße ist der gemessene Strom an der Metallplatte proportional zur Anzahl der auftreffenden Partikel. Erreicht der gemessene Strom den Maximalwert, gelangen die meisten zu einem Partikelstrahl fokussierten Aerosolpartikel auf die Metallplatte. Dieses Prinzip der Strommessung wird ebenfalls in kommerziell erhältlichen Laserablationsmassenspektrometern¹⁵ für die Justierung des Partikelstrahls benutzt.

Die Methode der Justierung des Partikelstrahls mit dem Elektrometer ist beim SPLAT

¹⁵ TSI Inc., Modell 3800, Betriebsanleitung 1930036

zwar möglich, hat sich aber als unpraktikabel herausgestellt. Um die geringen Ströme der geladenen Aerosolpartikel zu messen, muss das Elektrometer vor jeder Messung einen Tag lang eingeschaltet sein. Bei einer eventuellen Verstopfung der Linse müsste die Messung daher auf den nächsten Tag verschoben werden. Aus diesem Grund wird zur Partikelstrahljustage ein Fenster an den Rezipienten angebracht und der Partikelstrahl „per Auge“ justiert. Zu Beginn der Entwicklung des SPLAT musste eine Justage des Partikelstrahls mehrmals täglich erfolgen, ab einem späteren Entwicklungsstadium musste der Partikelstrahl nur noch beim Ausbau der Linse justiert werden. Die Linse muss ausgebaut werden, wenn die Blenden durch anhaftende Aerosolpartikel teilweise verstopft werden. Bei frühen Justagearbeiten wurde eine hohe Partikelkonzentration in das Einlasssystem des SPLAT geleitet, die eine einfachere Detektion der Streulichtsignale ermöglichte. Eine hohe Partikelkonzentration führt aber zur teilweisen Verstopfung der Blenden der Aerodynamischen Linse und zu Beeinträchtigungen der Fokussierung des Partikelstrahls. Durch Verbesserung der Detektionseffizienz der Partikel konnte allmählich eine geringere Partikelkonzentration zur Partikelstrahljustage verwendet werden, was einer teilweisen Verstopfung der Blenden der Aerodynamischen Linse entgegenwirkte.

4.3 Charakterisierung der Aerodynamischen Linse

Die im SPLAT verwendete Aerodynamische Linse ist in Kapitel 3.3.1 ausführlich beschrieben. In diesem Abschnitt wird eine umfangreiche Charakterisierung der Aerodynamischen Linse vorgestellt. Dabei wird der Einfluss von verschiedenen Partikelgrößen und dem Druck vor der Aerodynamischen Linse auf die Fokussierungseigenschaften und die Transmission der Linse untersucht. Die Messungen wurden an einem speziell hierfür entwickelten experimentellen Aufbau am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg durchgeführt. Genauere Details zu diesem Aufbau sind in [Schreiner1999] zu finden. Eine Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 30 zu sehen.

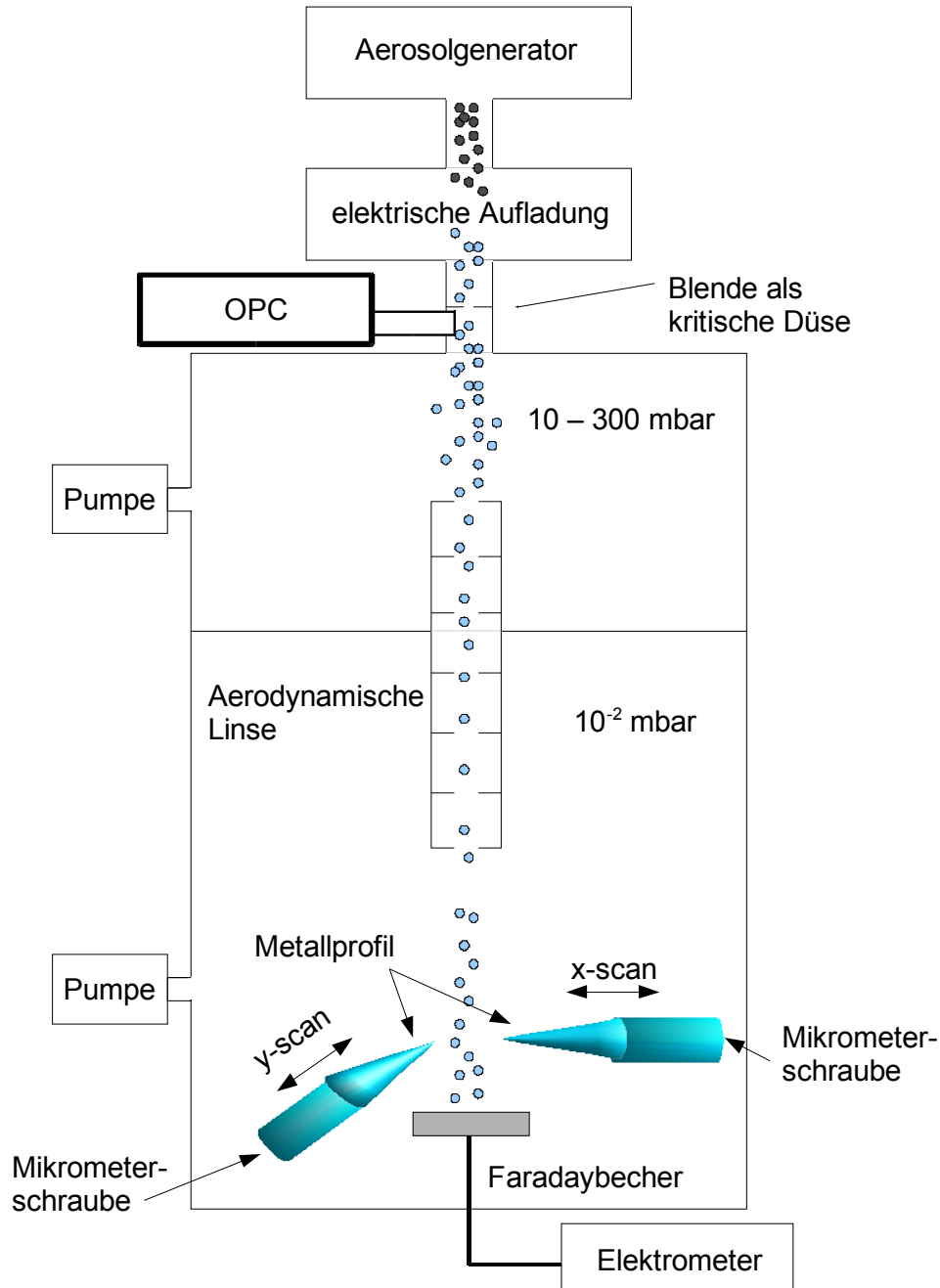


Abbildung 30: Skizze der Testapparatur zur Charakterisierung Aerodynamischer Linsen

Ein Aerosolgenerator (Topas, SLG270) produziert ein monodisperses Aerosol von DEHS-Tropfen (Di-2-ethylhexyl sebacat) in einem Größenbereich von $0,34\ \mu\text{m}$ bis $4\ \mu\text{m}$. Diese sind in Abbildung 30 als graue Kreise dargestellt. Die flüssigen Tropfen werden durch eine Koronaentladung (Palas, Corona 1000) elektrisch aufgeladen (blaue Kreise). Anschließend gelangen die Tropfen durch eine kritische Düse ($137 \times 157\ \mu\text{m}$) in die erste Vakuumkammer, in der ein Druck zwischen 10 und 300 mbar einstellbar ist. Die Größenverteilung der Tropfen in dieser Kammer kann mit einem optischen Partikelzähler (Palas, PCS 2000) gemessen werden. Nun werden die Partikel durch die

zu untersuchende Aerodynamische Linse geleitet. Danach treten diese in die Hauptvakuumkammer ein, die auf einen Druck von 10^{-2} mbar evakuiert wird. Nach einer Flugstrecke von 10,7 cm nach dem Austritt aus der Aerodynamischen Linse treffen die geladenen Partikel auf einen Faradaybecher. Dort wird der Strom, der durch die geladenen Partikel hervorgerufen wird, mit Hilfe eines Elektrometers (Keithley, 6517) gemessen. Um Aussagen über das Strahlprofil des von der Aerodynamischen Linse erzeugten Partikelstrahls machen zu können, sind in einer Entfernung von 9,4 cm hinter dem Ausgang der Aerodynamischen Linse zwei bewegliche Metallprofile installiert. Die Lage dieser Metallprofile kann durch zwei Mikrometerschrauben geändert werden, die über Schrittmotoren angesteuert werden können. Die Metallprofile können durch den Partikelstrahl geschoben werden und damit den Strahl vollständig oder teilweise blockieren. Die beiden Metallprofile sind senkrecht zueinander angeordnet, um die Ausdehnung des Partikelstrahls in zwei Richtungen (x und y) vermessen zu können. Der Strom auf dem Faradaybecher wird in Abhängigkeit der Positionen der Metallprofile gemessen.

4.3.1 Partikelstrahldurchmesser

Zu Beginn der Messung sind die Metallprofile in ihrer Ausgangsposition, sodass alle Aerosolpartikel, die die Aerodynamische Linse verlassen, auf den Faradaybecher gelangen können und damit der gemessene Strom seinen maximalen Wert erreicht. Dieser Maximalstrom hängt von der Größe und der Anzahl der Partikel ab. Beide Parameter müssen während der Messung konstant bleiben, was mit dem optischen Partikelzähler kontinuierlich überprüft wird. Werden die Metallprofile in den Partikelstrahl geschoben wird ein Teil des Partikelstrahls blockiert. Dadurch nimmt die Anzahl der Partikel die den Faradaybecher erreichen ab und der gemessene Strom sinkt proportional dazu. Der Strom erreicht seinen Minimalwert, wenn der Partikelstrahl vollständig blockiert ist. Ein typisches Beispiel einer solchen Messung ist in Abbildung 31 zu sehen. Hier wurden DEHS-Partikel mit einem Durchmesser von $0,56\text{ }\mu\text{m}$ bei einem Vordruck von 200 mbar gemessen.

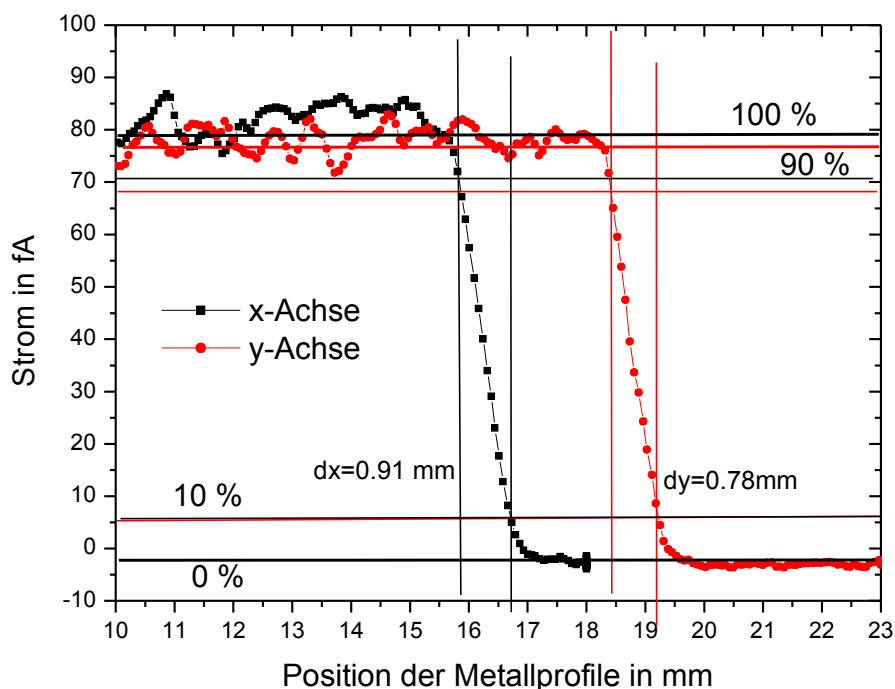


Abbildung 31: Bestimmung der Partikelstrahlbreite in einer Entfernung von 9,4 cm nach dem Austritt der Aerodynamischen Linse bei einer Partikelgröße von $0,56 \mu\text{m}$ und einem Vordruck von 200 mbar

Beide Metallprofile wurden von ihrer Startposition ($x = y = 10 \text{ mm}$) zu ihrer Endposition ($x = y = 23 \text{ mm}$) bewegt und dabei der von den geladenen Partikeln hervorgerufene Strom gemessen. Wie auch bei den Messungen aus Abbildung 29 muss das Elektrometer wieder einen Tag lang eingeschaltet bleiben, bevor eine sinnvolle Messung durchgeführt werden kann.

Betrachtet man die Strahlbreitenmessung entlang der x-Achse, so ist der gemessene Strom relativ stabil bis eine Position von ca. $x = 15 \text{ mm}$ erreicht wird. Bei einer Position von 15,9 mm ist der Strom auf 90 % seines Maximalwertes gefallen. Die 100 %- und 90 %-Schwellen sind als schwarze Linien in der Abbildung eingezeichnet. Wird das Metallprofil weiter in den Partikelstrahl geschoben, fällt der Strom schnell ab bis der Partikelstrahl schließlich vollständig blockiert wird und der Strom auf Null abfällt. In die Abbildung sind zusätzlich als Linien die Werte für 10 % und 0 % des Maximalstroms eingezeichnet. Als Breite des Partikelstrahls wird hier die Distanz zwischen den Positionen der Metallprofile definiert, auf der der Strom von 90 % auf 10 % abfällt. Zusätzlich zur Messung in x-Richtung ist in die Abbildung die Messung in y-Richtung (rot) eingezeichnet. Für Partikel mit einem Durchmesser von $0,56 \mu\text{m}$ hat der Partikelstrahl in einem Abstand von 9,4 cm hinter dem Ausgang der

Aerodynamischen Linse eine Ausbreitung von $0,91 \times 0,78$ mm. Die Divergenz des Partikelstrahls beträgt $2,8^\circ$, damit besitzt der Strahl in der Ionisationsregion des SPLAT (Abstand zu Linsenausgang: 10,4 cm) eine Breite von ca. 1 mm. Am zweiten Detektionslaser ist der Partikelstrahl ca. 0,74 mm breit. In Abschnitt 4.4.3 werden Messungen der Breite des Partikelstrahls mit einem anderen Messverfahren vorgestellt. Die hier erhaltene Strahlbreite kann mit den Messwerten aus Abbildung 38 verglichen werden. Dort erhält man bei einem Vordruck von 200 mbar für Partikel mit einem Durchmesser von $0,6 \mu\text{m}$ eine Strahlbreite von ca. 0,7 mm. Dies deckt sich in etwa mit den Messwerten aus diesem Abschnitt. Damit kann gezeigt werden, dass die mit der Linsentestapparatur ermittelten Werte auf die im SPLAT eingebaute Aerodynamische Linse angewendet werden können.

Um detailliertere Informationen über den Einfluss der Partikelgröße und des Druckes in der Linse auf die Strahlbreite zu bekommen, wurden umfangreiche Messungen vorgenommen. Dazu wurde jeweils bei zwei verschiedenen Vordrücken die Partikelstrahlbreite von DEHS-Partikeln von verschiedenen Durchmessern bestimmt (300 nm bis $4 \mu\text{m}$) und jeweils die dazugehörige Strahlbreite ermittelt. Abbildung 32 fasst diese Messung zusammen:

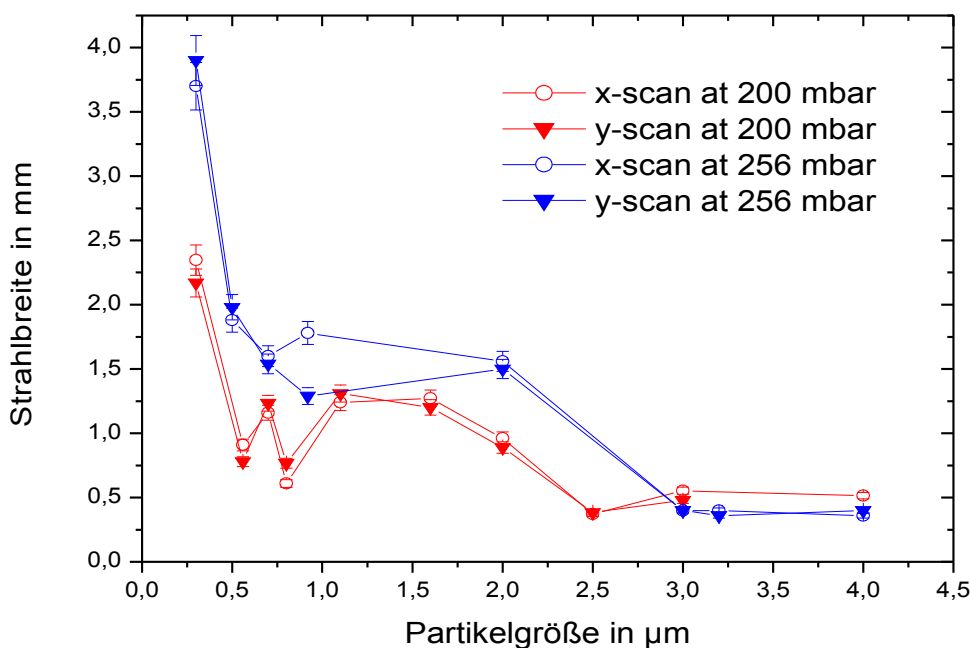


Abbildung 32: Strahlbreiten von DEHS-Partikeln in Abhängigkeit ihrer Größe bei zwei verschiedenen Vordrücken

Die Fehlerbalken dieser Messung sind durch die Standardabweichung von drei Messwerten gegeben. Es ist zu beobachten, dass die Strahlbreiten mit größeren Partikeldurchmessern abnehmen. Für eine Partikelgröße von $3,2\text{ }\mu\text{m}$ wird hier eine minimale Strahlbreite von ca. $400\text{ }\mu\text{m}$ erreicht, wohingegen $0,3\text{ }\mu\text{m}$ große Partikel einen Strahldurchmesser von bis zu 4 mm produzieren. Der Vordruck scheint für die Strahlbreite ebenfalls eine Rolle zu spielen, denn die Strahlbreite vergrößert sich bei höherem Vordruck. Deshalb wurden weitere Messungen zur Druckabhängigkeit durchgeführt. Die Diskrepanz der Strahlbreite in x- und y-Richtung bei einem Druck von 256 mbar und einer Partikelgröße von $0,8\text{ }\mu\text{m}$ kann momentan nicht erklärt werden.

In Abbildung 33 ist eine Messung der Strahlbreite von $0,3\text{ }\mu\text{m}$ DEHS-Partikeln bei verschiedenen Vordrücken zu sehen. Die Daten werden in Abbildung 33 außerdem mit Literaturdaten für andere Aerodynamische Linsen verglichen [Schreiner1999], [Budz2002]. Die von den Autoren benutzten Linsen ähneln der im SPLAT verwendeten Linse, ebenso ist der untersuchte Druckbereich vergleichbar. Die Durchmesser der Blenden von [Budz2002] sind identisch mit denen der Linse im SPLAT, nur die letzte Blende am Ausgang der Linse unterscheidet sich. Diese letzte Blende regelt den Volumenstrom durch die Linse. Der Volumenstrom dieser Linse ist mit $0,42\text{ l/min}$ etwas höher als der Volumenstrom der SPLAT-Linse mit $0,35\text{ l/min}$. Die Blendendurchmesser der Linse in [Schreiner1999] sind etwa halb so groß wie die der SPLAT-Linse, der Volumenstrom ist mit $0,31\text{ l/min}$ vergleichbar. Diese Linse aus [Schreiner1999] wurde speziell für einen Druckbereich von $40 - 230\text{ mbar}$ entworfen und kam bei Ballonmessungen in der Stratosphäre zum Einsatz.

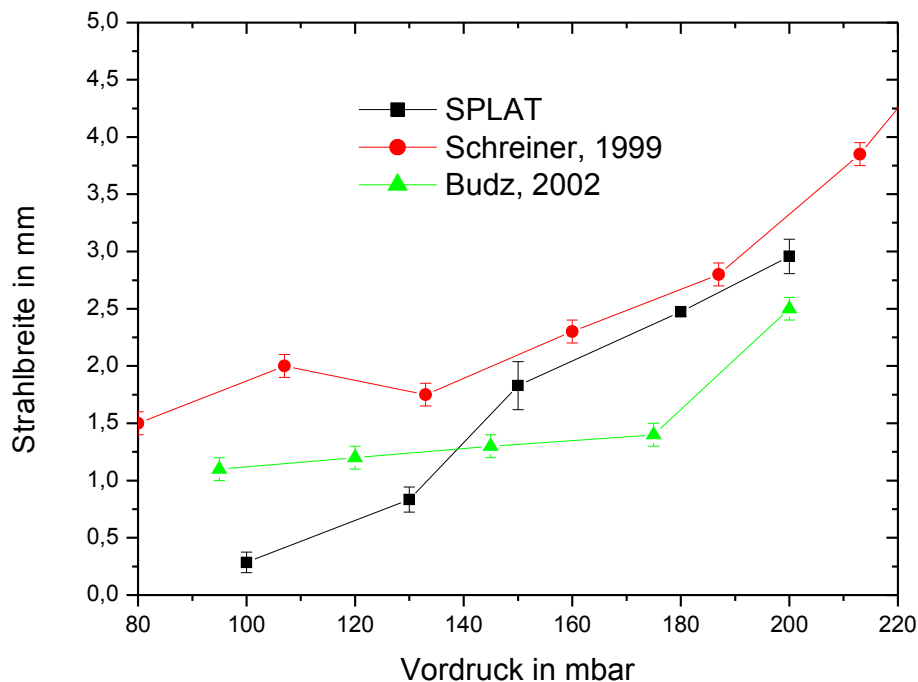


Abbildung 33: Vergleich der Strahlbreiten von $0,3\ \mu\text{m}$ DEHS-Partikeln mit Literaturdaten

Alle drei Linsen wurden mit dem gleichen experimentellen Versuchsaufbau charakterisiert (vgl. Abbildung 30). Als Fehler der Messungen Messungen mit dem SPLAT ist die Standardabweichung von 3 Messungen aufgetragen. Bei den Literaturwerten ist eine Ablesegenauigkeit von $0,1\ \text{mm}$ angenommen, da hier keine Fehlerbalken für die Messungen angegeben wurden. Die Linsen zeigen ein ähnliches Verhalten, die Breite des Partikelstrahls vergrößert sich mit zunehmendem Druck in der Linse (bezeichnet als Vordruck). Obwohl die Linsen aus [Budz2002] und die im SPLAT verwendete Linse - bis auf die beschleunigende letzte Blende - identische Blendengrößen haben, unterscheiden sich die Strahlbreiten teilweise erheblich. Bei niedrigeren Vordrücken fokussiert die SPLAT-Linse besser, wohingegen die Linse aus [Budz2002] für höhere Vordrücke geringere Strahlbreiten aufweist. Die Unterschiede in den Fokussierungseigenschaften der beiden Linsen sind auf den Größenunterschied der letzten Blende zurückzuführen. Diese letzte Blende ist maßgeblich für die Beschleunigung der Partikel verantwortlich und beeinflusst daher die Fokussierungseigenschaften.

Die Breite des Partikelstrahls nimmt mit zunehmendem Vordruck der Aerodynamischen Linse in dem hier untersuchten Druckbereich zu. Dieses Ergebnis wird sich allerdings ändern, wenn man den zu untersuchenden Druckbereich erweitert. Die Fokussierung der

Partikel müsste für einen bestimmten Druck optimal werden (vgl. Abbildung 38), da die Fokussiereigenschaften von dem Zusammenspiel zwischen Trägheitskräften und Reibungskräften abhängen. Je nach Partikelgröße erhält man einen unterschiedlichen Druckbereich, für den die Fokussierung optimal wird. Bei größeren Partikeln spielt die Trägheit eine höhere Rolle, diese werden deshalb bei einem höheren Druck besser fokussieren als kleinere Partikel.

Die Druckabhängigkeit der Partikelstrahlbreite konnte für Partikel mit einem Durchmesser von $0,3\text{ }\mu\text{m}$ nachgewiesen werden. Um diese Partikelgröße effektiv zu fokussieren sollte die Linse im SPLAT bei einem möglichst geringen Vordruck betrieben werden.

4.3.2 Transmission

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Transmission der Aerosolpartikel durch die Aerodynamische Linse. Die Transmission beschreibt das Verhältnis der Anzahl der Partikel, die die Aerodynamische Linse passieren, zu der Anzahl der Partikel die in der Linse abgeschieden werden. Um diese Transmission zu bestimmen, wurden monodisperse DEHS-Partikel konstanter Anzahlkonzentration elektrisch geladen und der Strom am Faradaybecher sowohl mit Aerodynamischer Linse als auch ohne Linse bei konstantem Vordruck gemessen. Bei der Messung ohne die Linse wurde der Detektor direkt hinter der Blende montiert, um möglichst sämtliche Partikel auf dem Faradaybecher zu sammeln. Das Ergebnis dieser Messungen für unterschiedliche Partikelgrößen ist in Abbildung 34 dargestellt.

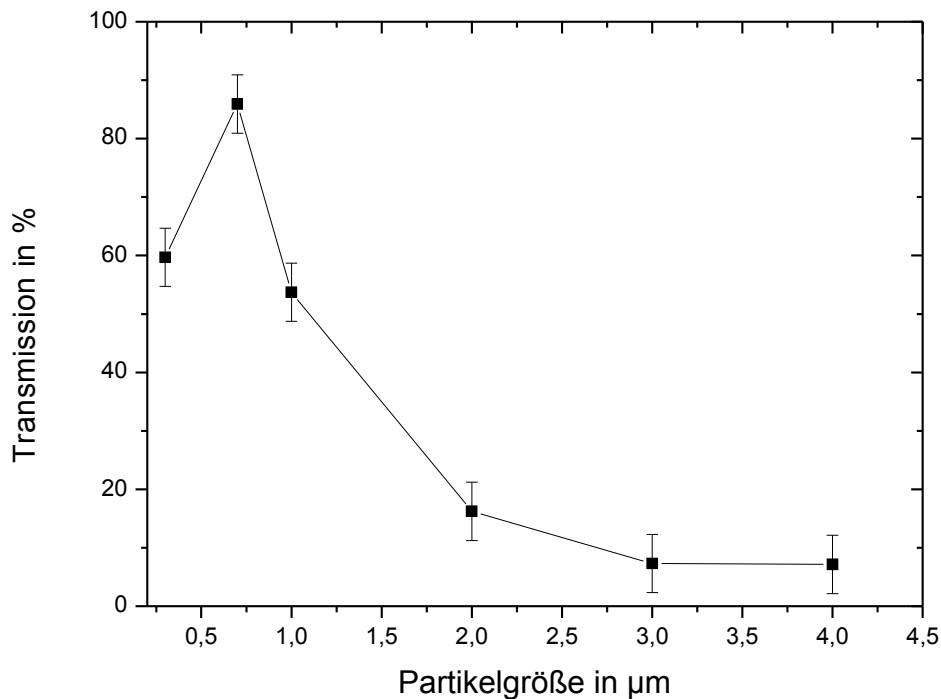


Abbildung 34: Transmissionsmessung der Aerodynamischen Linse mit geladenen DEHS-Partikeln

Es ist das Verhältnis zwischen dem gemessenen Strom ohne Aerodynamische Linse und mit eingebauter Aerodynamischer Linse eingezeichnet. Dieses Verhältnis wird als Transmission der Aerodynamischen Linse definiert. Als Fehler wurde hier ein 10 %tiger Ablesefehler des Wertes des Elektrometers angenommen, denn der Wert des Elektrometers schwankte in diesem Größenbereich um den angegebenen Messwert. Die Transmissionseffizienzen liegen für DEHS-Partikel zwischen 7 % und 86 %. Das Maximum der Transmission wurde hier für Partikel mit einem Durchmesser von $0,7 \mu\text{m}$ bestimmt. Bei größeren Partikeldurchmessern nimmt die Transmissionseffizienz durch Impaktionsverluste an den Blenden ab.

Zusammenfassend kann aus den Messungen geschlossen werden, dass die Fokussierungseigenschaften der Linse abhängig von Partikelgröße und Vordruck sind. Eine Änderung der Transmission mit dem Druck vor der Linse wurde hier nicht untersucht, ist aber in der Literatur zu finden [Schreiner1998]. Eine eindeutige Tendenz konnte allerdings nicht beobachtet werden. Ein Einfluss der Partikelform auf die Fokussierung mittels Aerodynamischer Linsen ist hier ebenfalls nicht untersucht worden. Für nicht-sphärische Partikel wurde in der Literatur über eine Verschlechterung der Transmission und eine Zunahme der Partikelstrahlbreite berichtet [Schreiner1998] und [Wang2006b]. Eine theoretische Beschreibung der Verbreiterung des Partikelstrahls

für nicht-sphärische Partikel auf Grund unterschiedlicher Kräfteverhältnisse ist in [Liu1995] zu finden.

Die Fokussiereigenschaften und die Transmission der im SPLAT eingebauten Aerodynamischen Linse sind vergleichbar mit in der Literatur bereits beschriebenen Aerodynamischen Linsen [Schreiner1998] und [Schreiner1999]. In [Huffman2005] ist eine Zusammenstellung der Eigenschaften von verschiedenen Aerodynamischen Linsen zu finden. Dort sind Aerodynamische Linsen zweier unterschiedlicher Bauarten zu finden. Aerodynamische Linsen des „Schreiner-Typs“ arbeiten bei einem höheren Vordruck als die des „Liu-Typs“ und produzieren größere Partikelstrahlbreiten. Vorteil der Linsen des „Schreiner-Typs“ ist, dass die einen größeren Partikelgrößenbereich fokussieren können als die Linsen des „Liu-Typs“.

Aufgrund dieses größeren Partikelgrößenbereichs wird das SPLAT mit einer Linse vom „Schreiner-Typ“ betrieben. Für spezielle Fälle, in denen vor allem kleinere Partikel gemessen werden sollen, wäre eine alternative Verwendung einer Linse des „Liu-Typs“ sinnvoll.

4.4 Charakterisierung der Partikeldetektion und Messung der Partikelgröße

In diesem Abschnitt wird die Detektionsoptik des SPLAT mit Aerosolpartikeln bekannter Größe und Konzentration umfangreich charakterisiert. Die hier vorgestellten Messungen werden im Gegensatz zu denen in Kapitel 4.3 direkt mit dem SPLAT durchgeführt.

Die Partikelgröße wird beim SPLAT durch Messen der Flugzeit der Partikel zwischen zwei kontinuierlichen Laserstrahlen bestimmt. Dabei müssen gemessene Flugzeiten der Partikelgröße zugeordnet werden. Dies erfolgt mit Hilfe von Kalibrationsmessungen mit Aerosolpartikeln bekannter Größe. Bei fast allen Messungen in diesem Abschnitt wurden NIST¹⁶-zertifizierte Polystyrolpartikel (Duke Scientific) verschiedener Durchmesser mit einem Aerosolgenerator (TSI, Atomizer 3075) erzeugt. Die Partikel wurden in Wasser dispergiert, versprüht und die entstandenen Tröpfchen mit Hilfe eines Diffusionstrockners (Grimm, Diffusion dryer, 7814) abgetrocknet, sodass nur die Polystyrol-Partikel der Analyse zur Verfügung standen. Die Größe und die Anzahlkonzentration der erzeugten Partikel wurde kontinuierlich mit einem optischen Partikelzähler (Grimm, OPC 1.109) überwacht. Parallel dazu wurden die Partikel in den Einlass des SPLAT geleitet. Es wurden Polystyrolpartikel mit den in Tabelle 8 aufgeführten Durchmessern verwendet:

¹⁶ National Institute of Standards and Technology, Boulder, USA

Tabelle 8: Übersicht der verwendeten Polystyrolpartikel

Nominelle Partikelgröße in μm	Mittlere Partikelgröße in μm (NIST-zertifiziert)	Abweichung in nm	Produkt-Nr. (Duke Scientific)
0,3	0,299	6	3300A
0,4	0,404	4	3400A
0,6	0,596	6	3600A
0,8	0,799	9	3800A
1	1,020	22	4010A
1,3	1,300	65	5130A
1,6	1,587	25	4016A
2	1,998	22	4202A
2,5	2,504	25	4025A
3,0	3,005	27	4203A

4.4.1 Abhängigkeit der Streulichtsignale von der Partikelgröße

Beim Passieren der beiden kontinuierlichen Laserstrahlen wird das Licht an den Partikeln gestreut und von zwei Photomultipliern die Streulichtsignale detektiert. Dabei wird die Zeit zwischen beiden Streulichtsignalen gemessen und daraus die Partikelgröße bestimmt. Hierauf wird in Abschnitt 4.4.4 genauer eingegangen. Alternativ dazu kann die Partikelgröße auch aus der Intensität des Streulichtsignals bestimmt werden. Deshalb zeichnet die Elektronikkarte des V25-Controllers neben der Flugzeit auch die das Flächenintegral der Streulichtsignale von beiden Photomultipliern auf. Es wird eine Abhängigkeit der Streulichtintensität von der Partikelgröße erwartet, was durch die Mie-Theorie erklärt werden kann [Bohren1983]. Da das SPLAT nicht für diese Messmethode optimiert ist, kann die Messung der Intensität der Streulichtsignale lediglich für eine grobe Abschätzung der Partikelgröße benutzt werden. Dieses Prinzip wird aber in kommerziellen optischen Partikelzählern, die dazu besonders ausgelegt sind, erfolgreich eingesetzt (z.B. Grimm OPC 1.109). Eine Messung der Intensität der Streulichtsignale für Polystyrolpartikel in einem Größenbereich von 0,3 bis 2,5 μm ist in Abbildung 35 zu erkennen:

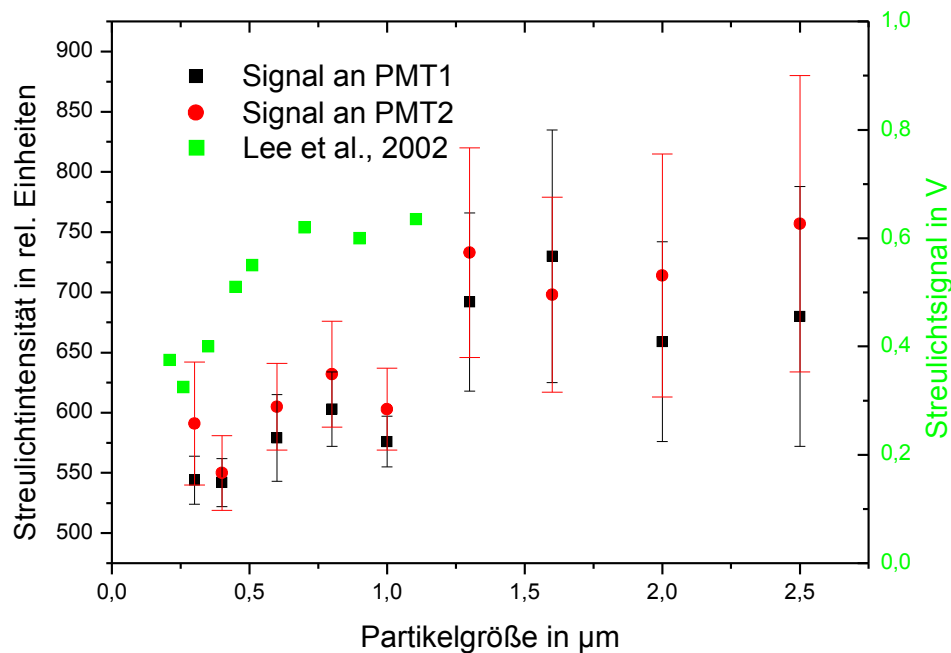


Abbildung 35: Streulichtsignalintensität von PSL-Partikeln am ersten Photomultiplier (schwarz) und zweiten Photomultiplier (rot) des SPLAT wird verglichen mit Literaturdaten (grün), (Messfehler: Standardabweichung von ca. 100 Messwerten pro Partikelgröße)

Hier ist die Intensität der Streulichtsignale, die am ersten Photomultiplier gemessen wurden (schwarz) und am zweiten Photomultiplier (rot), in Abhängigkeit der Partikelgröße dargestellt. Zur Auswertung wurden allerdings nur die Partikel herangezogen, die sowohl am ersten als auch am zweiten Photomultiplier innerhalb einer definierten Zeit ein Signal ausgelöst haben. Das Streulichtsignal nimmt mit zunehmender Partikelgröße zu. Der Signalverlauf der Messungen an Photomultiplier 1 und Photomultiplier 2 sind sehr ähnlich. Der Messfehler ergibt sich aus der Standardabweichung von ca. 100 Messwerten pro Partikelgröße. Die relativ großen Fehlerbalken in der Messung entstehen zum einen, weil die Partikel den Detektionslaserstrahl eventuell nicht optimal treffen. Zum anderen erhöht sich der statistische Fehler für größere Partikel aufgrund der geringeren Anzahl von Messwerten. Durch das gaussförmige Strahlprofil des Detektionslasers kann das Partikel die Mitte des Strahls mit hoher Leistungsdichte treffen, oder aber die Randbereiche des Laserstrahls mit niedrigere Leistungsdichte durchqueren. Als grüne Quadrate sind in Abbildung 35 Literaturdaten der Abhängigkeit der Streulichtsignalintensität von der Partikelgröße (Polystyrol) eingetragen [Lee2002]. Die Autoren benutzten einen vergleichbaren Laser, allerdings mit einer höheren Leistungsdichte und unter einem Winkel von 90°. Die Form des Signalverlaufs ist in den Messreihen ähnlich.

Die Bestimmung der Partikelgröße aus der Messung der Streulichtintensität eignet sich beim SPLAT nicht, die Methode erweist sich als zu ungenau und nicht eindeutig. Allerdings ist das SPLAT auf diese Messmethode auch nicht optimiert worden. Zusammen mit der aerodynamischen Bestimmung der Partikelgröße könnte diese Messmethode möglicherweise Aufschluss über optische Eigenschaften der Aerosolpartikel geben.

Die Fehler in der Messung sollten deutlich kleiner werden, wenn der Fokus des Detektionslasers um einiges größer als der Durchmesser des Partikelstrahls wäre. Denn dann könnten die Partikel durch das Maximum des Laserstrahlprofils fliegen. Dazu müsste aber die Leistung des Detektionslasers deutlich erhöht werden um bei einer Verbreiterung des Fokus eine identische Leistungsdichte zu erhalten. Dies würde ein höheres Hintergrundlicht zur Folge haben, was sich negativ auf das Signal- zu Rauschverhältnis auswirken würde. Deshalb müsste das Hintergrundlicht (durch Rückstreuung des Laserstrahls in den Rezipienten) deutlich verringert werden, dies ist bei dem momentanen Aufbau des SPLAT allerdings nicht möglich.

4.4.2 Einfluss der Fokusslänge des Detektionslasers auf die Partikelzählraten

Die Detektionslaserstrahlen werden über optische Fasern in den Rezipienten eingekoppelt. Die Enden der Fasern mit den Fokussierlinsen sind auf einem Mikrometertisch befestigt. Durch Bewegen dieses Tisches sind die Laserfoki im Rezipienten in zwei Richtungen verschiebbar. Der Laserfokus kann senkrecht zum Partikelstrahl sowohl horizontal als auch vertikal verstellt werden. Die Lage des Fokusses in Ausbreitungsrichtung des Partikelstrahls und damit der Abstand zwischen den beiden Detektionslasern kann nicht geändert werden.

Ergebnisse einer Messung der Partikelzählrate am ersten Photomultiplier in Abhängigkeit von der Position des Faserendes sind in Abbildung 36 gegeben. Dabei wurden Polystyrolpartikel mit einem Durchmesser von $0,6\ \mu\text{m}$ mit konstanter Konzentration erzeugt und die Streulichtsignale am ersten Photomultiplier in einem definierten Zeitintervall (Mittel aus $3 \times 10\ \text{s}$) gezählt. Der Mikrometertisch wurde in x- und in y-Richtung um jeweils $100\ \mu\text{m}$ verschoben, und somit der Einfluss der Lage des Fokus im Rezipienten auf die Partikelzählrate untersucht. Als grüner Pfeil ist hier der Detektionslaserstrahl angedeutet, die Pfeilspitze stellt den Fokus des Strahls dar. In dieser Abbildung ist der Partikelstrahl nicht eingezeichnet, er verläuft in z-Richtung senkrecht zur xy-Ebene, den Bewegungsrichtungen des Laserfokus.

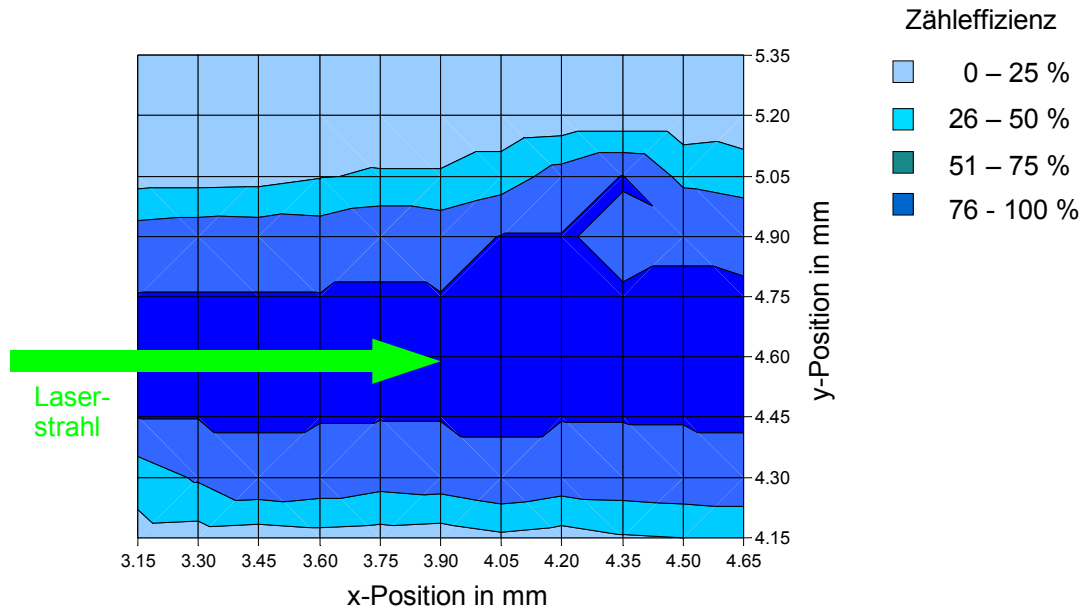


Abbildung 36: Abhängigkeit der Partikelzähleffizienz von der Lage des Laserfokus im Rezipienten, bei einer Partikelgröße $0,6 \mu\text{m}$ und einem Vordruck von 200 mbar

Die Partikelzähleffizienz ist farblich codiert. Je dunkler das Blau, desto mehr Partikel werden pro Zeiteinheit detektiert. Aus dieser Abbildung kann die Breite des Partikelstrahls im Bereich des ersten Detektionslasers abgeschätzt werden, sie beträgt ca. $0,6 - 0,9 \text{ mm}$. Weiterhin lässt sich erkennen, dass die Fokusslänge des Laserstrahls im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die Partikelzählrate hat. Die Zählrate ändert sich nicht, wenn der Mikrometertisch in x-Richtung um ca. $1,5 \text{ mm}$ bewegt wird. Deshalb bleibt eine eventuelle Veränderung des Fokus in x-Richtung - was bei Justagearbeiten vorkommen kann - ohne Auswirkung auf die Zählrate der Partikel. Denn die optischen Fasern können mit einer Genauigkeit von ca. 1 mm in x-Richtung auf dem Mikrometertisch befestigt werden. Damit ist sichergestellt, dass bei einem eventuell nötigen Entfernen der Faser der Laserfokus in x-Richtung schnell wieder positioniert werden kann. Eine genauere Justierung kann danach von diesem Punkt aus effizienter durchgeführt werden.

Die Breite des Partikelstrahls lässt sich etwa mit der bereits in Abschnitt 4.3.1 erhaltenen Strahlbreite für Partikel mit einem Durchmesser von $0,56 \mu\text{m}$ und den Ergebnissen aus Abbildung 38 im folgenden Abschnitt vergleichen. Dort werden die Strahlbreiten zu ca. $0,7 \text{ mm}$ ermittelt, was verglichen mit der hier erhaltenen Strahlbreite von $0,6 \text{ mm}$ bis $0,9 \text{ mm}$ eine gute Übereinstimmung zeigt.

Der Einfluss des Vordruckes und der Partikelgröße auf die Partikelstrahlbreite ist hier nicht untersucht worden, dies ist Bestandteil des nächsten Abschnitts. Dort wird aufgrund der Messergebnisse aus Abbildung 36 auf eine zweidimensionale Rasterung verzichtet.

4.4.3 Partikelstrahlprofile an den Detektionslasern in Abhängigkeit von Druck und Partikelgröße

Um eine möglichst hohe Detektionseffizienz zu erhalten, ist es nötig die Detektionslaser optimal auf den Partikelstrahl auszurichten. In Abschnitt 4.3 wurde gezeigt, dass die Fokussierungseigenschaften der Aerodynamischen Linse von Partikelgröße und Vordruck abhängig sind. Damit die Detektionslaser optimal ausgerichtet werden können, muss die Lage des Partikelstrahls in der Vakuumkammer genau bekannt sein. Aus diesem Grund wurden zunächst verschiedene Messungen durchgeführt, die die Partikelstrahlbreite bei konstanter Partikelgröße in Abhängigkeit vom Vordruck beschreiben. Dazu wurden Polystyrolpartikel gleicher Größe und konstanter Anzahlkonzentration mit dem SPLAT detektiert. Der Partikelstrahl wurde vermessen, indem die Zahl der detektierten Partikel pro Zeiteinheit bei verschiedenen Laserpositionen ermittelt wurde. Bei dieser Messung wurde die Lage des Laserfokus durch Verschieben des Mikrometertisches geändert. Im Gegensatz zu den Messungen, die in Abbildung 36 dargestellt sind, ist diese Messung auf eine Dimension beschränkt.

In vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Messung der Strahlbreite in x-Richtung ausreicht, da die Fokuslänge des Laserstrahls keinen Einfluss auf die Partikelzählrate und damit auf die Strahlbreite hat. Ein Rastern in einer Dimension über den Partikelstrahl am zweiten Photomultiplier ist in der folgenden Abbildung erkennbar.

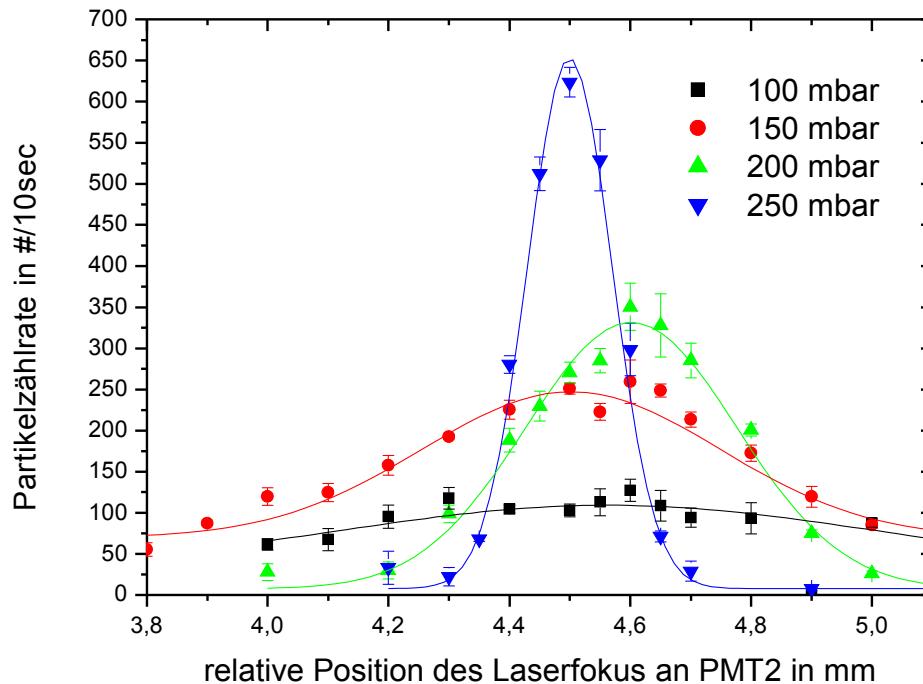


Abbildung 37: Partikelzählraten von 800 nm Polystyrolpartikeln in Abhängigkeit vom Vordruck und der Laserposition

Die Messungen wurden mit einer Partikelgröße von 800 nm bei vier verschiedenen Vordrücken zwischen 100 und 250 mbar durchgeführt. Die Fehlerbalken in der Zeichnung resultieren aus der Standardabweichung von fünf Messungen. Bei den durchgezogenen Linien in der Abbildung handelt es sich um einen Gaussfit. Aus dieser Messreihe werden zwei Dinge deutlich:

- die Partikelstrahlbreite ist druckabhängig (konsistent mit Messungen aus Abschnitt 4.3)
- die Lage des Maximums des Partikelstrahls ist ebenfalls druckabhängig

Bei einem Vordruck von 250 mbar fokussiert die Aerodynamische Linse Partikel mit einem Durchmesser von 800 nm am besten. Der Partikelstrahl hat für diese Bedingungen eine Halbwertsbreite von ca. 200 μm . Dies steht allerdings im ungeklärten Widerspruch zu Ergebnissen aus Abbildung 32, die mit der Testapparatur für Aerodynamische Linsen durchgeführt wurden. Dort wurden wesentlich größere Partikelstrahlbreiten beobachtet.

Mit sinkendem Vordruck wird der Partikelstrahl breiter, wobei die Partikel bei einem Vordruck von 100 mbar kaum noch fokussiert werden. Bei einem Vordruck von 200 mbar erhöht sich die Halbwertsbreite des Partikelstrahls auf ca. 500 μm . Die Lage

4.4.3 Partikelstrahlprofile an den Detektionslasern in Abhängigkeit von Druck und Partikelgröße

des Maximums des Partikelstrahls ist zwar druckabhängig, ändert sich aber nicht kontinuierlich mit dem Druck. So verschiebt sich das Maximum bei einer Druckabnahme von 250 auf 200 mbar um 100 μm nach rechts, wohingegen eine weitere Druckabnahme auf 150 mbar eine Verschiebung des Maximums um 100 μm nach links zur Folge hat. Der Detektionslaser besitzt einen Fokusbereich von ca. 200 μm , daher hat eine solche Verschiebung des Partikelstrahls enorme Auswirkungen auf die Detektionseffizienz. Um diesen Effekt genauer zu beschreiben, wurden die Messungen zur Strahlbreite mit verschiedenen Partikelgrößen wiederholt.

Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 38 zu sehen. Die Breite des Partikelstrahls wurde für PSL-Partikel zwischen 0,6 und 1,6 μm untersucht. Dabei wurde der Vordruck zwischen 50 und 250 mbar variiert. Die Breite des Partikelstrahls wurde wie in Abbildung 37 durch eine Kurvenanpassung nach Gauss bestimmt. Als Fehlerbalken in Abbildung 38 sind die Standardabweichungen der Kurvenanpassungen eingezeichnet. Die Partikelstrahlbreiten variieren für verschiedene Drücke und Partikelgrößen enorm. Die kleinsten erreichbaren Partikelstrahlbreiten liegen etwa bei 0,2 mm, während sich bei ungünstigen Bedingungen eine Strahlbreite von ca. 1,4 mm ergibt.

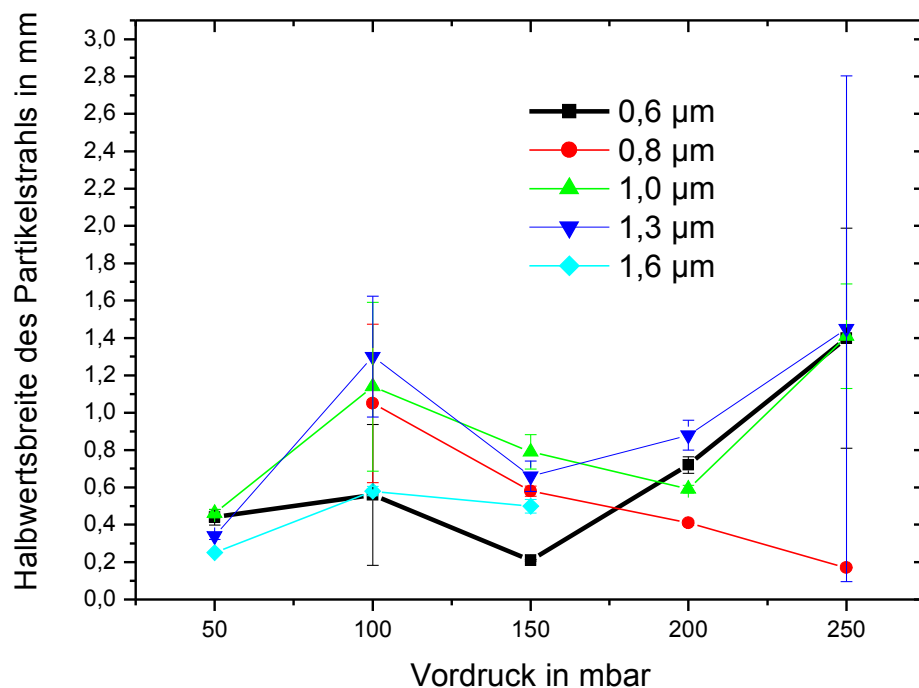


Abbildung 38: Halbwertsbreite des Partikelstrahls für PSL-Partikel in Abhängigkeit von Partikelgröße und Vordruck

4.4.3 Partikelstrahlprofile an den Detektionslasern in Abhängigkeit von Druck und Partikelgröße

Die Partikelstrahlbreiten zeigen keine einheitliche Tendenz, weder in Bezug auf die Partikelgröße noch auf den Vordruck. Lediglich für Partikel der Größe $0,8\ \mu\text{m}$ ist ein linearer Abfall der Strahlbreite mit steigendem Vordruck zu erkennen. Für Partikel mit einem Durchmesser von $0,6\ \mu\text{m}$ steigt die Partikelstrahlbreite mit dem Druck an. Auffällig ist die geringe Partikelstrahlbreite für alle Partikelgrößen bei einem Vordruck von 50 mbar, was konsistent mit den Messungen aus Abschnitt 4.3 ist.

In Abbildung 39 ist die relative Position des Maximums des Partikelstrahls für verschiedene Partikelgrößen dargestellt. Die Lage des Maximums wurde durch Verschiebung des Fokus mit den Mikrometerschrauben ermittelt.

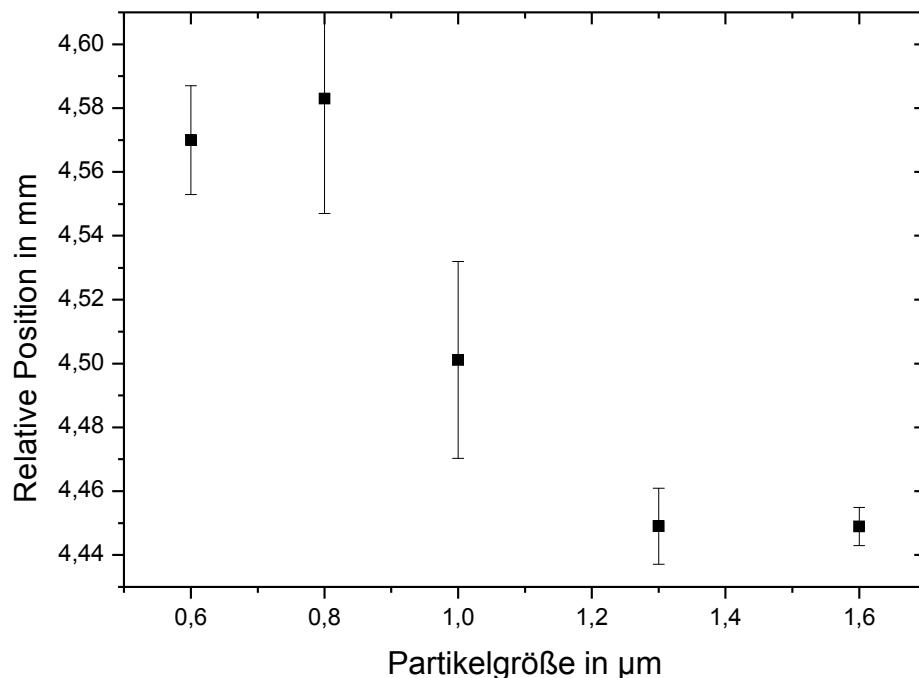


Abbildung 39: Lage des Maximums des Partikelstrahls für verschiedene Partikelgrößen bei einem konstanten Vordruck von 100 mbar

Das Partikelstrahlmaximum verschiebt sich über den untersuchten Größenbereich um ca. $150\ \mu\text{m}$. Dieses Verhalten konnte durch Messungen für verschiedene Vordrücke bestätigt werden. Aufgrund der nur unwesentlich größeren Foki der Detektionslaser hat dieses Verhalten Einfluss auf die Detektionseffizienz des Instruments. Um für verschiedene Partikelgrößen die höchste Detektionseffizienz des Instruments zu erhalten, müsste das Laserfokus nachjustiert werden. Dies ist allerdings im Feldeinsatz

unpraktikabel, weshalb die Änderung der Detektionseffizienz mit der Partikelgröße bei der Auswertung der Messdaten des SPLAT berücksichtigt werden muss.

Die Messung der Breite des Partikelstrahls wurde in den Abschnitten 4.3.1, 4.4.2 und diesem Abschnitt mit verschiedenen Methoden angegangen. Dabei wurde sowohl direkt mit dem SPLAT gemessen, als auch die Aerodynamische Linse mit einem speziellen Versuchsaufbau charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse stimmten größtenteils überein. Es wurden aber in Abschnitt 4.3.1 einige Partikelstrahlbreiten gemessen, die deutlich größer waren als die in den anderen beiden Abschnitten vorgestellten. Allerdings lagen in den verschiedenen Abschnitten zwei Definitionen für die Strahlbreite vor (10 %-90 %-Messung, FWHM). Da die Aerodynamische Linse im SPLAT zum Einsatz kommt, ist die Messmethode der Strahlbreitenmessung aus Abschnitt 4.4.3 zu bevorzugen.

4.4.4 Partikelgrößenkalibration durch Flugzeitmessung

Die Größe der Aerosolpartikel wird mit dem SPLAT nicht direkt gemessen. Die Größe der Partikel wird aus einer Messung der Flugzeit zwischen zwei kontinuierlichen Laserstrahlen bestimmt. Um die Partikelgröße aus der Flugzeit zu bestimmen, sind umfangreiche Messungen der Flugzeit für verschiedene Partikelgrößen nötig.

Abbildung 40 zeigt den Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Flugzeitdifferenz zwischen den beiden Detektionslasern. Bei dieser Messung wurden Polystyrolpartikel zwischen $0,3\ \mu\text{m}$ und $3\ \mu\text{m}$ bei verschiedenen Vordrücken untersucht. Für die ca. 29 mm lange Strecke zwischen den beiden Foki der Detektionslaser benötigen die schnellsten detektierten Partikel ca. $100\ \mu\text{s}$, die langsamsten Partikel ca. $420\ \mu\text{s}$. Diese beiden Zeiten können als Zeitschwellen $t_{\min}$ und $t_{\max}$ der Detektionselektronik benutzt werden, um Koinzidenzfehler weitgehend zu minimieren. Die Flugzeiten der Partikel sind abhängig von dem Druck vor der Aerodynamischen Linse.

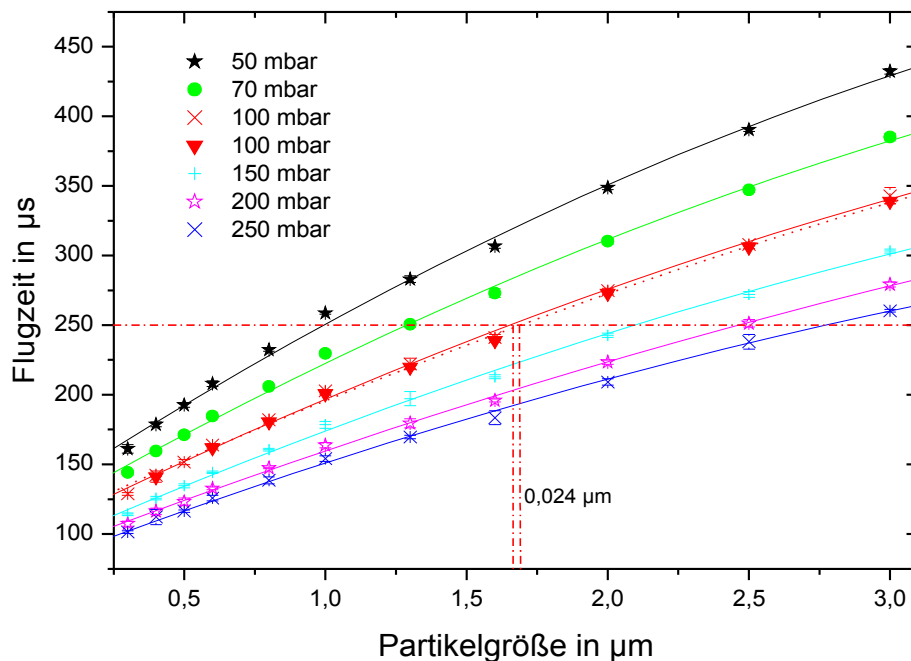


Abbildung 40: Zuordnung von Partikelgröße zu Flugzeitdifferenzen zwischen den beiden Detektionslasern

Der Druck hinter dem Ausgang der Linse (in der zweiten Vorkammer) bleibt während der Messung weitgehend konstant, sodass die Druckdifferenz zwischen Linseneingang und -Ausgang für kleinere Vordrücke abnimmt. Dadurch werden die Partikel weniger stark beschleunigt. Für größere Vordrücke und damit Druckdifferenzen steigt die Partikelgeschwindigkeit an. Als Linien sind in der Abbildung Kurvenanpassungen an die Messwerte durch ein Polynom zweiter Ordnung eingetragen.

Bei der Messung des Zusammenhangs zwischen Partikelgröße und Flugzeit ist es wichtig, dass sich die Strecke zwischen den beiden Detektionslasern nicht ändert. Bei einem Transport des SPLAT ist es eventuell nötig, die optischen Fasern für die Einkopplung des Laserstrahls zu entfernen. Werden die Fasern anschließend wieder auf den Mikrometertisch montiert, sollten die Laserfoki idealerweise immer wieder am gleichen Ort sein. In der Praxis wird sich das nicht vollständig realisieren lassen, dies ist in Abbildung 40 zu erkennen. In rot sind zwei Messungen für verschiedene Partikelgrößen bei jeweils 100 mbar Vordruck eingezeichnet. Die Messung, die mit den roten Dreiecken und der gestrichelten Linie eingezeichnet ist, erfolgte nachdem die Faser abgebaut und wieder an dem Mikrometertisch befestigt wurde. Bei diesem Einbau hat sich der Abstand zwischen den beiden Laserfoki etwas verändert, sodass die

Flugzeitdifferenzen für alle Partikelgrößen geändert haben. Beispielhaft ist in die Abbildung der Fehler in der Bestimmung der Partikelgröße eingetragen, der sich durch den Aufbau und Abbau der Faser ergibt. Bei einer gemessenen Flugzeit von 250 μm ergibt sich dieser Fehler zu 24 nm.

Die Geschwindigkeit der Partikel wurde aus dem Verhältnis zwischen Flugstrecke und Flugzeitdifferenz berechnet. Dabei wurde eine Flugstrecke (Abstand der beiden Detektionslaser) von 28 mm angenommen. Für den Fehler in der Geschwindigkeitsbestimmung ist der Fehler in der Bestimmung des Abstandes zwischen den Detektionslasern dominierend. Dieser Fehler wurde mit 2 mm angenommen.

Um die Ergebnisse mit anderen Messungen zu vergleichen, sind in Abbildung 41 die Partikelgeschwindigkeiten für die schnellsten Polystyrolpartikel für den höchsten Vordruck und die langsamsten mit dem niedrigsten Vordruck zusammen mit Literaturdaten eingetragen.

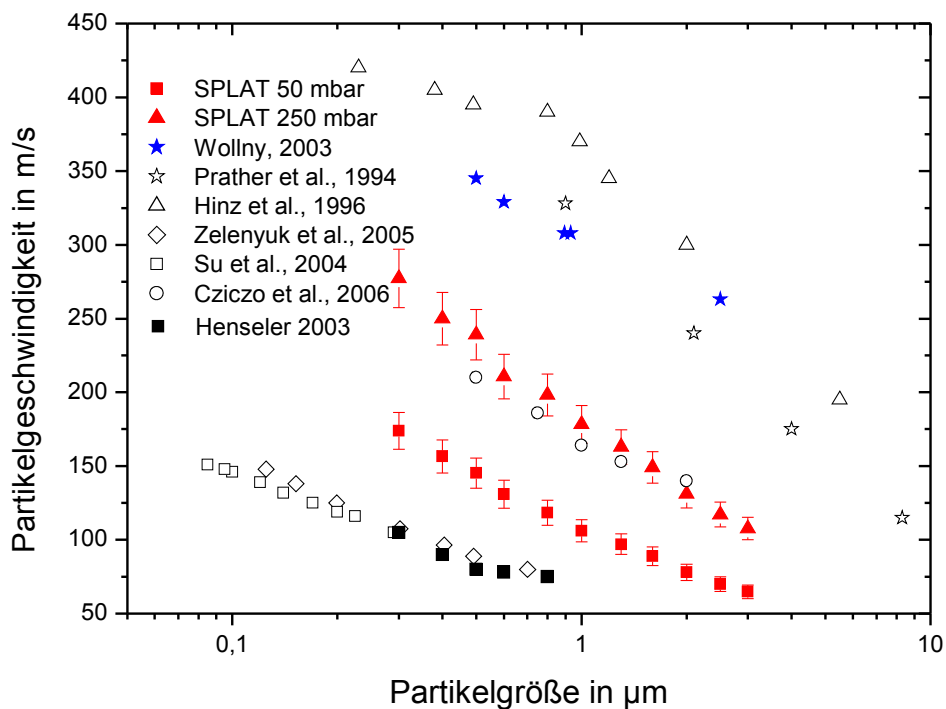


Abbildung 41: Literaturvergleich der Partikelgeschwindigkeiten von Polystyrolpartikeln, einzige Ausnahme: [Henseler2003] (Ammoniumnitrat)

Von den in der Abbildung aufgeführten Messungen wurden zwei grundlegend verschiedene Einlasssysteme verwendet. Vier Autoren verwendeten ebenfalls Aerodynamische Linsen [Henseler2003, Su2004, Zelenyuk2005, Cziczo2006], während drei

Autoren Kapillaren als Einlässe für die Überführung der Partikel ins Vakuum benutzten [Prather1994, Hinz1996, Wollny2003]. Auffällig ist hierbei, dass für Aerodynamische Linsen die Partikelgeschwindigkeiten generell geringer als bei Kapillaren sind. Die Beschleunigung in einer Aerodynamischen Linse erfolgt in der letzten Blende, die als kritische Düse wirkt. Bei Kapillaren werden die Partikel über eine wesentlich größere Strecke beschleunigt, sodass die Endgeschwindigkeiten der Partikel höher liegen. Ebenso fällt in der Abbildung die stärkere Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Partikelgröße auf. Aufgrund dieser Abhängigkeit würden Kapillaren besser geeignet sein, um die Partikelgröße zu bestimmen. Sie besitzen im Vergleich zu Aerodynamischen Linsen jedoch den Nachteil eines divergenteren Partikelstrahls. Zum Vergleich sind in Abbildung 41 Partikelgeschwindigkeiten dargestellt, die mit einem Aerodyne-Aerosolmassenspektrometer (AMS) ermittelt wurden [Henseler2003]. Diese Geschwindigkeitsmessung wurde als einzige in Abbildung 41 mit Ammoniumnitratpartikeln durchgeführt, das AMS benutzt ebenfalls eine Aerodynamische Linse zur Partikelfokussierung.

In Abbildung 42 ist eine Größenverteilung aus einer Mischung von Polystyrolpartikeln verschiedener Größe zu sehen. Aufgetragen ist die Anzahl der detektierten Partikel gegen ihren aerodynamischen Durchmesser (vgl. Abschnitt 2.1.2). Die jeweiligen Peaks sind mit den dazugehörigen zertifizierten geometrischen Durchmesser benannt.

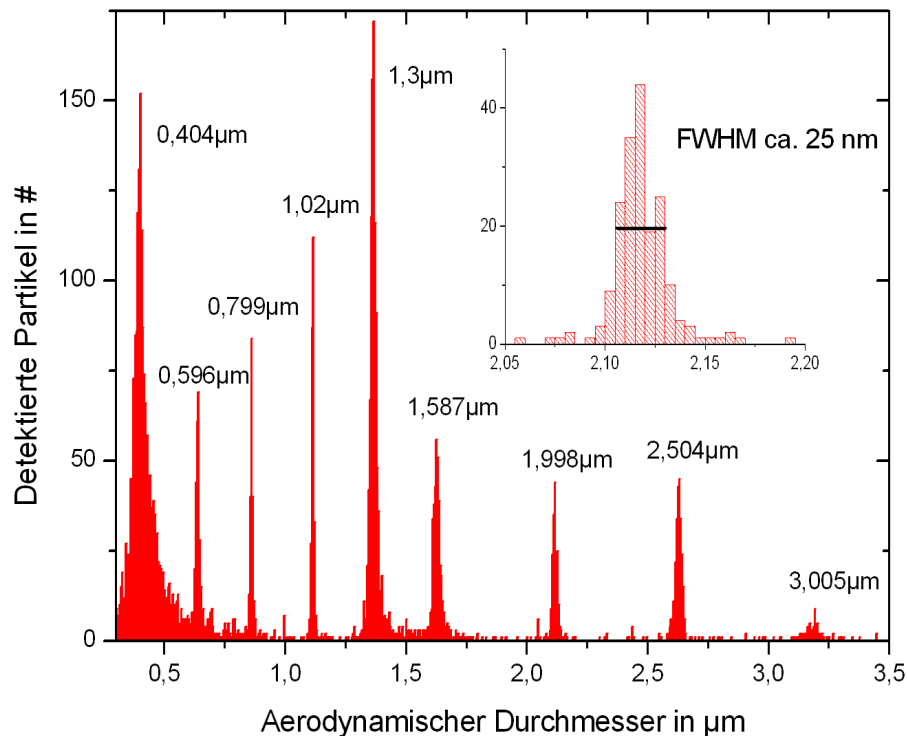


Abbildung 42: Mit dem SPLAT detektierte Größenverteilung einer Mischung aus PSL-Partikeln unterschiedlicher Größe bei einem Vordruck von 100 mbar

Bei einem Vordruck von 100 mbar konnten Partikel zwischen 0,4 µm und 3 µm detektiert und ihre Größe bestimmt werden. Für die Umrechnung zwischen Flugzeitdifferenz und Partikelgröße wurde folgende Kalibrationsgleichung benutzt:

$$D = a + b \cdot t + c \cdot t^2 \quad (36)$$

wobei:

- D : Partikeldurchmesser in µm
- a,b,c : Fitparameter (-0,839; 0,006; $1,37 \cdot 10^{-5}$) aus Flugzeitkalibration (vgl. Abbildung 40)
- t : Flugzeitdifferenz in µs

Die Anpassung zwischen den gemessenen Partikelflugzeiten und der zertifizierten Größe der Partikel mit Gleichung 36 ergibt einen Korrelationskoeffizienten von $R = 0,998$. Die Unterschiede in der absoluten Anzahl der detektierten Partikel für verschiedene Durchmesser ergeben sich zum einen durch unterschiedliche Detektionseffizienzen, zum anderen sind in den verwendeten Partikelsuspensionen nicht alle Partikel aller Größen mit der gleichen Anzahlkonzentration enthalten. Weiterhin ist die

4.4.4 Partikelgrößenkalibration durch Flugzeitmessung

Transmission des Rohrleitungs- und Einlasssystems abhängig von der Partikelgröße.

Die unterschiedlichen Partikelgrößen können durch die Detektionsoptik des SPLAT hinreichend gut aufgelöst werden. In der Abbildung können z.B. Partikel der Größen 0,6 µm und 0,8 µm eindeutig voneinander getrennt werden. Zur Verdeutlichung der guten Größenauflösung ist in der Abbildung der Bereich um 2,0 µm vergrößert dargestellt. Für diese Partikelgröße wurde ein Messfehler von 25 nm bestimmt.

In Tabelle 9 sind die Messfehler der Partikelgröße für einen Vordruck von 100 mbar in Form von Halbwertsbreiten (FWHM) eingetragen.

Tabelle 9: Übersicht über die Genauigkeit der Bestimmung der Partikelgröße für einen Vordruck von 100 mbar. Als Messfehler ist die Halbwertsbreite der Verteilung angegeben.

Geometrische Partikelgröße lt. Hersteller in µm	Aerodynamische Partikelgröße lt. Hersteller in µm	Aerodynamische Partikelgröße mit SPLAT gemessen in µm
0,404 ± 0,004	0,424 ± 0,004	0,391 ± 0,075
0,596 ± 0,006	0,626 ± 0,006	0,623 ± 0,029
0,799 ± 0,009	0,834 ± 0,009	0,846 ± 0,026
1,020 ± 0,022	1,071 ± 0,023	1,104 ± 0,03
1,3 ± 0,022	1,365 ± 0,023	1,352 ± 0,035
1,587 ± 0,025	1,666 ± 0,026	1,616 ± 0,038
1,998 ± 0,022	2,098 ± 0,023	2,110 ± 0,025
2,504 ± 0,025	2,629 ± 0,026	2,616 ± 0,031
3,005 ± 0,027	3,155 ± 0,028	3,182 ± 0,074

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass die mit dem SPLAT gemessenen Partikelgrößen im Rahmen der Messfehler mit den Herstellerangaben der Polystyrolpartikel (aerodynamisch) übereinstimmen. Auffällig ist der geringe Fehler der Messungen des aerodynamischen Durchmessers mit dem SPLAT. Der Fehler liegt für die meisten Partikelgrößen nur leicht über der angegebenen Verteilungsbreite des Herstellers. Lediglich bei Partikeln der Größe 1,6 µm liegt die vom SPLAT ermittelte Partikelgröße nicht im Rahmen der Messungenauigkeit. Bei einer genaueren Betrachtung von Abbildung 40 fällt auf, dass die Messwerte bei dieser Partikelgröße tendenziell unterhalb der Kurvenanpassung liegen und damit die Partikelgröße leicht unterschätzt wird. Da die Kalibrationskurve zwischen Partikelgröße und Flugzeit in Abbildung 40 plausibel erscheint, muss diese Abweichung eine andere Ursache haben. Es besteht die Möglichkeit, dass diese Partikel nicht mehr sphärisch sind. Dies könnte zu Abweichungen bei der Bestimmung des aerodynamischen Durchmessers führen.

4.4.5 Detektionseffizienzen

Als Detektionseffizienz wird das Verhältnis der mit dem SPLAT mit beiden Detektionslasern detektierten Partikel zu der Anzahl der Partikel, die in das Gerät eingesaugt werden, definiert.

$$E = \frac{\# \text{ vom SPLAT detektiert}}{\# \text{ durch kritische Düse}} \quad (37)$$

Die Detektionseffizienz hängt von verschiedenen Parametern wie Partikelstrahlbreite, Lage des Partikelstrahls, Partikelform, Partikelgröße, und Vordruck der Aerodynamischen Linse ab. Die Effizienz wurde bestimmt, indem dispergierte Polystyrolpartikel verschiedener Durchmesser parallel mit dem SPLAT und einem optischen Partikelzähler (Grimm, OPC 1.109) gemessen wurden. Die Anzahl der von beiden Instrumenten detektierten Partikel in einem Messzeitraum von 10 Minuten wurde jeweils miteinander verglichen. Da die Größe der Partikel ebenfalls gemessen wird, konnte die Größenverteilung über den gesamten Messzeitraum beobachtet werden. Für die Ermittlung der Partikelanzahl wurden nur die entsprechenden Größenkanäle des OPC ausgewertet. Die Foki der Detektionslaser wurden der Partikelgröße und dem Vordruck entsprechend bei jeder Messung angepasst und ins jeweilige Maximum des Partikelstrahls justiert (vgl. Abbildung 37). Würde die Lage der Laserfoki nicht geändert werden, würde das eine geringere Detektionseffizienz zur Folge haben.

Beispielhaft wird hier die Berechnung der Detektionseffizienz für Partikel der Größe $0,6 \mu\text{m}$ unter einem Vordruck von 150 mbar dargestellt:

Die mittlere Partikelkonzentration wurde mit dem optischen Partikelzähler gemessen und betrug $dN_{\text{OPC}} = (9,1 \pm 0,1) \#/\text{cm}^3$. Als Messfehler ist hier der Poissonfehler angenommen. In das SPLAT strömt durch die erste Blende ein Volumenstrom von $Q_{\text{kritische Düse}} = (337 \pm 1) \text{ cm}^3/\text{min}$. Somit gelangen

$$dN_{\text{OPC}} \cdot Q_{\text{kritische Düse}} \cdot 10 \text{ min} = 9,1 \frac{\#}{\text{cm}^3} \cdot 337 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \cdot 10 \text{ min} = 30670 \pm 175 \# \quad (38)$$

Partikel während der Messzeit von 10 Minuten in das SPLAT. Bei einer Zahl von 723 ± 27 vom SPLAT detektierter Partikel ergibt sich eine Detektionseffizienz E von $2,36 \pm 0,12 \%$.

Die Abhängigkeit der Detektionseffizienzen von der Partikelgröße und vom Vordruck der Aerodynamischen Linse sind in Abbildung 43 dargestellt.

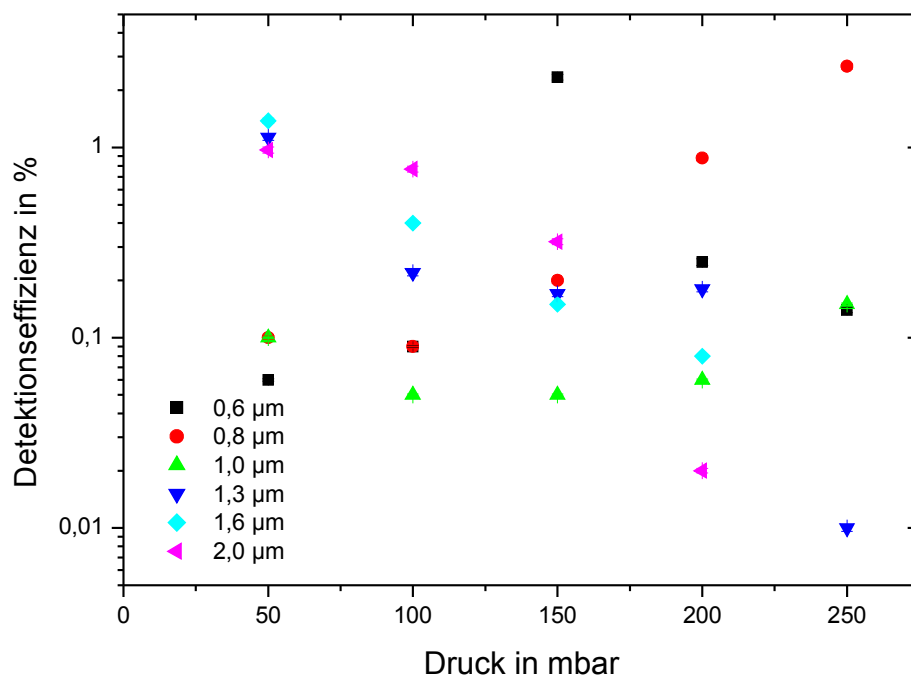


Abbildung 43: Detektionseffizienzen für Polystyrolpartikel bei verschiedenen Vordrücken der Aerodynamischen Linse („overall detection efficiency“)

Es wurden Detektionseffizienzen für sechs verschiedene Partikelgrößen und fünf verschiedene Vordrücke der Aerodynamischen Linse bestimmt. In dieser Abbildung sind zwei Messwerte durch ihre erhöhte Detektionseffizienz auffällig. Partikel mit einem Durchmesser von 0,6 µm werden bei einem Vordruck von 150 mbar ebenso besonders effizient detektiert wie Partikel mit einem Durchmesser von 0,8 µm bei einem Vordruck von 250 mbar. Dies deckt sich mit den Ergebnissen zu den Strahlbreitenmessungen, die in Abbildung 37 und 38 dargestellt sind. Für die o.g. Partikelgrößen und Vordrücke werden besonders geringe Partikelstrahlbreiten gemessen. Deshalb sind diese Einstellungen diejenigen, mit denen das SPLAT betrieben wird.

Die hier berechnete und definierte Detektionseffizienz muss bei Messungen angegeben werden, um direkte Aussagen bezüglich der Probenluft machen zu können. Will man aber die Detektionseffizienzen verschiedener Aerosolmassenspektrometer untereinander vergleichen, kann die oben definierte Detektionseffizienz nicht verwendet werden. Grund dafür ist, dass der Einlass des SPLAT - im Gegensatz zu anderen Aerosolmassenspektrometern - aktiv bepumpt wird. Dadurch wird ein Teil des Volumenstroms durch die Vorpumpe abgesaugt. Durch diesen Volumenstrom könnten

die Partikeltrajektorien teilweise beeinflusst oder die Partikel gar abgesaugt werden. Dies könnte zur Folge haben, dass ein Teil der Partikel die Aerodynamische Linse nicht mehr passiert und somit nicht für die Detektion zur Verfügung steht. Deshalb muss, wenn man die Detektionseffizienz des SPLAT mit anderen Instrumenten vergleichen will, der Anteil der abgesaugten Partikel berücksichtigt werden. Daher muss die Detektionseffizienz in diesem Fall anders berechnet werden und es gilt:

$$E_{\text{vergleichbar}} = \frac{\# \text{ vom SPLAT detektiert}}{\# \text{ durch Aerodynamische Linse}} \quad (39)$$

Für die Berechnung der Detektionseffizienz $E_{\text{vergleichbar}}$ muss deshalb der Fluss durch die Aerodynamische Linse bei dem jeweils eingestellten Vordruck berücksichtigt werden. Es wird angenommen, dass der Anteil der abgesaugten Partikel proportional zum Massenfluss und damit zum Vordruck durch die Aerodynamische Linse ist. Unter dieser Annahme gelangen in einer Messzeit von 10 Minuten

$$dN_{\text{OPC}} \cdot Q_{\text{kritische Düse}} \cdot \frac{P_{\text{Linse}}}{P_{\text{Atmosphäre}}} \cdot 10 \text{ min} = 9,1 \frac{\#}{\text{cm}^3} \cdot 337 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \cdot \frac{150 \text{ mbar}}{1013 \text{ mbar}} \cdot 10 \text{ min} \quad (40)$$

$$= 4541 \pm 67 \#$$

Partikel durch die Aerodynamische Linse. Bei gleicher Anzahl vom SPLAT detektierter Partikel (723) ergibt sich eine Detektionseffizienz von $15,9 \pm 0,6 \%$.  Abbildung 44 sind die Detektionseffizienzen für Partikel mit einem Durchmesser zwischen $0,6 \mu\text{m}$ und $2 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit des Vordruckes der Aerodynamischen Linse aufgetragen.

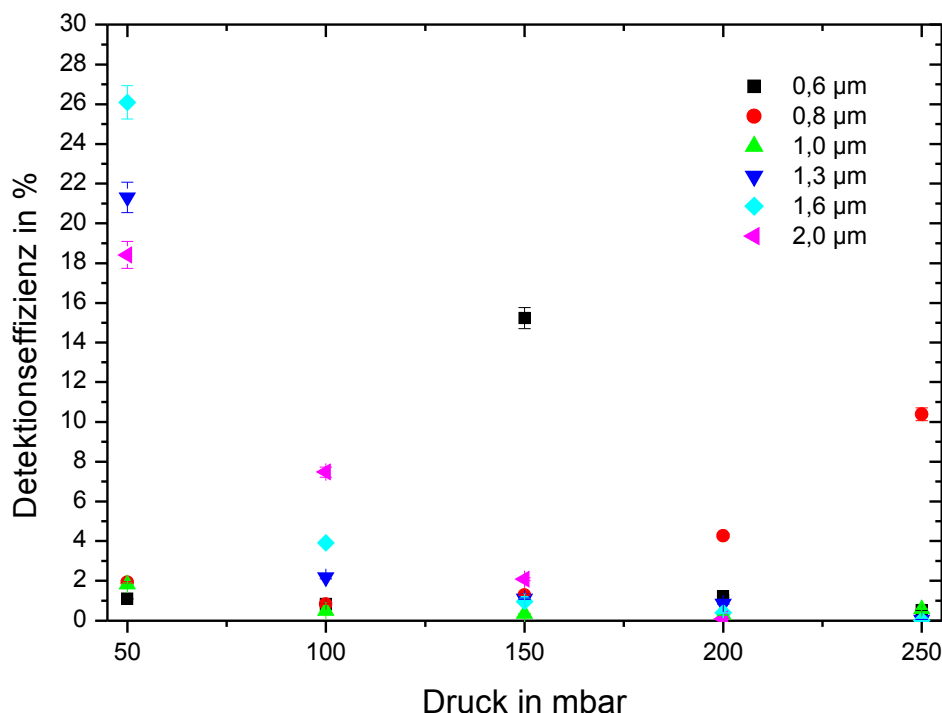


Abbildung 44: Detektionseffizienzen von Polystyrolpartikeln unterschiedlicher Größe für verschiedene Vordrücke, bezogen auf den Fluss durch die Aerodynamische Linse

Bei einem Vordruck von 50 mbar werden für kleine Partikel niedrige Detektionseffizienzen von $< 2\%$ erreicht, während für größere Partikel bis zu 26 % gemessen werden.

Die so bestimmten Detektionseffizienzen können mit den Effizienzen von anderen Aerosolmassenspektrometern verglichen werden. Um die Daten besser vergleichen zu können, wurden die Effizienzen für Polystyrolpartikel mit einem Durchmesser von $0,6\ \mu\text{m}$ ausgewählt. Die drei Aerosolmassenspektrometer SPLAT [Bläsner2002], SPLAT-MS [Zelenyuk2005] und SPLAT [diese Arbeit] sind in ihrem Aufbau sehr ähnlich und benutzen zur Partikeldetektion das Prinzip der Lichtstreuung an zwei kontinuierlichen Laserstrahlen. Während die Ur-Version des in dieser Arbeit entwickelten Instruments mit einer Kapillare arbeitete [Bläsner2002], ist in die anderen beiden Massenspektrometer eine Aerodynamische Linse eingebaut. Detektionseffizienzen für Polystyrolpartikel mit einem Durchmesser von $0,6\ \mu\text{m}$ sind in Tabelle 10 dargestellt. Gegenüber der Ur-Version des SPLAT konnte die Detektionseffizienz des in dieser Arbeit entwickelten SPLAT deutlich gesteigert werden.

4.4.5 Detektionseffizienzen

Tabelle 10: Literaturvergleich der Detektionseffizienzen für 0,6 µm Polystyrolpartikel

Instrument	Detektionseffizienz in %	Literaturangabe
SPLAT (Urversion)	3,9	[Bläsner2002]
SPLAT-MS	~50	[Zelenyuk2005]
SPLAT	15,9 ± 0,6	diese Arbeit

Die Effizienz des SPLAT-MS liegt allerdings um einiges höher. Bei diesem Instrument werden die Detektionslaser auf ca. 300 µm fokussiert. Dadurch wird ein größerer Bereich des Partikelstrahls mit dem Laser erfasst und detektiert. Weiterhin verwendet das SPLAT-MS elliptische Spiegel für die Sammlung der Streulichtsignale. Es wird daher wesentlich mehr Streulicht aus einem größeren Raumwinkelbereich auf den Detektor fokussiert als dies beim SPLAT der Fall ist. Dadurch können diese Instrumente auch Partikel nachweisen, die einen geringeren Durchmesser als 0,3 µm besitzen.

Hierbei sei nochmals darauf hingewiesen, dass bei den hier verglichenen Detektionseffizienzen nicht der Fluss in das gesamte Instrument in das Gesamtinstrument zur Berechnung zu Grunde gelegt wurde.

Die Detektionseffizienz des SPLAT könnte wahrscheinlich gesteigert werden, wenn auf die aktive Bepumpung der Vorkammer verzichtet werden würde. Stattdessen müsste eine passende kritische Düse eingebaut werden, die so dimensioniert werden muss, dass sich ein gewünschter Vordruck einstellt. Damit wäre das Instrument allerdings wieder auf einen konstanten Luftdruck limitiert und könnte nicht in einem Flugzeug oder auf einem Berg betrieben werden ohne die Leistungsfähigkeit des Instruments einzuschränken.

4.5 Charakterisierung der Partikelverdampfung- und Ionisation

Nachdem den vorangegangenen Charakterisierungen des Einlasssystems und der Partikeldetektion wird im folgenden untersucht, wie effizient Partikel mit dem Excimerlaser bei einer Wellenlänge von 193 nm verdampft und ionisiert werden können, die mittels der kontinuierlichen Laser detektiert wurden.

Dabei nehmen verschiedene Effekte auf die Ablationseffizienz des Excimerlasers Einfluss:

- Partikeleigenschaften (Größe, Form, Oberflächenmorphologie, Zusammensetzung, optische Eigenschaften)
- Fokussierungseigenschaften der Aerodynamischen Linse
- Genauigkeit in der Bestimmung der Flugzeitdifferenz zwischen den Detektionslasern und damit verbundene Genauigkeit in der Bestimmung des Zeitpunktes zum Zünden des Excimerlasers
- Ionisationseffizienzen und Absorptionseffizienzen der chemischen Substanzen der Partikel

4.5.1 Trefferwahrscheinlichkeit von Polystyrolpartikeln

In diesem Abschnitt wird bestimmt, welcher Anteil der detektierten Aerosolpartikel unter optimalen Bedingungen mit dem Excimerlaser verdampft und ionisiert werden kann.

Die Trefferwahrscheinlichkeit ist abhängig von der Lage des Fokus des Excimerlasers. Die Lage des Fokus kann senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Partikelstrahls geändert werden. Wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, wird diese senkrechte Verschiebung dadurch erreicht, dass ein Spiegel der auf einer optischen Bank befestigt ist, verschoben wird. Eine Verschiebung des Fokus parallel zur Ausbreitungsrichtung des Partikelstrahls ist mit Hilfe der optischen Bank nicht möglich. Um den Excimerlaser genau zu dem Zeitpunkt zu zünden in dem sich das Aerosolpartikel im Laserfokus befindet, muss das Zünden des Lasers einstellbar sein. Mit einer Zeitverzögerung (t_{Excimer}) nachdem das Aerosolpartikel den zweiten Detektionslaser passiert hat, wird der Excimerlaser gezündet. Diese Zeit kann mit Hilfe der Detektionselektronik manuell eingestellt werden. t_{Excimer} wird bestimmt, indem die Zeitdifferenz für das Passieren der beiden Detektionslaser t_1 durch einen Faktor K dividiert wird.

$$t_{\text{Excimer}} = \frac{t_1}{K} \quad (41)$$

Da die Partikelgeschwindigkeit in der Hauptkammer des Rezipienten konstant ist, ist der Faktor K äquivalent zum Verhältnis der Abstände zwischen den drei Laserfoki. Durch das Variieren von K wird prinzipiell ein Verschieben des Laserfokus parallel zur Ausbreitungsrichtung des Partikelstrahls simuliert.

Die optimale Lage des Fokus des Excimerlasers im Rezipient kann durch ein Verschieben des Fokus senkrecht zur Partikelstrahlrichtung und eine Variation von K eingestellt werden. In Abbildung 45 ist das Ergebnis einer Messung zu sehen, bei der der Fokus des Excimerlasers relativ zum Partikelstrahl ausgerichtet wurde und der Faktor K geändert wurde.. Farblich kodiert ist der prozentuale Anteil der getroffenen

4.5.1 Trefferwahrscheinlichkeit von Polystyrolpartikeln

von den optisch detektierten Aerosolpartikeln. Dabei wurden jeweils 100 Polystyrolpartikel mit einem Durchmesser von $0,6\ \mu\text{m}$ bei einem Vordruck von 150 mbar mit dem SPLAT untersucht. Bei jeder erfolgreichen Detektion wurde der Excimerlaser ausgelöst und ein Massenspektrum aufgenommen. Als „getroffene“ Partikel wurden diejenigen Partikel gewertet, bei denen die Fragmente des Polystyrols C^+ , C_2^+ und C_3^+ im Massenspektrum zu erkennen waren.

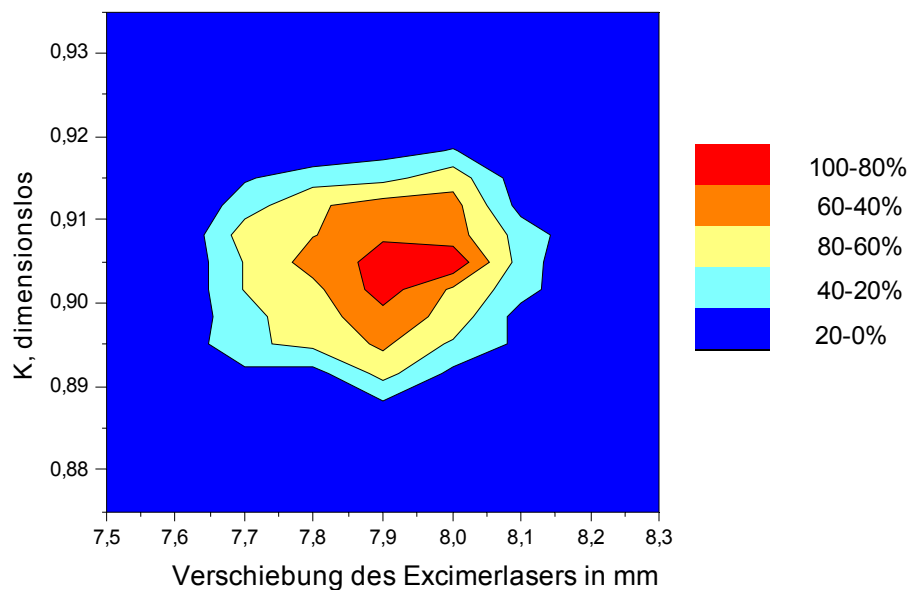


Abbildung 45: Prozentualer Anteil ablatierter $0,6\ \mu\text{m}$ großer Polystyrolpartikel abhängig von der Lage des Fokus des Excimerlasers und dem Faktor K

Auf der x-Achse ist die relative Position des Fokus des Excimerlasers und auf der y-Achse ist der Zeitfaktor K aufgetragen. Bei der Messung wurden bis zu 92 % der detektierten Partikel durch den Excimerlaser verdampft und ionisiert. Je höher der prozentuale Anteil getroffener Partikel, desto besser ist der Excimerlaser auf den Partikelstrahl justiert. Bei der höchsten Trefferwahrscheinlichkeit liegen die Mitte des Partikelstrahls und die Mitte des Laserfokus genau übereinander und der Faktor K entspricht genau dem Verhältnis der Abstände zwischen den beiden Laserfoki. Bei optimaler Justage des Excimerlasers ist demnach eine Trefferwahrscheinlichkeit für detektierte sphärische Polystyrolpartikel von über 90 % zu erzielen. Dies ist vergleichbar mit Trefferraten, die in der Literatur beobachtet wurden [Su2004]. Dort wurde eine Treffereffizienz von ca. 90 % für Polystyrolpartikel mit einem Durchmesser

von 300 nm berichtet.

Die Effizienz mit der Partikel verdampft und ionisiert werden ist sowohl von der chemischen Zusammensetzung als auch von der Form der Partikel abhängig [Erdmann2005]. Diese Effizienz ist für diejenigen Partikel geringer, die schlecht von der Aerodynamischen Linse fokussiert werden (asphärische oder besonders kleine Partikel). Weiterhin sinkt die Effizienz zunehmend, je schwerer sich die in den Partikeln enthaltenen Substanzen ionisieren lassen. Diese Abhängigkeiten wurden innerhalb dieser Arbeit nicht untersucht und quantifiziert, dies soll in zukünftigen Messungen geschehen.

Aus der oben beschriebenen Messung kann die Dimension des Fokus des Excimerlasers abgeschätzt werden. Die Breite des Fokus kann direkt auf der y-Achse abgelesen werden und ergibt sich zu ca. 500 μm , wenn man eine Treffereffizienz von mehr als 20 % als Partikelstrahlbreite definiert. Aus dem Faktor K kann die Länge des Fokus abgeschätzt werden. Partikel dieser Größe benötigen für das Passieren der Detektionslaser ca. 147 μs . Bei einem Abstand der Detektionslaser von 29 mm ergibt dies eine Geschwindigkeit von 197 m/s. Mit dieser Geschwindigkeit kann aus dem dimensionslosen Faktor K in eine Strecke berechnet werden. Bei einem Faktor von K zwischen 0,89 und 0,915 werden fast die gesamten Partikel verdampft und ionisiert. Die Strecke zwischen der Partikel vom Excimerlaser getroffen werden und damit die Länge des Laserfokus, berechnet sich zu ca. 700 μm .

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, wie hoch die Treffereffizienz des Excimerlasers des SPLAT unter optimalen Bedingungen ist. Für bestimmte Betriebsparameter ist die Treffereffizienz bei ca. 90 % aller mit beiden Detektionslasern detektierten Partikel. Eine Aufweitung des Laserfokus könnte die Effizienz noch weiter erhöhen. Diese hohe Treffereffizienz wurde für sphärischen Partikel, die sich leicht verdampfen und ionisieren lassen, bestimmt. Bei asphärischen Partikeln wird die Effizienz sinken. Ebenso bei Substanzen die sich besonders schwer mit dem Excimerlaser verdampfen und ionisieren lassen, wie z.B. Ammoniumsulfat. Detailliertere Messungen dazu stehen noch aus.

4.6 Charakterisierung des Massenspektrometers

Um die durch die Multiphotonenionisation entstandenen Ionen nachzuweisen, werden beim SPLAT zwei Flugzeitmassenspektrometer benutzt.

4.6.1 Simulationsrechnungen zur Beschreibung des Massenspektrometers

Da die Ionenquelle des Massenspektrometers im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, musste der für den optimalen Betrieb des Massenspektrometers nötige Spannungssatz zunächst ermittelt werden. Um einen Ausgangspunkt für weitere Optimierungen zu bekommen, wurden Modellrechnungen mit der Ionen-Simulationssoftware SIMION¹⁷ durchgeführt. Mit dieser Software kann der Flugweg von Ionen in einem elektrischen Feld berechnet werden. Dazu muss die komplette Geometrie des Massenspektrometers in SIMION dreidimensional implementiert werden, dies kann u.a. detaillierter in [Kuerten2007] nachgelesen werden.

Um Rechenzeiten niedrig zu halten, wurde die Geometrie mit einer räumlichen Auflösung von 0,5 mm implementiert und die Rechnungen auch mit dieser Auflösung durchgeführt. An die Ionenquelle, Ablenkplatten und an das Reflektron des Massenspektrometers können in der Simulation Spannungen angelegt werden und die Auswirkungen auf die Flugstrecke und Flugzeit der Ionen studiert werden. Abbildung 46 zeigt eine Simulationsrechnung, bei der Ionen mit einem Masse- zu Ladungsverhältnis von $m/z = 56$ untersucht wurde.

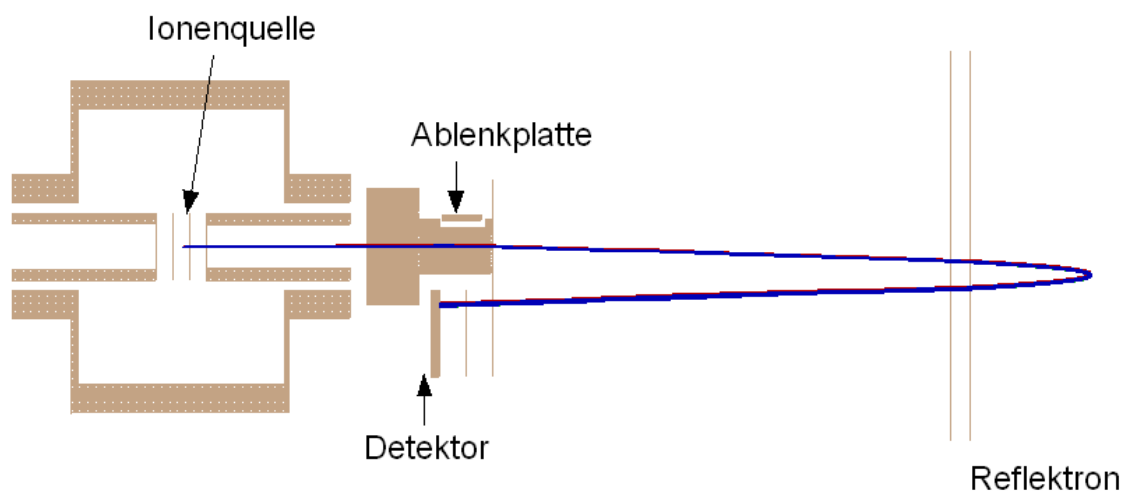


Abbildung 46: Simulation der Flugstrecke von Ionen mit $m/z = 56$

Die einzelnen Bauelemente (Ionenquelle, Ablenkplatten, Flugrohr, Reflektron und Detektor) des Massenspektrometers sind in der Simulation und in der Abbildung separat und ohne Befestigungen gezeichnet. Um Rechenzeit zu minimieren, wurden feldfreie Gebiete nicht simuliert und auch nicht in die Abbildung integriert. So wurde beispielsweise die Strecke, die die Ionen im Flugrohr ohne eine Änderung ihrer

¹⁷ SIMION 7.0, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, 2000

kinetischen Energie durchlaufen (z.B. vom Reflektron bis zum ersten Gitter des Detektors) nicht simuliert. Die Berechnungen wurden für 60 einzelne Ionen durchgeführt, die sich in ihrem Entstehungsort und ihrer Anfangsenergie leicht unterscheiden. Hierbei wurde angenommen, dass ein Aerosolpartikel der Größe $0,5\ \mu\text{m}$ verdampft und ionisiert wurde und die entstandenen Ionen eine Anfangsgeschwindigkeit von ca. $500\ \text{m/s}$ besitzen¹⁸. In der Abbildung ist zu erkennen, dass alle entstandenen Ionen auf den Detektor treffen.

Ein Vergleich zwischen dem Mittel aus 60 berechneten und einer mit dem gleichen Spannungssatz experimentell bestimmten Flugzeit ergibt eine Übereinstimmung:

- berechnet: $14,911\ \mu\text{s} \pm 0,004\ \mu\text{s}$
- experimentell: $14,943\ \mu\text{s} \pm 0,028\ \mu\text{s}$

Der mit den Rechnungen erhaltene optimale Spannungssatz wurde als Ausgangspunkt für die experimentelle Optimierung der Massenauflösung genutzt. Die Auflösung des Massenspektrometers wurde durch manuelle Variation der Spannungen optimiert, worauf in einem späteren Abschnitt genauer eingegangen wird. Die Rechnungen dienen zur qualitativen Überprüfung der Ionenflugbahnen und -flugzeiten. Anhand der Rechnungen kann schnell erkannt werden, welche Spannungen wichtig für die Flugbahn der Ionen sind. Da die Geometrie des Massenspektrometers nicht genauer als ca. $0,5\ \text{mm}$ bekannt ist, ergeben sich alleine aufgrund dieser Ungenauigkeiten Fehler in den Rechnungen. Deshalb konnte der optimale Spannungssatz für den Betrieb des SPLAT nicht nur durch die Rechnungen alleine ermittelt werden.

4.6.2 Variation des Restgasmassenspektrums mit Laserleistung und Druck

Erste Versuche zur Funktionsweise des Massenspektrometers wurden mit Hintergrundspektren durchgeführt, die hier als Restgasspektren bezeichnet werden. Dabei handelt es sich um die Ionen, die entstehen wenn der Excimerlaser kein Partikel trifft, sondern durch seine hohe Leistungsdichte die Moleküle der Luft ionisiert, die sich unter einem geringen Druck in der Ionenquelle befindet. Es wurden 100 Massenspektren der Kationen bei verschiedenen Laserintensitäten und Drücken im Massenspektrometer aufgenommen und gemittelt. Das mittlere Restgasspektrum ist in Abbildung 47 dargestellt.

¹⁸ Marc Gonin, TOFWERK, Schweiz, persönliche Mitteilungen

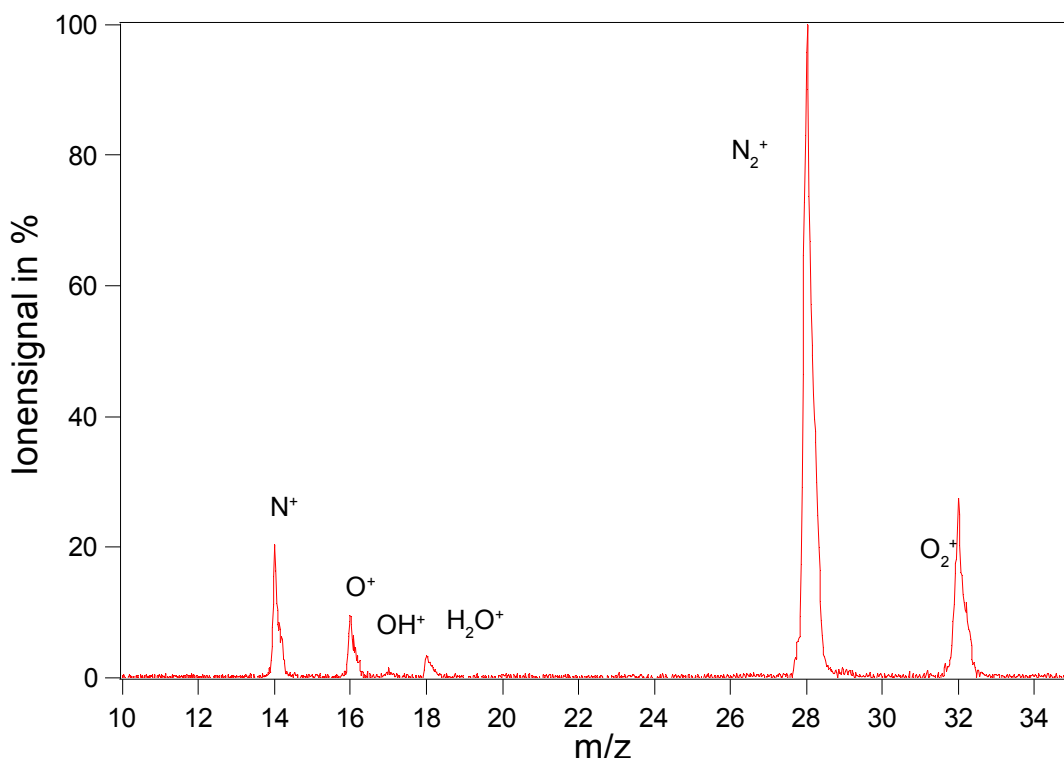


Abbildung 47: Typisches Restgasmassenspektrum der Kationen (Mittelwert über 100 Spektren) und einer Pulsenergie von 11,5 mJ

In den Massenspektren findet man bei einer Pulsenergie von 11,5 mJ die Fragmente N⁺ (m/z = 14, 19,9 %), O⁺ (m/z = 16, 9,2 %), OH⁺ (m/z = 17, 1,7 %), H₂O⁺ (m/z = 18, 3,1 %), N₂⁺ (m/z = 28, 100 %) und O₂⁺ (m/z = 32, 28,1 %). Angegeben sind hier die relativen Intensitäten bezogen auf das größte Signal (N₂⁺). In den Arbeiten von [Bläsner2002] und [Wollny2003] fanden die Autoren mit dem Vorläufer dieses Instruments ein intensives Signal bei m/z = 12, dass sie auf Verunreinigungen durch eine Drehschieberpumpe zurückführten. Der Rezipient für das SPLAT wurde im Rahmen dieser Arbeit in verschiedenen Varianten angefertigt. Bei der ersten Version des Rezipienten konnte das Signal bei m/z = 12 ebenfalls identifiziert werden, obwohl keine Drehschieberpumpe als Vorpumpe benutzt wurde. Umfangreiche Untersuchungen zeigten, dass das intensive Signal auf das Eloxieren und anschließende Färben der Innenwände des Rezipienten zurückzuführen sein könnte. Die verwendete Farbe enthält hauptsächlich organische Verbindungen. Bei der zweiten Version des Rezipienten wurde auf ein Eloxieren verzichtet, woraufhin das Signal bei m/z = 12 nicht mehr nachgewiesen werden konnte. [Lake2003] fanden ebenfalls ein signifikantes Signal bei m/z = 12 in den Restgasspektren. Als Ursache nannten die Autoren eine Kontamination des Rezipienten mit organischem Material, das bei der Multiphotonenionisation der Wellenlänge 193 nm besonders effizient ionisiert wird.

Im folgenden wird der Einfluss des Drucks und der Pulsenergie des Excimerlasers auf

das Ionensignal untersucht. Die Intensität des Excimerlasers kann zwischen 5,6 mJ und 11,5 mJ pro Puls durch Ändern der Hochspannung am Thyatron des Lasers variiert werden. Der Druck im Massenspektrometer wurde durch Variation des Vordruckes der Aerodynamischen Linse zwischen $8 \cdot 10^{-7}$ mbar und $5 \cdot 10^{-6}$ mbar geändert. In Abbildung 48 ist die Abhängigkeit des Ionensignals von der Pulsenergie des Laserstrahls und des Drucks im Massenspektrometer dargestellt. Die Fehlerbalken der x-Achsen ergeben sich aus der Ungenauigkeiten der Messinstrumente (Druckkopf und interner Lasermonitor). Der Fehler in der Bestimmung des Ionensignals wurde mit 10 % angenommen, dies entspricht etwa den Schuss-zu-Schuss-Schwankungen des Ionensignals. Als Indikator wurden N_2^+ -Ionen verwendet, die bei der Ionisation des Restgases entstanden sind. Der gemessene Druck ist allerdings nicht der Druck direkt in der Ionenquelle. Die Drucksensoren befinden sich an den Flugrohren und nicht direkt am Rezipienten. Der Druck in der Ionenquelle ist somit höher als in der Abbildung angegeben, die Tendenzen müssten allerdings gleich sein.

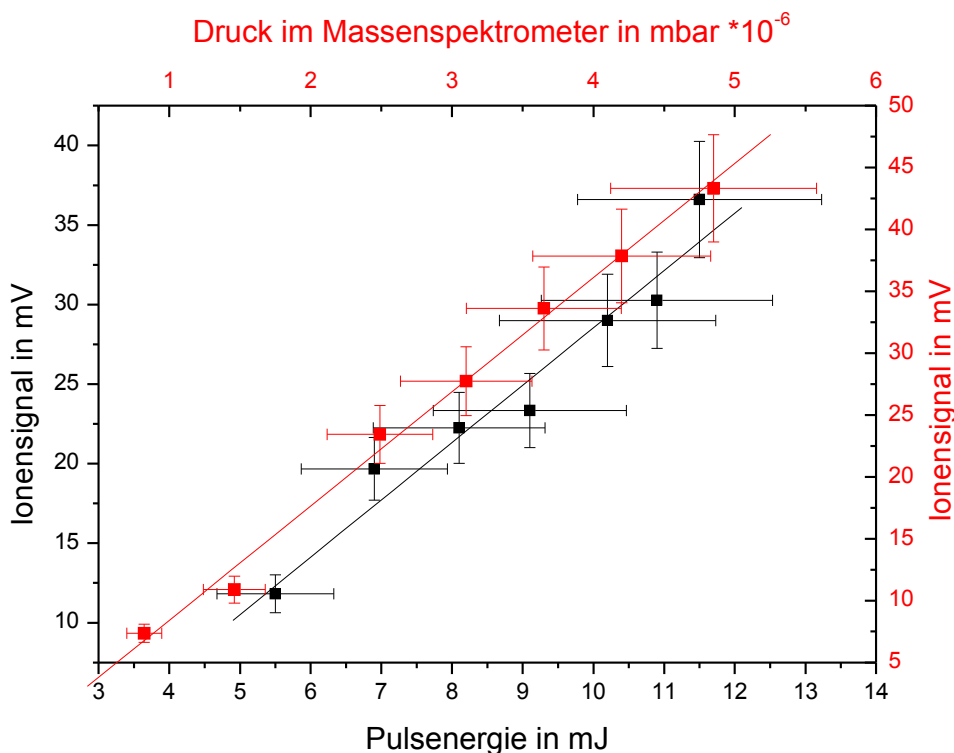


Abbildung 48: Abhängigkeit des Ionensignals bei der Masse 28 von Laserintensität und Druck im Massenspektrometer, Fehlerbalken siehe Text

Neben den Messwerten ist in die Abbildung jeweils eine lineare Regression eingezeichnet. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Druck im Massen-

spektrometer und Ionensignal. Je mehr Luftmoleküle die Ionisationsregion erreichen, desto höher steigt der Druck dort an und desto größer ist das Ionensignal. Der Zusammenhang zwischen Pulsenergie und Signalintensität ist ebenfalls linear. Je intensiver der Laserpuls, desto mehr Ionen werden erzeugt. Diese Ergebnisse deuten auf die Möglichkeit zur quantitativen Messung von Gasen mit dem SPLAT hin.

Nachdem in diesem Abschnitt die Messung eines Gases gezeigt wurde, wird im folgenden auf die Messung von Aerosolpartikeln eingegangen. Die Messung von Partikeln gestaltet sich als weitaus schwieriger, denn sie erfordert ein weitaus höheres Maß an Justage, Charakterisierung und Dateninterpretation.

4.6.3 Reproduzierbarkeit der Massenspektren

In diesem Abschnitt wird gezeigt, inwieweit Änderungen des Ionisierungsortes der Partikel die m/z -Kalibration der Massenspektren beeinflussen können und wie gut sich Massenspektren von Partikeln gleicher Größe und chemischer Zusammensetzung reproduzieren lassen.

Innerhalb des ca. $400\text{ }\mu\text{m} \times 700\text{ }\mu\text{m}$ großen Fokus des Excimerlasers werden die Aerosolpartikel verdampft und ionisiert. Aufgrund der natürlichen Breite des Partikelstrahls ist es unwahrscheinlich, dass die einzelnen Partikel alle exakt am gleichen Ort innerhalb des Laserfokus verdampft und ionisiert werden. Der Entstehungsort der Ionen wird deshalb aufgrund unterschiedlicher Partikeltrajektorien variieren. Durch diese Unterschiede im Ionisationsort haben die Partikel unterschiedliche Flugstrecken und damit unterschiedliche Flugzeiten. Somit kann die Massenkalkulation eventuell nicht mehr exakt zutreffen. Abbildung 49 zeigt eine Messung, bei der 48 Polystyrolpartikel gleicher Größe (600 nm) unter identischen instrumentellen Bedingungen mit dem Excimerlaser verdampft und ionisiert wurden.

Die Kalibration zwischen Flugzeit der Ionen und deren Masse- zu Ladungsverhältnis wurde mit dem Mittelwert der 48 Spektren durchgeführt. Aufgetragen ist das Ionensignal der einzelnen ionisierten Partikel über dem Masse- zu Ladungsverhältnis. Die Linien der entstandenen C_3^+ -Ionen sind als Ausschnitt aus dem gesamten Massenspektrum dargestellt.

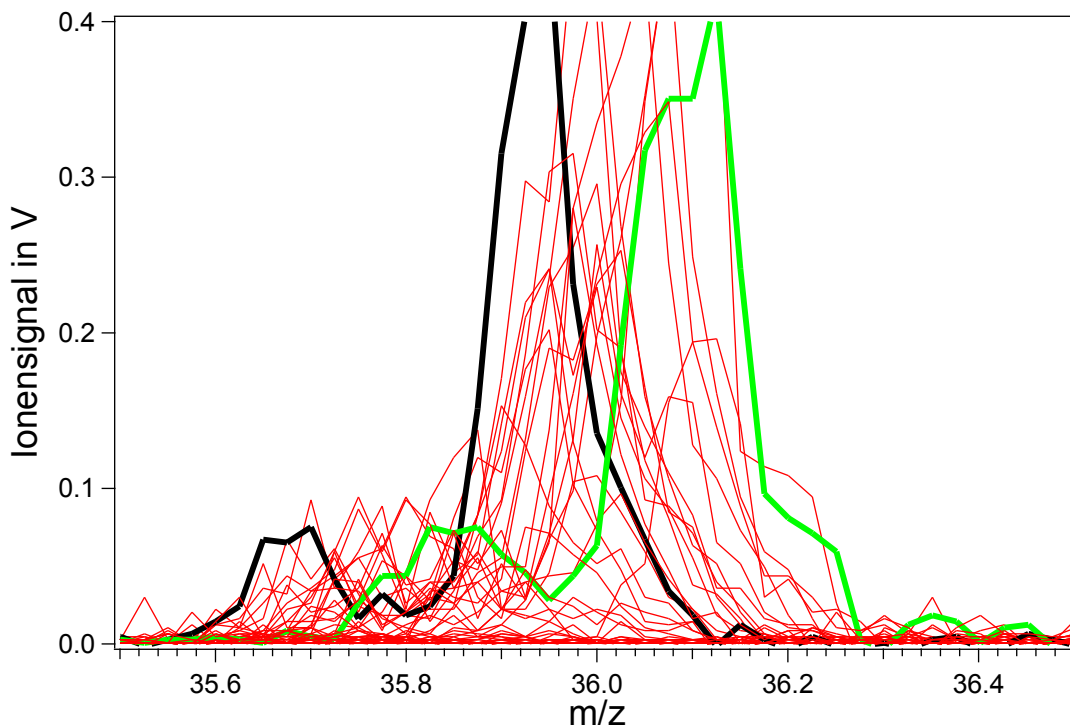


Abbildung 49: Schwankungen der Lage von C_3^+ -Ionen-Linien einzelner Partikel mit einem Durchmesser von 600 nm

Idealerweise müssten die Massenlinien aller 48 Einzelspektren das Maximum bei $m/z = 36$ haben, in der Realität variieren die Maxima in ihrer Lage deutlich. In schwarz und grün sind die Spektren in Abbildung 49 eingezeichnet, die die größte Flugzeitdifferenz zueinander besitzen. Benutzt man – wie in dieser Messung geschehen – eine einzige Massenkalkulation für jedes Einzelspektrum, kann die Massenkalkulation um ca. $m/z = 0,2$ vom Mittelwert abweichen. Die Messung wurde mit einer Zeitaufösung von 4 ns pro Kanal der Oszilloskopkarte durchgeführt. Die Abweichung entspricht ca. 20 Kanälen. Bei $m/z = 200$ trägt bei einer Massendifferenz von $m/z = 0,2$ die Kanaldifferenz nur noch 3 Kanäle. Damit wird es für große Massen wegen der quadratischen Abhängigkeit der Flugzeit problematisch, die Massenlinien der richtigen Masse zuzuordnen.

4.6.3 Reproduzierbarkeit der Massenspektren

In Tabelle 11 sind die maximalen Abweichungen (Δm) der Spektren für einzelne Laserpulse bei unterschiedlichen Massen zusammengefasst.

Tabelle 11: Massenabhängige Variation von Einzelpartikelspektren

m/z	12	24	36	50
Δm	0,086	0,103	0,197	0,325

Die Variation in der Massenbestimmung für die Einzelspektren nimmt mit zunehmender Masse zu, wenn eine einzige Massenkalkulation auf alle Einzelspektren angewendet wird. Dies führt bei höheren Massen zu Problemen in der Zuordnung der Ionen zu einem eindeutigen Masse- zu Ladungsverhältnis, da die Ungenauigkeit in der Massenbestimmung 0,5 Masseneinheiten überschreiten kann. Ist dies der Fall, ist eine eindeutige Zuordnung des Ionensignals zur einer Masse nicht mehr möglich.

Das Problem der Massenzuordnung kann relativ einfach gelöst werden, indem für jedes Einzelspektrum eine eigene Massenkalkulation durchgeführt wird. Eine Vorabkalkulation mit einer bekannten Substanz muss allerdings dennoch durchgeführt werden. Es ist geplant, die Auswertesoftware diesbezüglich zu verändern. Dazu muss ein Algorithmus implementiert werden, der jedes Einzelspektrum nach Signalen durchsucht und diese (nach einer Vorabkalkulation) ganzen Massen zuordnet. Diese Zuordnung ist nur praktikabel, wenn mindestens zwei eindeutige Signale in dem Massenspektrum zu finden sind. Enthält ein Massenspektrum nur ein Ionensignal, muss für dieses Spektrum eine Massenkalkulation aus anderen Spektren benutzt werden, z. B. aus einem gleitenden Mittelwert der letzten zehn Massenkalkulationen.

Im folgenden wird die Reproduzierbarkeit der Signalintensitäten für Partikel gleicher Größe und chemischen Zusammensetzung diskutiert. Abbildung 50 enthält Informationen über die Intensität der Ionensignale der Partikelspektren aus Abbildung 49. Dazu wurde die jeweilige Fläche des Signals der Einzelpartikel berechnet, auf eins normiert und in einem Histogramm dargestellt.

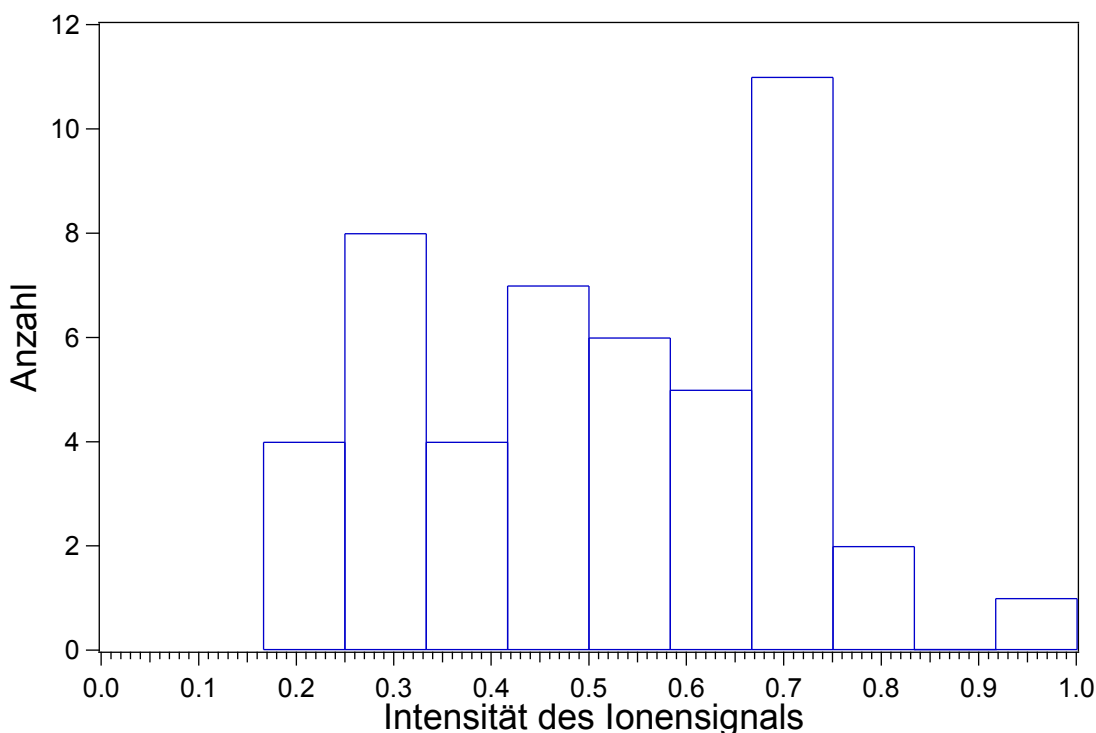


Abbildung 50: Auf eine normierte Intensität des C_3^+ -Ionensignals einzelner Partikel

Gut zu erkennen sind die Schuss-zu-Schuss-Schwankungen in der Signalintensität. Der Mittelwert der Verteilung liegt bei $0,51 \pm 0,2$ für Partikel gleicher Größe und chemischen Zusammensetzung kann die Signalintensität stark schwanken. Diese Tatsache macht eine quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung der Partikel mit dem SPLAT unmöglich und unterstreicht den qualitativen Charakter der Messmethode für Aerosolpartikel.

4.6.4 Optimierung der Massenauflösung

Nachdem in Abschnitt 4.6.1 Berechnungen zur Ionenflugzeit durchgeführt worden sind, wird in diesem Abschnitt experimentell gezeigt, wie sich Änderungen an den Spannungen des Massenspektrometers auf die Qualität - d.h. die Auflösung und die Form - der Massenspektren auswirken. Bei den durchgeführten Messungen wurden Polystyrolpartikel mit einem Durchmesser von $0,8 \mu m$ mit dem Excimerlaser verdampft und ionisiert. Ausgehend von den in Abschnitt 4.6.1 berechneten Spannungen wurde der optimale Spannungssatz iterativ bestimmt. Es wurde jeweils eine Spannung des Massenspektrometers variiert, während die restlichen angelegten Spannungen konstant gehalten wurden.

Ein Beispiel einer solchen Messung ist in Abbildung 51 zu erkennen. Dort sind Ausschnitte aus Mittelwertspektren von jeweils zehn Partikeln für das C_3^+ -Ion

dargestellt. Es wurde die Spannung am Endnetz des Reflektrons (R2) zwischen 100 V und 450 V geändert und die Form und Breite des Ionensignals der Massenspektren untersucht.

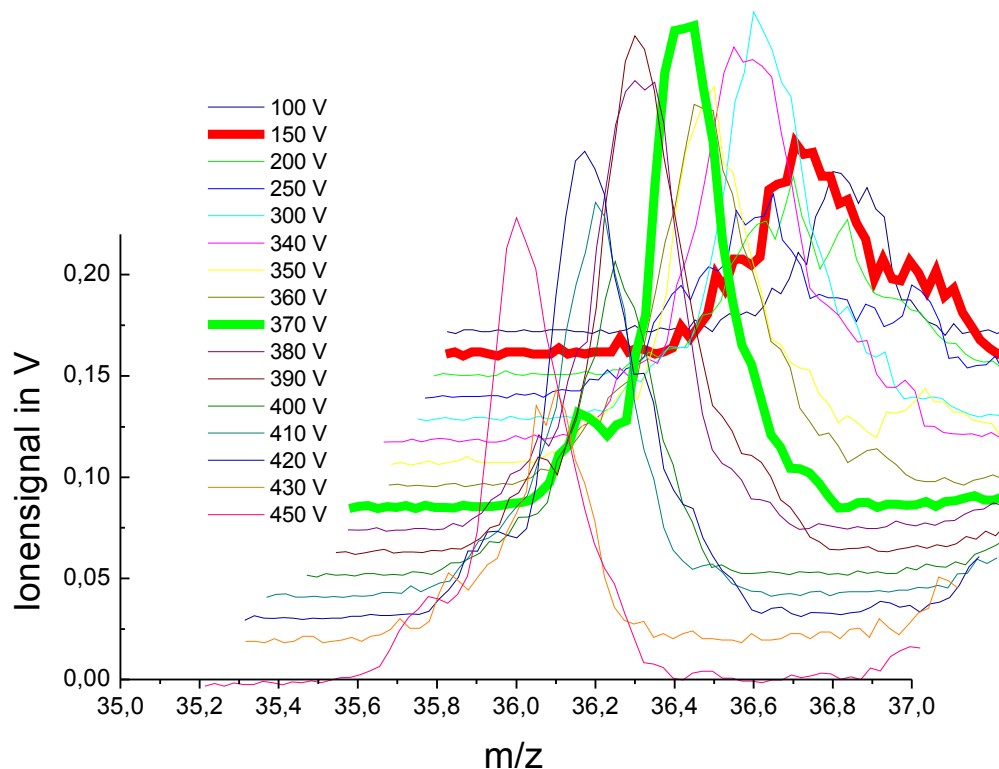


Abbildung 51: Form und Breite des C_3^+ -Ionensignals für PSL-Partikel mit einem Durchmesser von 800 nm bei Variation der Spannung R2 am Reflekttron

In der Abbildung sind die Massenspektren mit der höchsten Massenauflösung (grün) und der geringsten Massenauflösung (rot) markiert. Ausgehend von einer Spannung von 100 V an R2 wird das Ionensignal bei steigender Spannung größer und die Peaks werden schmäler. Ein Maximum in der Signalintensität und ein Minimum in der Peakbreite wird bei einer Spannung von 370 V erreicht (grüne Linie in Abbildung 51). Wird die Spannung an R2 weiter erhöht, verbreitern sich die Peaks wieder und die Signalintensität nimmt leicht ab. Während sich die Peakbreite und damit die Massenauflösung für kleine Spannungen an R2 stark ändert, ist die Änderung bei höheren Spannungen nicht mehr so ausgeprägt. Die systematische Untersuchung der

Spektren ergab, dass die Form des Ionensignals wesentlich von der angelegten Spannung an R2 des Reflektrons abhängig ist. Ausgehend von der an R2 gefundenen optimalen Spannung wurden danach die restlichen Spannungen variiert und ebenfalls Werte gefunden, bei denen die Signalhöhe maximal und die Peakbreite minimal werden.

In Abbildung 51 ist bei dem in grün dargestellten Ionensignal ein zweiter Peak erkennbar. Dies lässt darauf schließen, dass der Spannungssatz für diese Messung nicht optimal war und ausgehend von einer Spannung an R2 von 370 V eine der anderen Spannungen des Massenspektrometers optimiert werden muss.

Es zeigte sich bei den durchgeführten Messungen, dass die Qualität der Massenspektren hauptsächlich von den Spannungen am Reflektron R1 und R2 abhängen. Die Verstärkung des Ionensignals ist von der Spannung an den Mikrokanalplattendetektoren abhängig, die Breite der Signale wird dadurch jedoch nicht verändert.

In Abbildung 52 sind die Ergebnisse einer Messung dargestellt, bei der die Spannung R1 am Reflektron des Massenspektrometers für die Kationen geändert wurde. Aufgetragen ist die Massenauflösung $m/\Delta m$ bei der Masse $m/z = 36$ in Abhängigkeit von der Spannung an R1. Die Massenauflösung wurde ermittelt, indem die Massenauflösungen von jeweils 100 Einzelspektren von Polystyrolpartikeln mit einem Durchmesser von $0,8\ \mu\text{m}$ gemittelt wurden. Die Halbwertsbreite Δm der Spektren wurde durch eine Kurvenanpassung nach Gauss bestimmt. Als Fehler wurde die Standardabweichung von 100 Messwerten der Massenauflösung in die Abbildung eingetragen. Allerdings handelt es sich bei dem eingetragenen Fehler um einen Fehler für $m/\Delta m$ der aus einer anderen Messreihe gewonnen wurde. Diese ist aber repräsentativ für die hier gezeigte Messung und wurde ebenfalls mit Polystyrolpartikeln ($0,8\ \mu\text{m}$) durchgeführt. Die Variabilität der Massenauflösung von Schuss zu Schuss des Excimerlasers kommt dadurch gut zum Ausdruck.

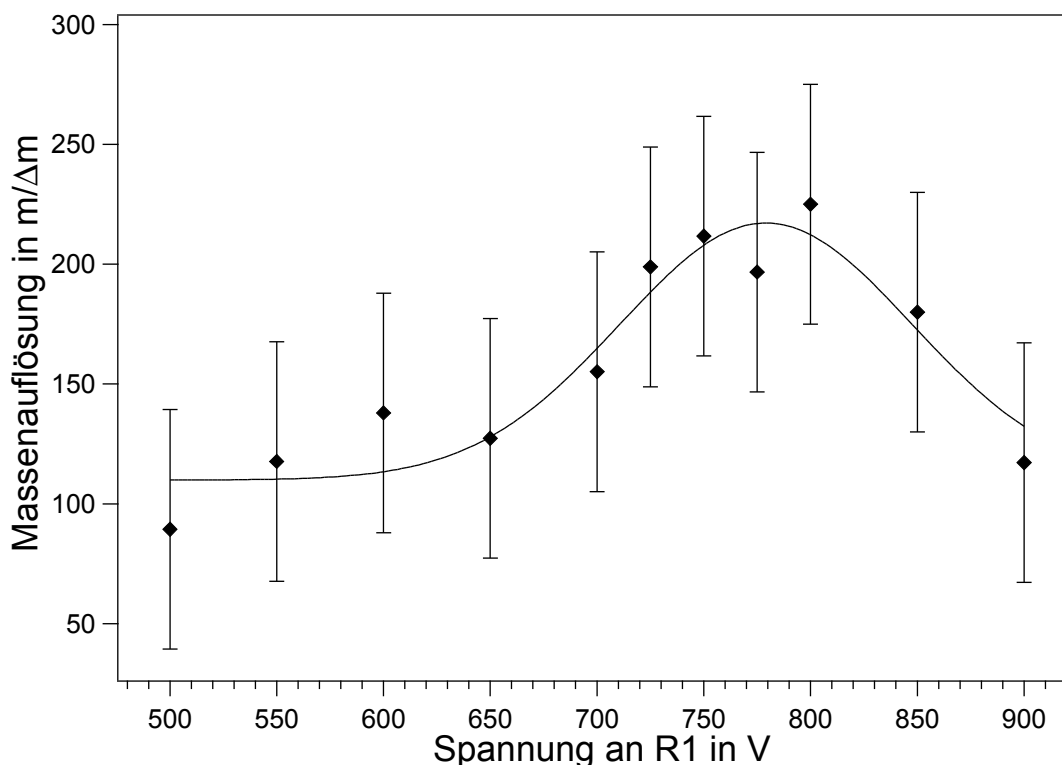


Abbildung 52: Massenauflösung der Spektren des C_3^+ -Ionensignals in Abhängigkeit der Spannung R1 am Reflektoren bei R2 = 370 V

Zusätzlich zu den Messwerten ist in der Abbildung ein Polynomfit 3. Ordnung eingetragen. Die Massenauflösung steigt mit zunehmender Spannung an R1 an, bis bei ca. 800 V ein Maximum von ca. 230 erreicht wird. Bei weiterer Erhöhung der Spannung, verringert sich die Massenauflösung wieder.

Abbildung 53 zeigt die Abhängigkeit der Massenauflösung sowohl der Kationen- als auch der Anionenmassenspektren vom Masse- zu Ladungsverhältnis m/z . Dabei wurden bei einem optimierten Spannungssatz 100 Massenspektren von Polystyrolpartikeln aufgenommen und der Mittelwert der Massenauflösung der Einzelpartikel-massenspektren in der Abbildung dargestellt. Zusätzlich sind lineare Anpassungen an die Messwerte in die Abbildung eingetragen. Auffällig ist zum einen, dass die Massenauflösung für das Anionen-Massenspektrometer wesentlich stärker von der Ionenmasse abhängt als die Massenauflösung für das Kationenmassenspektrometer. Zum anderen ist erkennbar, dass für das Anionenmassenspektrometer deutlich höhere Massenauflösungen erreicht werden. Für die entstandenen Kationenspektren konnten Massenauflösungen zwischen 80 und 150 erreicht werden, während in den Anionenspektren Massenauflösungen zwischen 160 und 440 gemessen werden konnten.

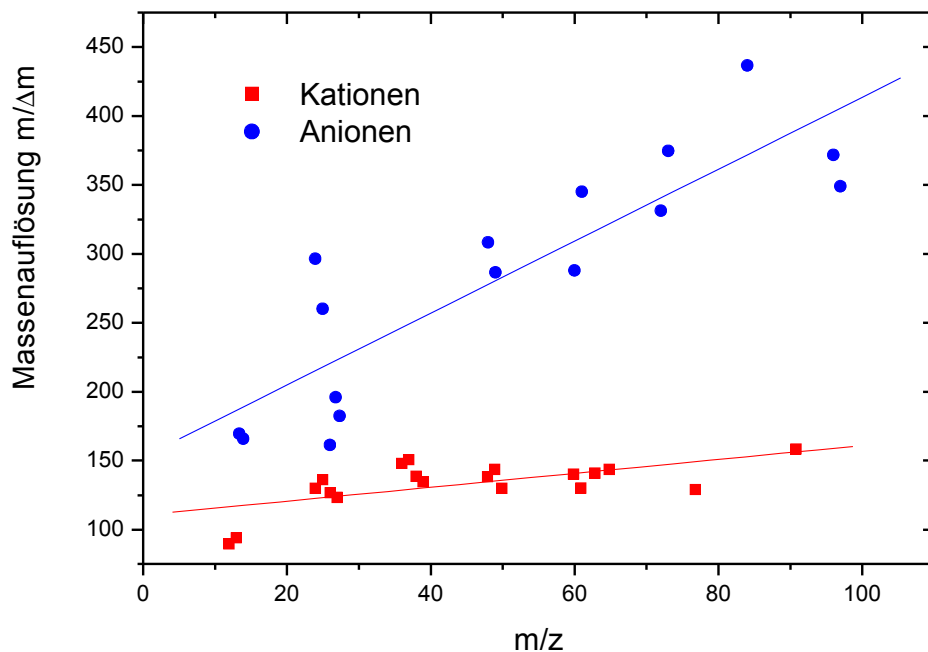


Abbildung 53: Massenauflösung der Massenspektren von Polystyrolpartikeln mit einem Durchmesser von 0,8 μm bei einem konstanten Spannungssatz

Eine Massenauflösung, die mit steigendem Masse- zu Ladungsverhältnis zunimmt, wurde ebenfalls für andere Aerosolmassenspektrometer beobachtet [Hings2006].

Die unterschiedlich starke Abhängigkeit der Massenauflösung von der Ionenmasse ist in der Steigung der Regressionsgerade (0,5 für Kationen und 2,6 für Anionen) erkennbar und könnte verursacht werden durch:

- eine möglicherweise unterschiedliche Ionenausbeute. Der Ionisationsprozess könnte für die Kationen effizienter sein, sodass pro Laserpuls wesentlich mehr Kationen als Anionen gebildet werden.
- eine mögliche Folge aus (Punkt 1) ist eine größere Anfangsenergieverteilung der Kationen. Diese macht sich in deutlich breiteren Peaks bemerkbar, wodurch auch die Massenauflösung reduziert wird. Das Ausgleichen der Anfangsenergieverteilung durch das Reflektron könnte durch die breite Verteilung nicht mehr effizient funktionieren. Die geringere Anfangsenergieverteilung der Anionen könnte möglicherweise durch den Entstehungsprozess der Anionen bedingt sein. Das Einfangen eines Elektrons durch ein Atom/Molekül könnte entweder bei geringeren kinetischen Anfangsenergien stattfinden, oder in einem engeren Energiebereich.

- die Lage des Ionisationslasers. Ist der Fokus des Excimerlasers in Richtung eines Beschleunigungsgitters verschoben, liegen für Anionen und Kationen unterschiedliche Beschleunigungsbedingungen vor.
- der Spannungssatz des Kationenmassenspektrometers nicht optimal gewählt wurde. Unterstützt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass die Massenauflösung von 230 bei $m/z = 36$ aus Abbildung 52 in dieser Messung nicht reproduziert werden konnte.

Abschließend ist bei der Diskussion zur Optimierung der Massenauflösung zu erwähnen, dass die gefundenen Spannungssätze nur für einen festen Punkt des Fokus des Excimerlasers gültig sind. Wird bei einer eventuellen Neujustierung der Aerodynamischen Linse der Partikelstrahl aus dem Laserfokus bewegt, müssen der Laserfokus und die an das Massenspektrometer angelegten Spannungen nachjustiert werden.

Werden die oben erhaltenen Massenauflösungen bis zu $m/z = 200$ interpoliert, erhält man für die Anionen eine Massenauflösung von ca. 600. Dies reicht völlig aus, um bei $m/z = 200$ zwei Massenlinien eindeutig zu trennen. Die interpolierte Massenauflösung bei $m/z = 200$ für die Kationen liegt bei ca. 200. Dies ermöglicht die eindeutige Trennung von zwei Massenlinien nur schwer. Deshalb besteht bei der Verbesserung der Auflösung für das Kationenmassenspektrometer noch Verbesserungsbedarf. Der für die Messung benutzte Spannungssatz muss wahrscheinlich weiter optimiert werden. Weiterhin könnte die in Abschnitt 2.1.4 beschriebene „verzögerte Extraktion“ angewendet werden. Dabei wird die Spannung an den Beschleunigungsgittern kurzzeitig nach dem Laserpuls angelegt, was die Massenauflösung zusätzlich steigern wird.

4.7 Charakterisierung der Datenaufnahme

In Abschnitt 4.6.3 wurde erstmals erwähnt, dass die Einstellungen der digitalen Oszilloskopkarte das Messergebnis beeinflussen können. Auf dieses Phänomen wird hier genauer eingegangen.

4.7.1 Auflösung der Flugzeit

Die digitale Oszilloskopkarte zeichnet ein zeitabhängiges Signal in Kanälen auf, wobei die Zeitauflösung pro Kanal einstellbar ist. Da das Masse- zu Ladungsverhältnis proportional zum Quadrat der Ionenflugzeit und somit der Kanäle ist, reduziert sich mit zunehmendem m/z die Anzahl der Kanäle pro Masse. Bei einer Zeitauflösung von 4 ns pro Kanal können bei 10000 aufgenommenen Punkten Ionen bis zu $m/z \approx 450$ aufgenommen werden. Dabei stehen bei dieser Zeitauflösung bei $m/z = 40$ 40 Kanäle

zur Verfügung, während bei $m/z = 208$ (wegen der quadratischen Abhängigkeit von m/z von der Flugzeit) lediglich 17 Kanäle zur Verfügung stehen.

Erhöht man die Zeitauflösung auf 2 ns pro Kanal, stehen mehr Kanäle pro Masse zur Verfügung. Allerdings liegt dann bei 10000 aufgenommen Kanälen die maximal detektierbare Ionenmasse bei $m/z \approx 230$. Der untersuchbare Massenbereich kann leicht erhöht werden, indem die Anzahl der aufgenommenen Kanäle auf 20000 erhöht wird. Dies hat aber eine Erhöhung des Datenvolumens um den Faktor 2 zur Folge und senkt die maximale Abspeicherrate der Massenspektren. Dies wirkt sich allerdings nur bei hohen Aerosolkonzentrationen nachteilig aus.

4.7.2 Auflösung der Ionensignalintensität

Der Analog/Digitalwandler der digitalen Oszilloskopkarte besitzt eine Auflösung von 8 Bit. Wodurch das angelegte Signal in 256 Stufen unterteilt wird. In der Steuerungssoftware der Oszilloskopkarte kann der Spannungsbereich angegeben werden, innerhalb dessen diese 256 Stufen zur Verfügung stehen. Dies beschränkt die maximale Auflösung des Ionensignals. Wählt man z.B. einen dynamischen Bereich von 1 V, ergibt sich eine maximale Auflösung von $1 \text{ V} / 256 = 3,9 \text{ mV}$ pro Kanal. Reduziert man den Messbereich auf 0,4 V wird die Auflösung mit 1,5 mV pro Kanal empfindlicher, das maximal darstellbare Signal wird allerdings auch kleiner.

Bei der Laserdesorption/Ionisation von Aerosolpartikeln kommt es zu starken Schwankungen der Intensität des Ionensignals, abhängig von der chemischen Zusammensetzung und Ionisationswahrscheinlichkeit der Partikel und Partikelkomponenten (vgl. Abbildung 50). Beispielsweise können Spuren von Kalium im Partikel eine Sättigung der Mikrokanalplattendetektoren hervorrufen, während bei den gleichen Betriebsparametern nur einige Millivolt für ein ionisiertes Sulfatpartikel gemessen werden können.

Um einen optimalen dynamischen Bereich der Oszilloskopkarte zu erhalten, sollte das Eingangssignal mindestens 50 % des eingestellten Spannungsbereiches abdecken. Wählt man den Messbereich so groß, dass alle Eingangssignale in diesem Bereich liegen, kann es vorkommen, dass kleine Peaks nicht mehr aufgelöst werden können und dadurch die Zusammensetzung des Partikels falsch interpretiert wird. Wählt man den Messbereich zu klein, werden zwar die kleineren Peaks besser aufgelöst, aber höhere Signalintensitäten werden dann nicht mehr von der Oszilloskopkarte vollständig erfasst. Es hat sich herausgestellt, dass die absolute Signalthöhe bei der Interpretation der Massenspektren eine untergeordnete Rolle einnimmt. Um kleinere Signale hinreichend gut auflösen zu können, wurde mit einem Messbereich von 0 bis 0,4 V gearbeitet.

Der Einbau eines logarithmischen Verstärkers zur Verstärkung der Signale der MCPs

könnte das Problem des dynamischen Bereiches minimieren. Ein logarithmischer Verstärker wird bereits erfolgreich in anderen Laserablationsmassenspektrometern eingesetzt [Thomson2000].

Da sich die Methode der Laserdesorption/Ionisation mit einem Laser nicht für eine quantitative Messung der chemischen Zusammensetzung von Aerosolpartikeln eignet, spielen hauptsächlich aus diesem Grund die absoluten Signalintensitäten eine untergeordnete Rolle. Bei der Einteilung der Partikel in Klassen kann die Information allerdings genutzt werden.

Ein Kompromiss zwischen Abspeicherrate und Zeitauflösung der Massenspektren ebenso wie die Ausnutzung des dynamischen Bereiches der Oszilloskopkarte muss vom Operateur innerhalb bestimmter Bereiche auf das zu untersuchende Problem angepasst werden.

4.8 Typische Spektren im Labor erzeugter Aerosolpartikel

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie Massenspektren typischer im Labor generierter Substanzen interpretiert werden können. Es wurden Partikel von Polystyrol, Natriumchlorid, Eisensulfat, Arizona Test Dust und Ammoniumnitrat generiert und mit dem SPLAT analysiert. Diese Substanzen werden stellvertretend für die hauptsächlich im atmosphärischen Aerosol gefundenen Partikelklassen der kohlenstoffhaltigen, der salzhaltigen, der schwefelhaltigen, der mineralischen und der nitrathaltigen Partikel untersucht. Die Massenspektren der Partikel enthalten Signale der Komponenten, aus denen die Partikel bestehen. Man erhält aber ebenso verschiedene Ionenfragmente, die bei der Desorption/Ionisation der Laserablationsmassenspektrometrie entstehen. Die Fragmentierung der Substanzen hängt von den verschiedenen Parametern ab:

- Zusammensetzung des Partikels
- Ionisationspotential der in dem Partikel enthaltenen Substanzen
- Leistung des Desorptions/Ionisationslasers
- Wellenlänge des Desorptions/Ionisationslasers
- Matrixeffekte

Werden in verschiedenen Aerosolmassenspektrometer Desorptions/Ionisationslaser mit unterschiedlichen Wellenlängen und Leistungsdichten benutzt, können aufgrund von Matrixeffekten unterschiedliche Ionenfragmente von chemisch identischen Partikeln entstehen. Eine eindeutige Identifizierung anhand von Datenbanken (wie z.B. bei der Elektronenstoßionisation) ist bei der Laserdesorption/Ionisation nicht möglich. Deshalb ist es notwendig, für das SPLAT charakteristische Spektren von Modellsubstanzen aufzunehmen. Anhand der gefundenen Fragmente für diese Modellsubstanzen kann

später bei atmosphärischen Partikeln eine Aussage über deren chemische Zusammensetzung getroffen werden. Dabei muss aber darauf geachtet werden, dass man eventuell andere Matrixeffekte hat. Deshalb sind noch weitere Messungen zu den Matrixeffekten notwendig, die aber nicht Bestandteil dieser Arbeit waren.

In den folgenden Abbildungen sind bipolare Massenspektren von Partikeln, die den o.g. Partikelklassen entsprechen, dargestellt. Dabei sind die Kationenmassenspektren in rot und die Anionenmassenspektren in blau dargestellt.

In Abbildung 54 sind die Massenspektren von Polystyrol-Partikeln als Beispiel für kohlenstoffhaltige Partikel zu erkennen, die mit einer Laserleistung von 5 mJ pro Laserpuls aufgenommen wurden. Dabei handelt es sich um mittlere Massenspektren über 100 Einzelpartikel, um eventuelle Schuss-zu-Schuss-Variationen auszugleichen. Dabei entstehen die Fragmente $C_xH_y^+$ und $C_xH_y^-$. Typisch für kohlenstoffhaltige Partikel sind Fragmente in einem Abstand von $m/z = 12$, die im Kationenmassenspektrum besonders leicht zu identifizieren sind. Dabei sind die Signale von C^+ ($m/z = 12$), C_2^+ ($m/z = 24$) und C_3^+ ($m/z = 36$) am intensivsten.

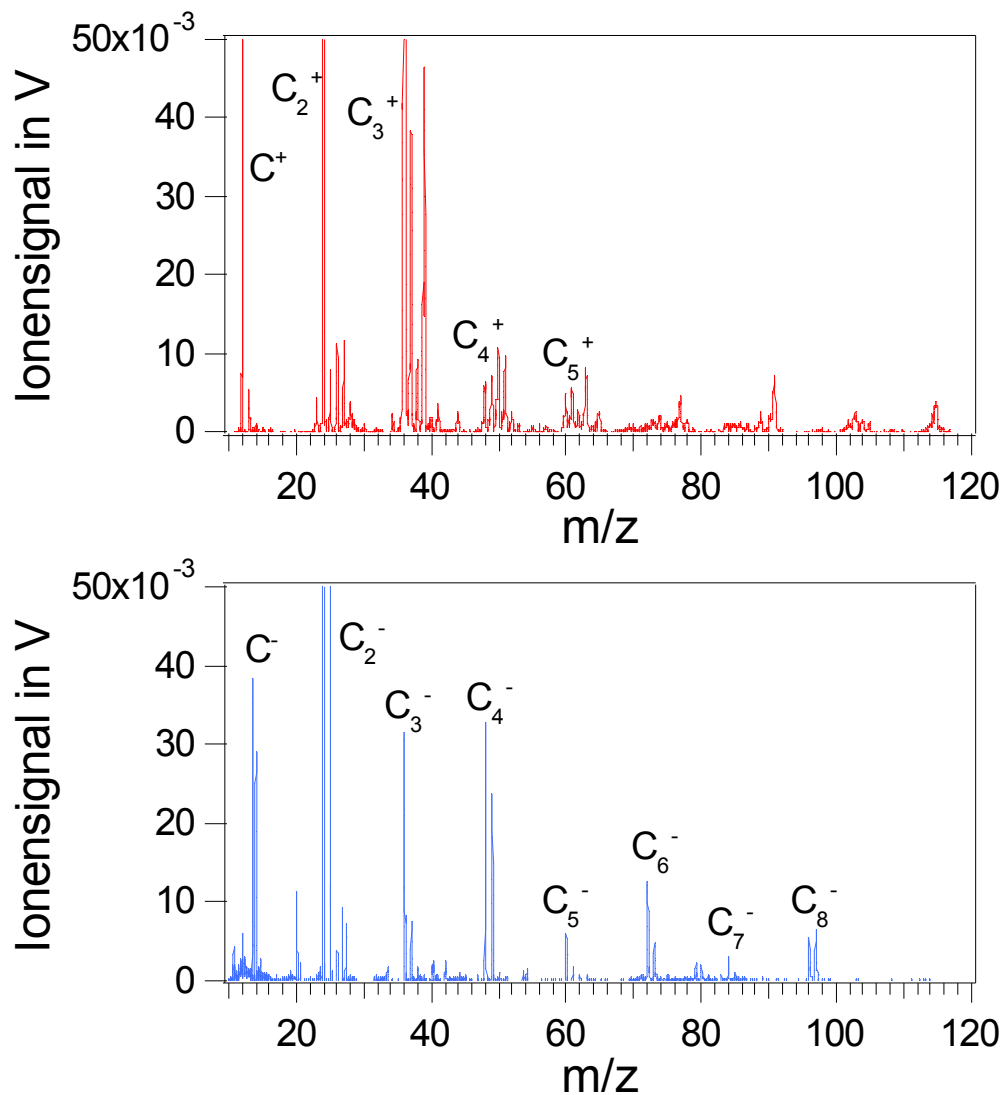


Abbildung 54: Beispielhafte Kationen- und Anionenmassenspektren von Polystyrol-Partikeln mit einem Durchmesser von $0,8 \mu\text{m}$, Laserleistung 5mJ pro Laserpuls

Vergleicht man diese Massenspektren mit Massenspektren von Polystyrol-Partikeln in Abbildung 55, erkennt man deutliche Unterschiede bei den Kationenmassenspektren. Die Spektren in Abbildung 55 wurden bei einer Laserintensität von 10 mJ pro Laserpuls aufgenommen.

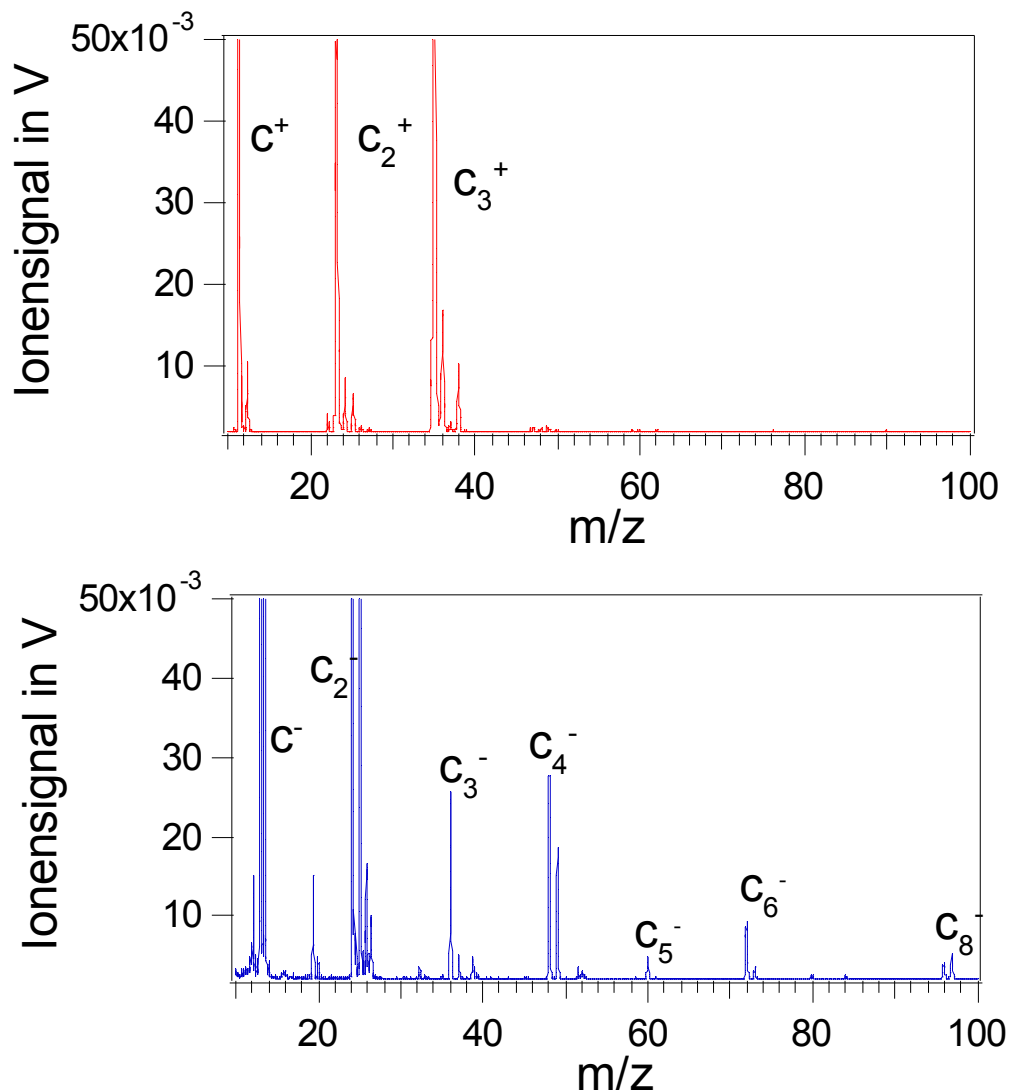


Abbildung 55: Beispielhafte Kationen- und Anionenmassenspektren von Polystyrol-Partikeln mit einem Durchmesser von $0,8 \mu\text{m}$, Laserleistung 10 mJ pro Laserpuls

Die Anzahl der Fragmente nimmt deutlich ab, es werden nur noch die Fragmente C^+ ($m/z = 12$), CH^+ ($m/z = 13$), C_2^+ ($m/z = 24$), C_2H^+ ($m/z = 25$), $C_2H_2^+$ ($m/z = 26$), C_3^+ ($m/z = 36$) und C_3H^+ ($m/z = 37$) in den Massenspektren beobachtet. Mit zunehmender Laserleistung werden wahrscheinlich mehr Bindungen aufgebrochen und das Masse-zu-Ladungsverhältnis der entstehenden Moleküle wird dadurch kleiner.

In Abbildung 56 sind die Massenspektren von NaCl-Partikeln zu finden. Da Natriumchlorid beispielsweise Bestandteil von frisch gebildeten und auch in gealterten Seesalzpartikeln ist, findet man Natrium und Chlor immer in den Massenspektren dieses Partikeltyps.

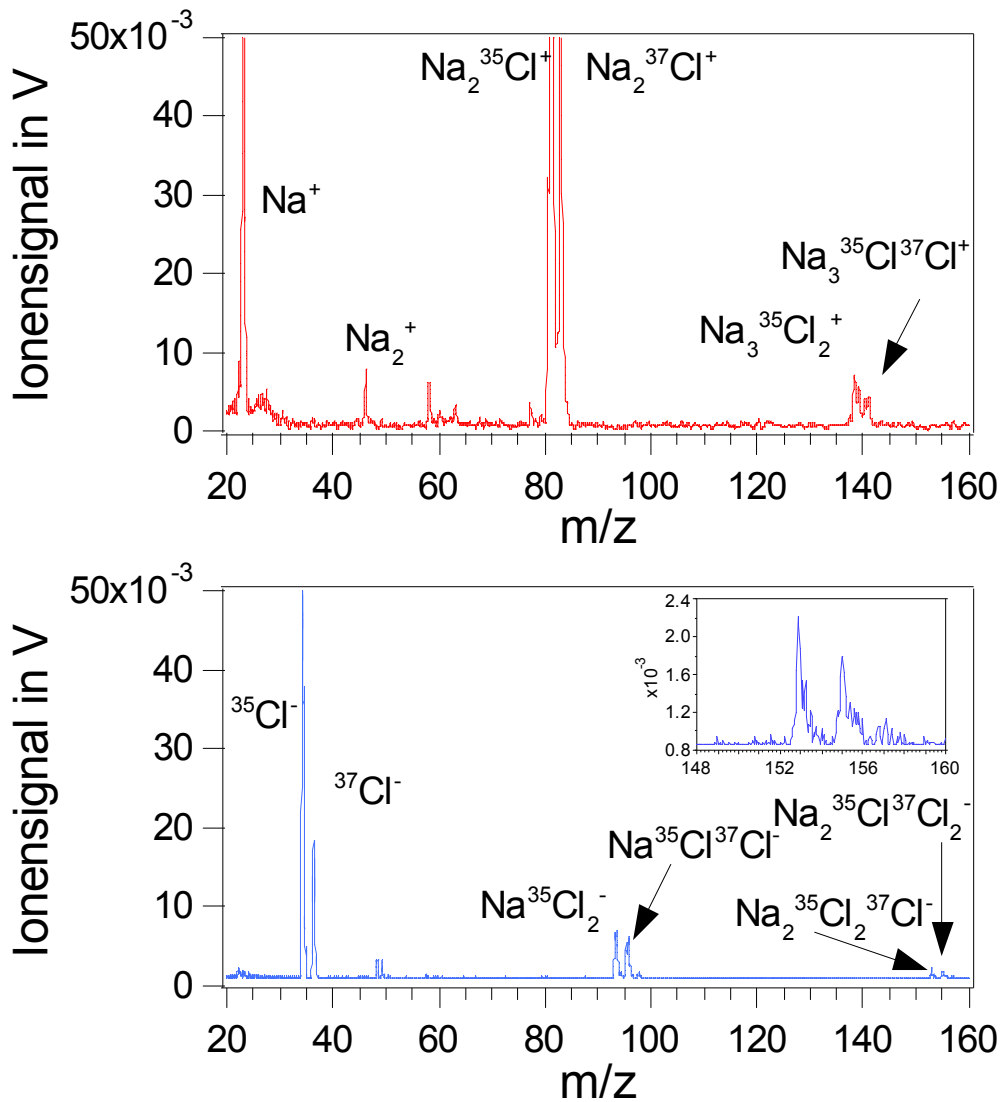


Abbildung 56: Beispielhafte Kationen- und Anionenmassenspektren von Natriumchlorid-Partikeln mit einem Durchmesser von 0,6 μm

Im Kationenmassenspektrum werden die Fragmente Na⁺ (m/z = 23), Na₂⁺ (m/z = 46), Na₂³⁵Cl⁺ (m/z = 81), Na₂³⁷Cl⁺ (m/z = 83), Na₃³⁵Cl₂⁺ (m/z = 139) und Na₃³⁵Cl³⁷Cl⁺ (m/z = 141) gefunden, während im Anionenmassenspektrum neben O⁻ (m/z = 16) die Fragmente ³⁵Cl⁻ (m/z = 35), ³⁷Cl⁻ (m/z = 37), Na³⁵Cl₂⁻ (m/z = 93), Na³⁵Cl³⁷Cl⁻ (m/z = 95), Na₂³⁵Cl₂³⁷Cl⁻ (m/z = 153) und Na₂³⁵Cl³⁷Cl₂⁻ (m/z = 155) nachgewiesen werden konnten. Eine Vergrößerung des Spektrums in diesem Massenbereich ist in der Abbildung ebenfalls dargestellt. In natürlichen Proben ist ³⁵Cl (m/z = 35) zu 76 % und ³⁷Cl (m/z = 37) zu 24 % enthalten. Vergleicht man die Signalintensitäten der atomaren Chlorisotope im Massenspektrum des SPLAT, ergibt sich ein Anteil von 64 % für ³⁵Cl (m/z = 35) und 36 % für ³⁷Cl (m/z = 37). Eine Erhöhung der Laserleistung von 5 auf 9 mJ pro Puls brachte keine Änderungen in der Fragmentierung. In Anbetracht der

Eigenschaften der Laserdesorption/Ionisation ist das Verhältnis der gemessenen Chlorisotope ein gutes Ergebnis.

In Abbildung 57 ist zum Vergleich des NaCl-Massenspektrums aus Abbildung 56 ein Kationenmassenspektrum eines Seesalzpartikels dargestellt. Dieses Massenspektrum wurde von der Ur-Version des SPLAT während der Messkampagne Minos auf der Insel Kreta in Griechenland aufgenommen [Schneider2003].

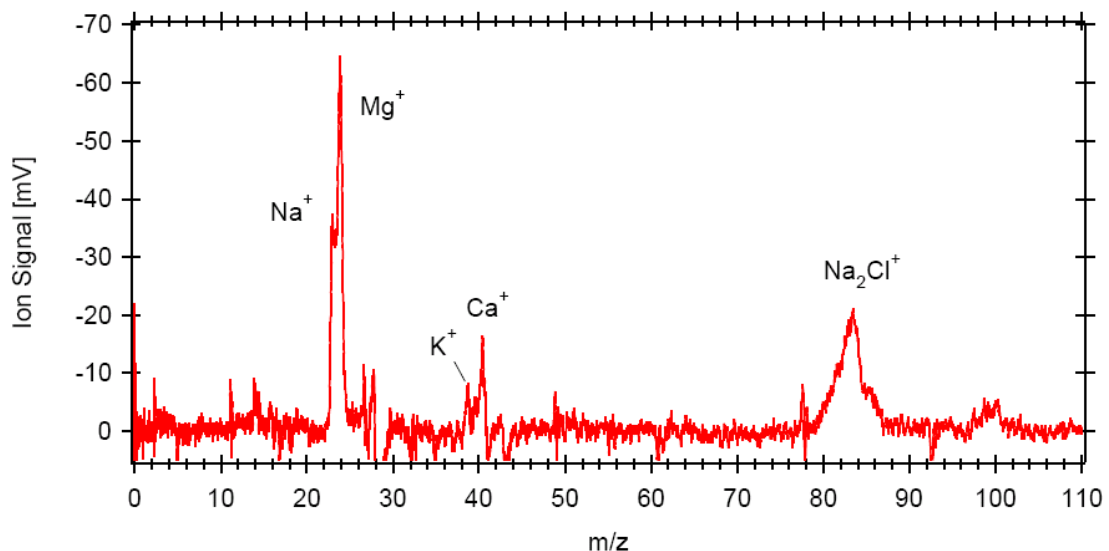


Abbildung 57: Kationenmassenspektrum eines Seesalzpartikels mit einem Aerodynamischen Durchmesser von $2,9 \mu\text{m}$, gemessen mit der Ur-Version des SPLAT während der Messkampagne Minos auf der Insel Kreta [Schneider2003]

Dieses Spektrum wurde als gealtertes Seesalzpartikel interpretiert, es enthält neben einem intensiven Signal bei Na^+ ($m/z = 23$) ein weiteres intensives Signal bei $\text{Na}_2^{35}\text{Cl}^+$ ($m/z = 81$). Diese Fragmente konnten auch bei den Labormessungen (s. Abbildung 56) nachgewiesen werden.

In Abbildung 58 sind die mittleren Massenspektren von Eisensulfatpartikeln dargestellt. Das Eisensulfat wurde in Wasser gelöst und mit einem Aerosolgenerator vernebelt. Das Verhältnis der Signalintensitäten der Eisenisotope $^{54}\text{Fe}^+$ ($m/z = 54$) zu $^{56}\text{Fe}^+$ ($m/z = 56$) beträgt 4,8 %. Dies spiegelt das natürliche Isotopenverhältnis von $^{54}\text{Fe}^+$ (5,8 %) und $^{56}\text{Fe}^+$ (91,7 %) relativ gut wieder. Das Eisenisotop $^{57}\text{Fe}^+$ ($m/z = 57$) kommt mit 2,2 % vor, konnte allerdings in keiner Messung nachgewiesen werden. Das Eisenoxid $^{56}\text{FeO}^+$ ($m/z = 72$) ist in den Spektren sichtbar.

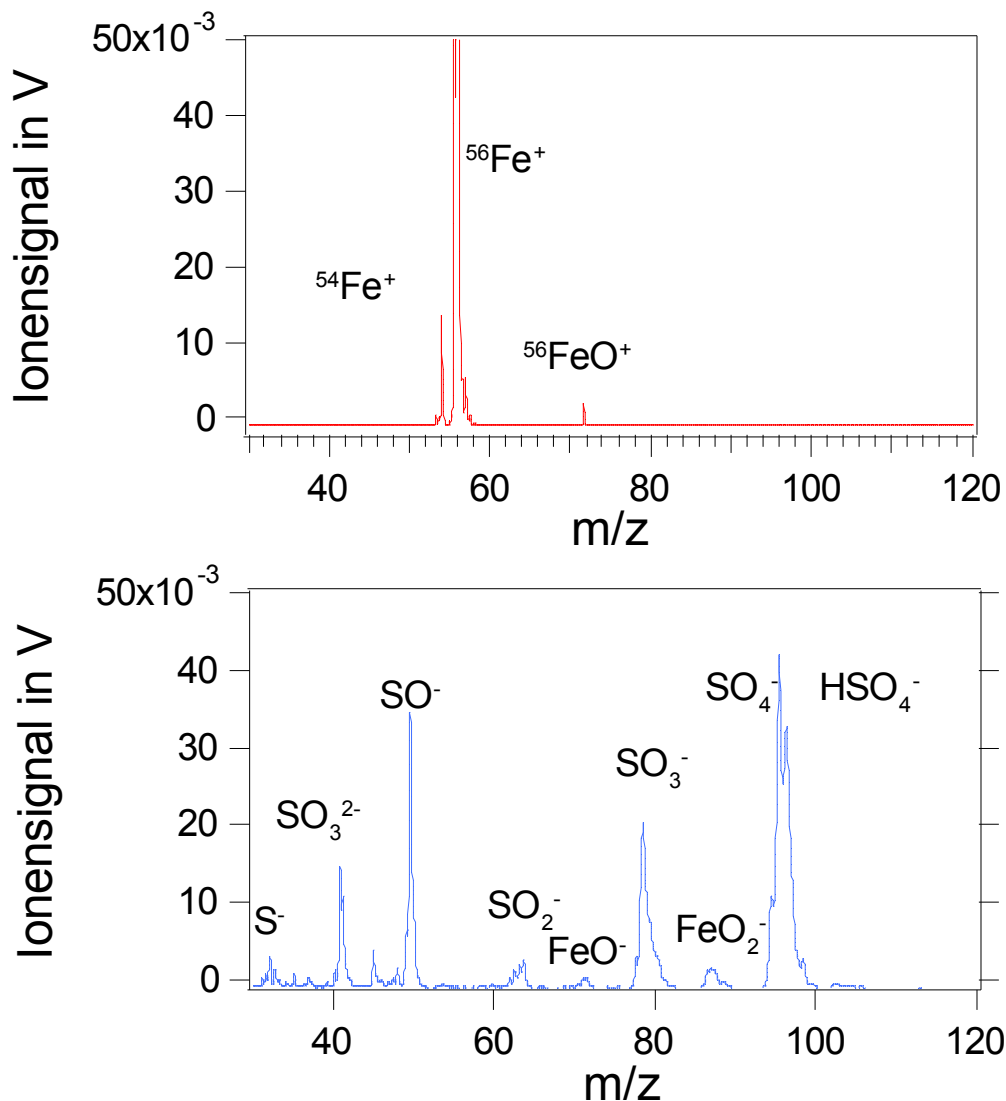


Abbildung 58: Beispielhafte Kationen- und Anionenmassenspektren von Eisensulfat-Partikeln mit einem Durchmesser von $0,6 \mu\text{m}$

In den Anionenmassenspektren ist eine für Sulfat typische Signatur sichtbar. Es werden Signale für S^- ($m/z = 32$), SO_3^{2-} ($m/z = 40$), SO^- ($m/z = 48$), SO_2^- ($m/z = 64$), SO_3^- ($m/z = 80$), SO_4^- ($m/z = 96$) und HSO_4^- ($m/z = 97$) identifiziert. Weiterhin ist in den Massenspektren ein Signal für FeO^- ($m/z = 72$) und FeO_2^- ($m/z = 88$) enthalten.

Die Messung der Isotopenverhältnisse kann ausgenutzt werden, um Quellen von Aerosolpartikeln zu identifizieren. Deshalb wäre es sinnvoll, weitere Messungen von Isotopenverhältnissen durchzuführen um dieses möglicherweise vorhandene Potential ausschöpfen zu können.

Abbildung 59 enthält ein Einzelspektrum von Kationen und Anionen von Arizona Test Dust, eines chemisch und physikalisch gut charakterisierten Mineralstaubs. Die Herstellerangabe der chemischen Zusammensetzung dieses Staubs ist in Tabelle 12 zu

4.8 Typische Spektren im Labor erzeugter Aerosolpartikel

finden.

Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung des Arizona Test Dust¹⁹

Spezies	Gewichtsprozent
SiO ₂	68 – 76
Al ₂ O ₃	10 – 15
Fe ₂ O ₃	2 – 5
Na ₂ O	2 – 4
CaO	2 – 5
MgO	1 – 2
TiO ₂	0,5 – 1
K ₂ O	2 – 5

Die Hauptbestandteile des Staubs sind Siliziumoxid und Aluminiumoxid.

¹⁹ Powder Technology Inc, Burnsville, USA

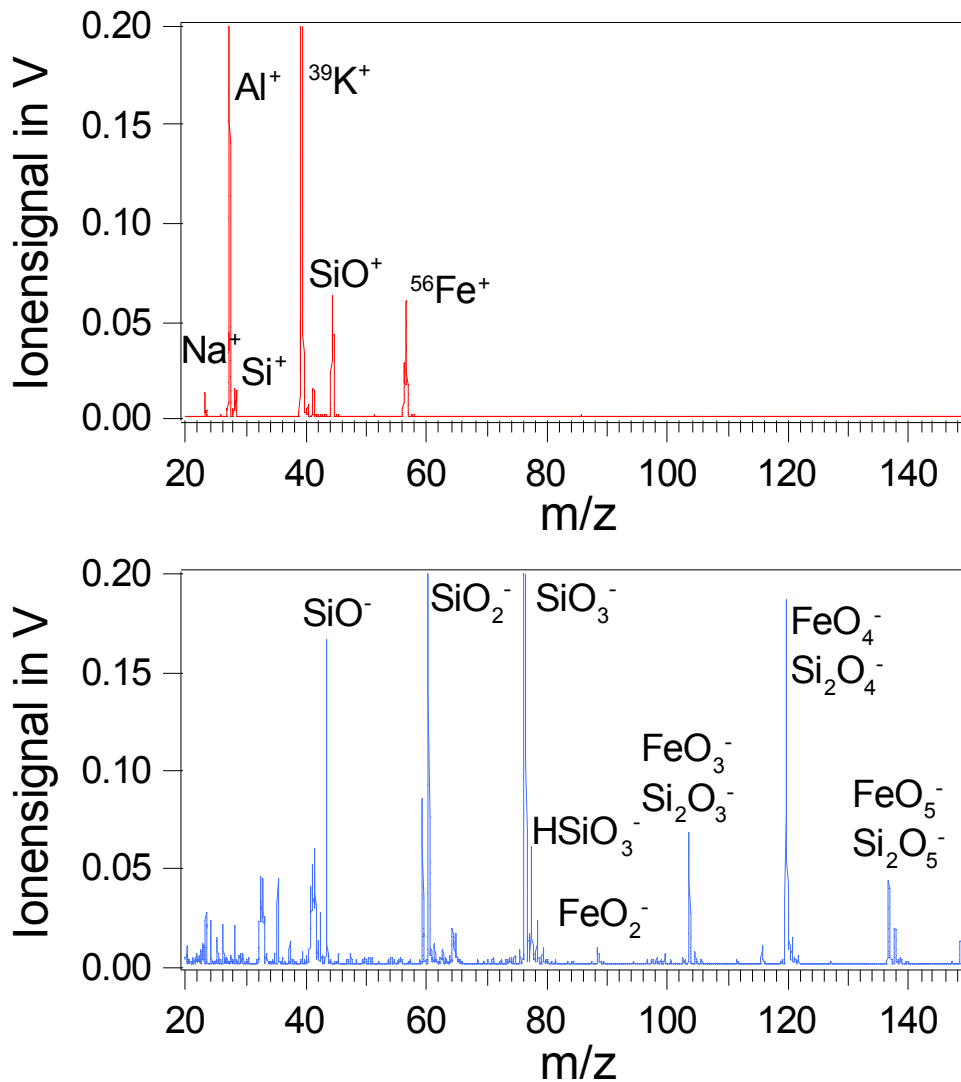


Abbildung 59: Beispielhafte Kationen- und Anionenmassenspektren von einem einzelnen Arizona Test Dust-Partikel der Größe $1,1 \mu\text{m}$

Im Kationenmassenspektrum des Einzelpartikels sind Na^+ ($m/z = 23$), Al^+ ($m/z = 27$), Si^+ ($m/z = 28$), $^{39}\text{K}^+$ ($m/z = 39$), $^{41}\text{K}^+$ ($m/z = 41$), SiO^+ ($m/z = 44$) und $^{56}\text{Fe}^+$ ($m/z = 56$) enthalten. Da die chemische Zusammensetzung des Mineralstaubs sich von Partikel zu Partikel ändern könnte, wurden bei dieser Messung auf eine Mittelung der Massenspektren verzichtet. Im Anionenmassenspektrum zeigen sich die Fragmente SiO^- ($m/z = 44$), SiO_2^- ($m/z = 60$), SiO_3^- ($m/z = 76$), HSiO_3^- ($m/z = 77$), H_2SiO_3^- ($m/z = 78$), FeO_2^- ($m/z = 88$), FeO_3^- ($m/z = 104$) bzw. Si_2O_3^- ($m/z = 104$). Bei den nachfolgenden Signalen ist eine eindeutige Identifizierung der Spezies nicht möglich. Es könnte sich dabei um Fragmente handeln die Eisen enthalten, also FeO_4^- ($m/z = 120$), FeO_5^- ($m/z = 136$), HFeO_5^- ($m/z = 137$). Wahrscheinlicher sind jedoch die Siliziumfragmente Si_2O_4^- ($m/z = 120$), Si_2O_5^- ($m/z = 136$), HSi_2O_5^- ($m/z = 137$). Außerdem ist ein Signal für

Si_3O_4^- ($m/z = 148$) in dem Spektrum enthalten. Das Signal bei $m/z = 59$ ist nicht eindeutig zuzuordnen, es könnte sich aber um $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ handeln.

Zum Vergleich mit den Massenspektren von Arizona Test Dust ist in Abbildung 60 ein Kationenmassenspektrum eines Partikels eingetragen, das - wie das Partikel aus Abbildung 57 - mit der Ur-Version des SPLAT während der Messkampagne Minos aufgenommen wurde [Schneider2003].

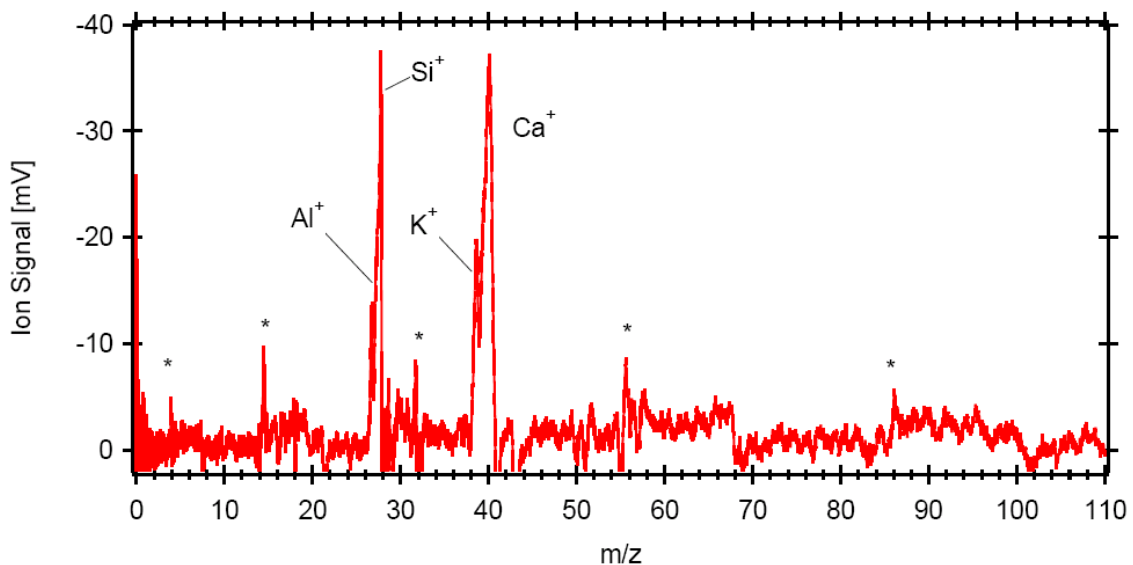


Abbildung 60: Kationenmassenspektrum eines Mineralstaubpartikels mit einem Aerodynamischen Durchmesser von $2,1 \mu\text{m}$, gemessen mit der Ur-Version des SPLAT während der Messkampagne Minos auf der Insel Kreta [Schneider2003]

Dieses Partikel wurde als ein typisches Mineralstaubpartikel interpretiert. Es enthält neben Al^+ ($m/z = 27$), Si^+ ($m/z = 28$), K^+ ($m/z = 39$) und Ca^+ ($m/z = 40$). Die mit * gekennzeichneten Signale konnten nicht identifiziert werden.

In Abbildung 61 sind gemittelte Massenspektren von Ammoniumnitratpartikeln dargestellt. Während die bipolaren Spektren (rot und blau) mit dem SPLAT aufgenommen wurden, ist das Anionenmassenspektrum (grün) mit einem anderen Einzelpartikel-massenspektrometer (PALMS, Flugzeugversion) gemessen worden. Dieses Laser-ablationsmassenspektrometer arbeitet ebenfalls mit einem Laser für die Verdampfung und Ionisation der Partikel, allerdings bei einer anderen Wellenlänge ($\lambda = 248 \text{ nm}$) und Laserleistung (5mJ pro Puls). Die Messungen wurden während eines Forschungsaufenthaltes am NOAA²⁰ in den USA durchgeführt.

²⁰ National Oceanic and Atmospheric Administration, Boulder, USA

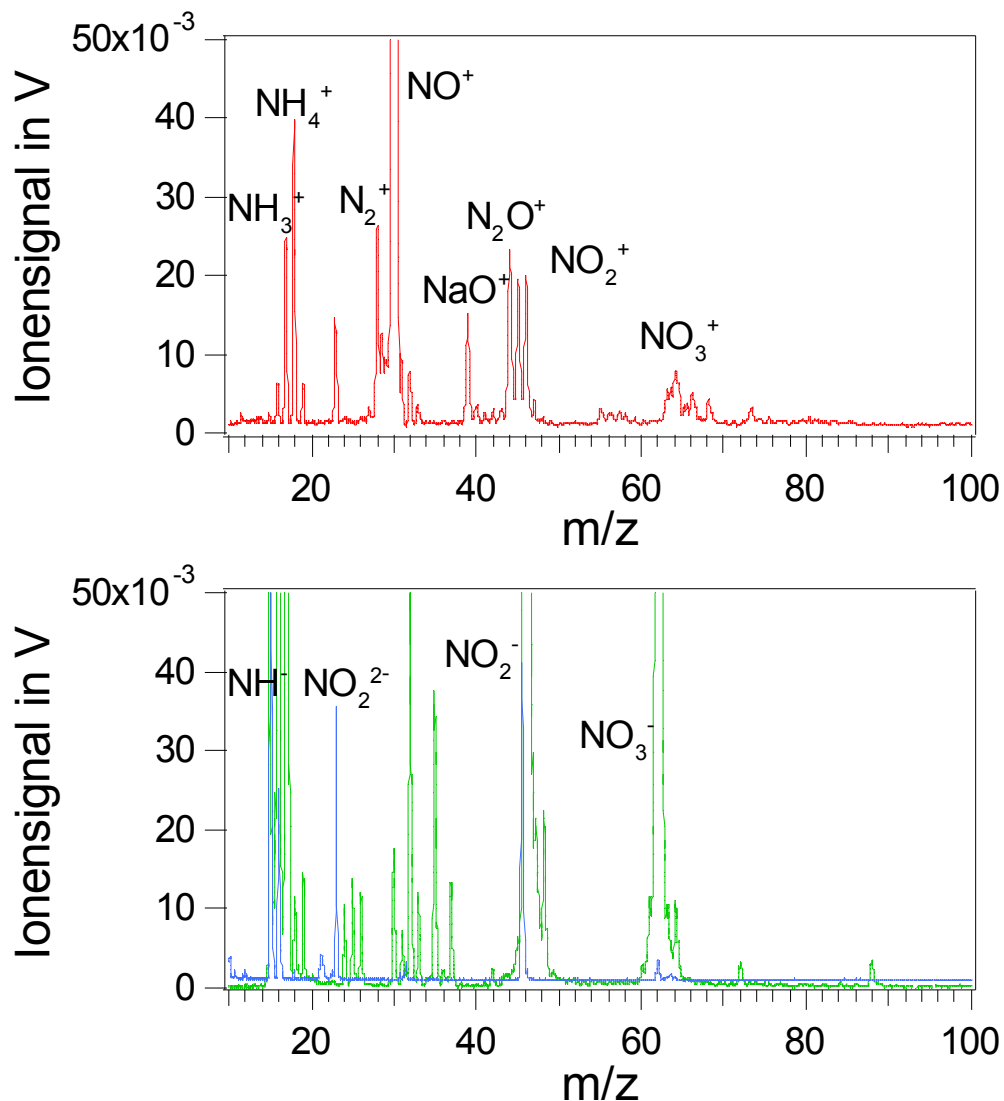


Abbildung 61: Beispielhafte Kationen- und Anionenmassenspektren von Ammoniumnitrat-Partikeln.
Im Anionenmassenspektrum (unten) ist zusätzlich ein typisches Spektrum eingetragen, das mit dem PALMS (grün) gemessen wurde.

Im Kationenmassenspektrum des mit dem SPLAT analysierten Partikels sind die Fragmente NH_2^+ ($m/z = 16$), NH_3^+ ($m/z = 17$), NH_4^+ ($m/z = 18$), H_3O^+ ($m/z = 19$), Na^+ ($m/z = 23$), N_2^+ ($m/z = 28$), NO^+ ($m/z = 30$), NaO^+ ($m/z = 39$), N_2O^+ ($m/z = 44$), HN_2O^+ ($m/z = 45$) und NO_2^+ ($m/z = 46$) enthalten. Das in den Spektren enthaltene Natrium ist durch Verunreinigungen des Ammoniumnitrats zurückzuführen. Zudem besitzt Natrium eine sehr hohe Ionisationseffizienz, sodass bereits geringe Spuren von Natrium zu signifikanten Signalen im Massenspektrum führen. Im Anionenmassenspektrum sind die Fragmente NH^- ($m/z = 15$), O^- ($m/z = 16$), NO_2^{2-} ($m/z = 23$), O_2^- ($m/z = 32$), NO_2^- ($m/z = 46$) und NO_3^- ($m/z = 62$) enthalten. Das Anionenmassenspektrum des mit dem PALMS analysierten Ammoniumnitratpartikels (grün) weist deutlich mehr Fragmente

auf. Ebenso sind die Signale bei OH^- ($m/z = 17$) und NO_3^- ($m/z = 62$) weitaus deutlicher ausgeprägt als im Anionenmassenspektrum des mit dem SPLAT analysierten Partikels. Dies unterstreicht noch einmal die Schwierigkeiten in der Vergleichbarkeit der Massenspektren von unterschiedlichen Laserablationsmassenspektrometern, da das PALMS einen Excimerlaser mit unterschiedlicher Wellenlänge und Laserintensität zur Desorption/Ionisation benutzte.

Fazit

In diesem Kapitel wurden umfangreiche Charakterisierungen des SPLAT und seiner einzelnen Bestandteile gezeigt. Dabei zeigte sich, dass das SPLAT die Größenbestimmung der Partikel mit einer sehr hohen Genauigkeit durchführt. Weiterhin wurde gezeigt, dass sich verschiedene Partikeltypen deutlich aufgrund der unterschiedlichen Signaturen in den Massenspektren unterscheiden lassen. Bei der Verdampfung und Ionisation treten allerdings starke Matrixeffekte auf, die bei der Interpretation der Massenspektren berücksichtigt werden müssen. Es wurden Vergleichsmessungen mit einem anderen Laserablationsmassenspektrometer gezeigt. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Massenspektren von verschiedenen Instrumenten nur bedingt vergleichen lassen. In der Literatur ist ein Vergleich von den Ergebnissen zweier Massenspektrometer zu finden [Hinz2006].

Das SPLAT eignet sich zur Einzelpartikelanalyse von atmosphärischen und laborgenerierten Aerosolpartikeln mit einem Durchmesser zwischen $0,3 \mu\text{m}$ und $3 \mu\text{m}$. Bei der Detektion kleinerer Partikel ist momentan noch Raum für Verbesserungen. Zusammenfassend sind in Tabelle 13 eine Übersicht über die instrumentellen Eigenschaften des SPLAT dargestellt.

Tabelle 13: Eigenschaften des Massenspektrometers

Detektierbarer Partikelgrößenbereich	$0,3 \mu\text{m} < D < 3 \mu\text{m}$
Maximale Detektionsrate	5 Hz
Maximale Laserenergie (Ionisationslaser)	13 mJ/Puls
Massenauflösung (Partikel/Gas)	$\sim 150/\sim 250$
Spannungsversorgung	28 V, 30 A
Gewicht	$\sim 250 \text{ kg}$
Trefferwahrscheinlichkeit	$\sim 2 \%$ für sphärische Partikel ($D = 0,6 \mu\text{m}$)

5 Labor- und Feldmessungen von Aerosolpartikeln

Die Fähigkeiten des SPLAT zur chemischen Analyse von Einzelpartikeln werden in diesem Kapitel untersucht. Dabei werden sowohl Labormessungen als auch erste Feldexperimente mit dem Instrument vorgestellt. In Abschnitt 5.1 werden Experimente zur Speziesanalyse von Iod in laborgenerierten Partikeln präsentiert. Dazu wurden verschiedene Substanzen in Wasser gelöst und mit einem Aerosolgenerator vernebelt. In Abschnitt 5.2 werden erste Ergebnisse einer Messkampagne gezeigt, die auf dem Jungfraujoch in den Schweizer Alpen stattgefunden hat.

5.1 Speziation von Iod in Aerosolpartikeln

In diesem Abschnitt werden die Möglichkeiten des SPLAT zur Speziesanalyse von Iod anhand von laborgenerierten Aerosolpartikeln aufgezeigt. Um verschiedene Oxidationszustände von Iod nachzuweisen, wurden die Substanzen Kaliumiodid (-I), Kaliumiodat (V), Natriumiodid (-I) und Natriumiodat (V) untersucht. Physikalische Eigenschaften der verwendeten kommerziell erhältlichen Substanzen sind in Tabelle 14 zu finden.

Tabelle 14: Physikalische Eigenschaften der untersuchten Substanzen

Name	Chemische Formel	Molare Masse in g/mol	Dichte in g/cm ³
Kaliumiodid	KI	166,01	3,13
Kaliumiodat	KIO ₃	214,00	3,98
Natriumiodid	NaI	149,89	3,67
Natriumiodat	NaIO ₃	197,89	4,28

Ziel dieser Untersuchung ist es, Muster in den Massenspektren zu finden, anhand derer sich die verschiedenen Iodspezies unterscheiden lassen.

In Abbildung 62 sind typische Kationenmassenspektren (rot) und Anionenmassenspektren (blau) von Kaliumiodid-Partikeln dargestellt.

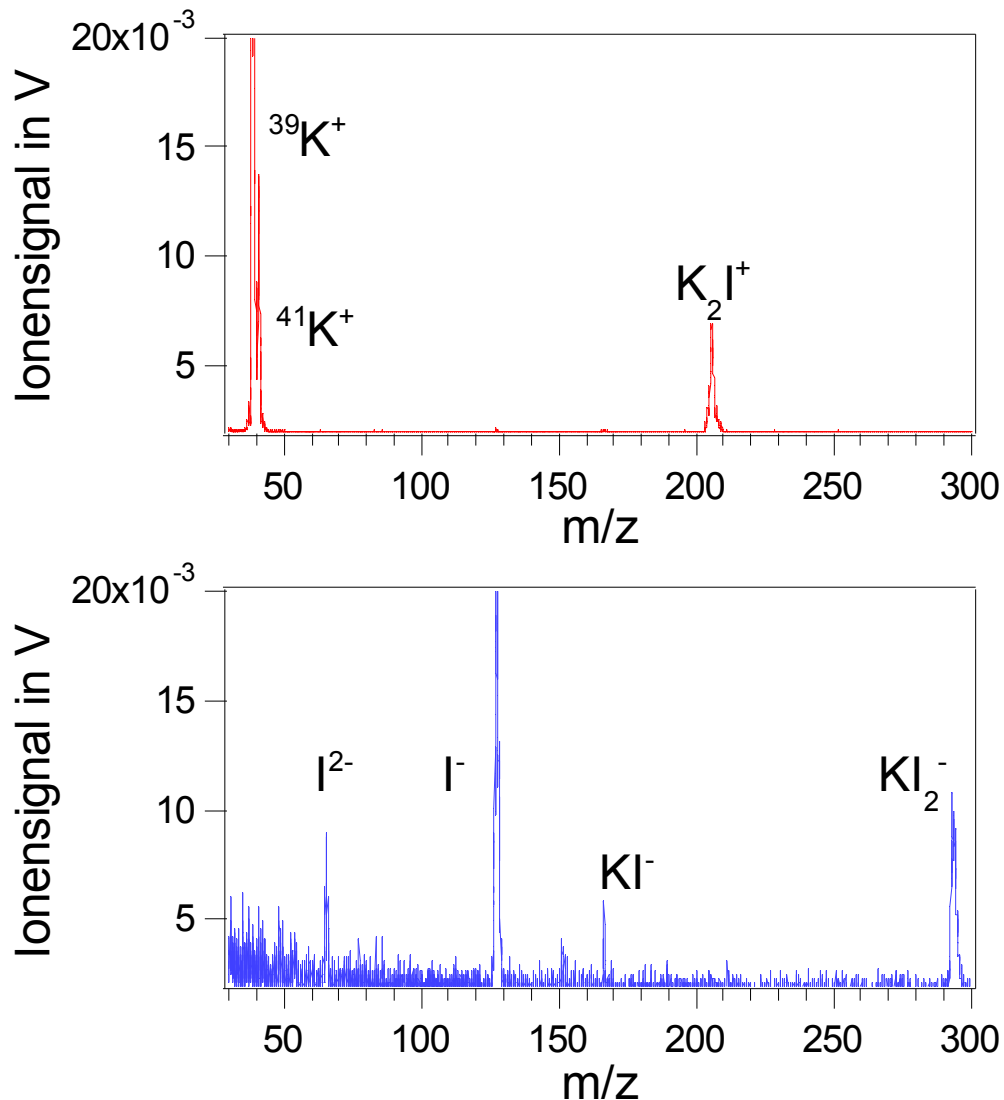


Abbildung 62: Typische Kationenmassenspektren (rot) und Anionenmassenspektren (blau) von Kaliumiodid-Partikeln mit einem Durchmesser von $0,6 \mu\text{m}$, jeweils Mittel über 100 Spektren

Im Kationenmassenspektrum sind die Isotope $^{39}\text{K}^+$ ($m/z = 39$) und $^{41}\text{K}^+$ ($m/z = 41$), sowie das Ion K_2I^+ ($m/z = 205$) enthalten. Das Anionenmassenspektrum weist die Fragmente I^{2-} ($m/z = 63,5$), I^- ($m/z = 127$), KI^- ($m/z = 166$) und KI_2^- ($m/z = 293$) auf. Das Kaliumiodid-Molekülion ($m/z = 166$) ist nur im Anionenmassenspektrum vertreten.

Im Gegensatz zu den Spektren von Kaliumiodid unterscheiden sich die Massenspektren von Kaliumiodat fundamental. In beiden Spektren (Kationen und Anionen) können deutlich mehr Fragmente nachgewiesen werden. Dies ist deutlich in Abbildung 63 zu erkennen. Das Kationenmassenspektrum enthält neben den stets vorhandenen Kaliumisotopen $^{39}\text{K}^+$ ($m/z = 39$) und $^{41}\text{K}^+$ ($m/z = 41$) auch die Fragmente K_2O^+ ($m/z = 94$), I^+

($m/z = 127$), KI^+ ($m/z = 166$), KIO^+ ($m/z = 182$), K_2I^+ ($m/z = 205$), und I_2^+ ($m/z = 254$). Auffällig sind die Fragmente, die ein Sauerstoffatom enthalten, sowie das Molekül I^+ ($m/z = 127$) und die Fragmente KI^+ ($m/z = 166$), K_2I^+ ($m/z = 205$) und I_2^+ ($m/z = 254$). Diese Fragmente wurden in keinem der Massenspektren von Kaliumiodid gefunden.

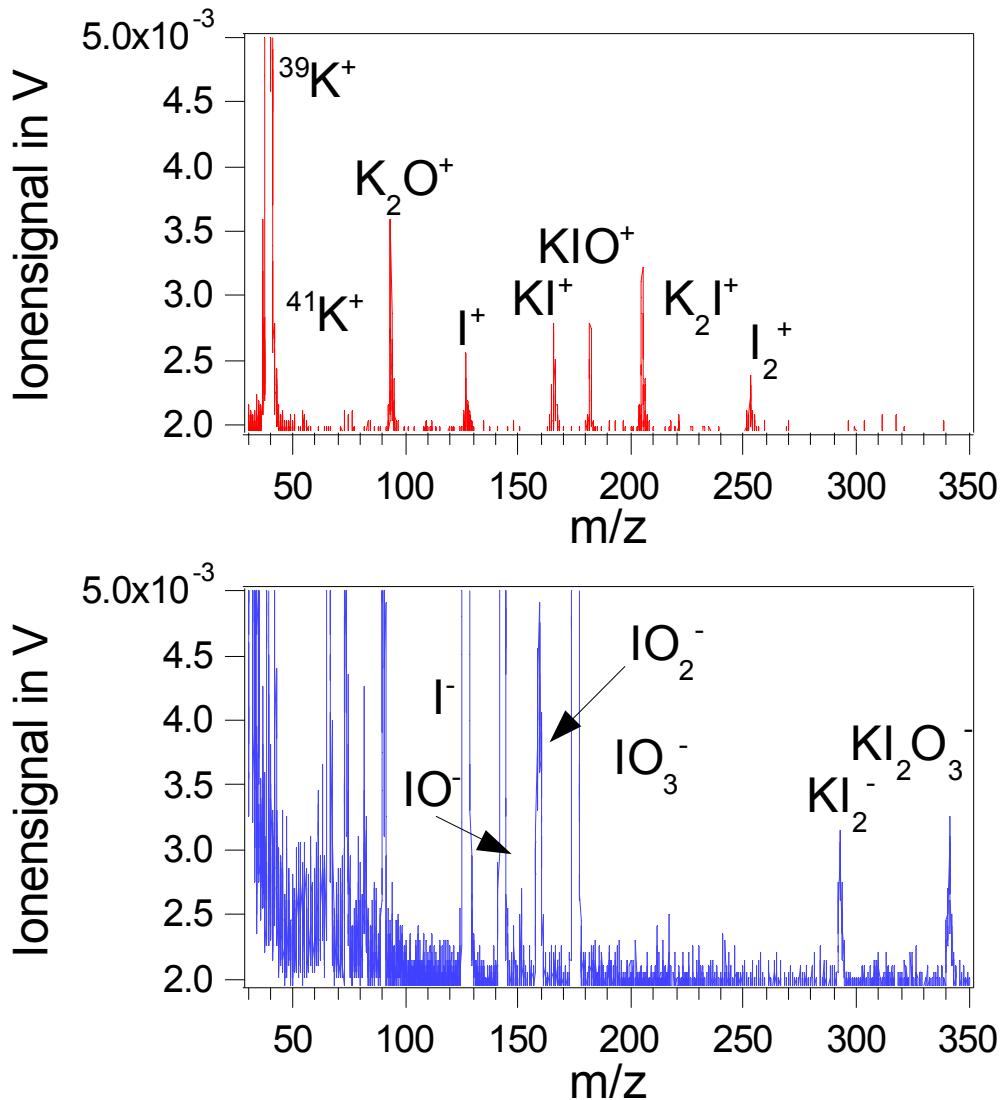


Abbildung 63: Typische Kationenmassenspektren (rot) und Anionenmassenspektren (blau) von Kaliumiodat mit einem Durchmesser von 0,6 μm , jeweils Mittel über 100 Spektren

Im Anionenmassenspektrum des Kaliumiodats sind wesentlich mehr Fragmente enthalten, an die ein Sauerstoffatom gebunden ist. Es wurden die doppelt negativ geladenen Fragmente IO^{2-} ($m/z = 71,5$), IO_2^{2-} ($m/z = 79,5$) und IO_3^{2-} ($m/z = 87,5$) und die einfach geladenen Fragmente I^- ($m/z = 127$), IO^- ($m/z = 143$), IO_2^- ($m/z = 159$) und IO_3^- ($m/z = 175$) nachgewiesen. Bei höheren Massen sind die Fragmente KI_2^- ($m/z = 293$) und KI_2O_3^- ($m/z = 341$) zu finden.

In Abbildung 64 sind typische Massenspektren von Natriumiodid dargestellt.

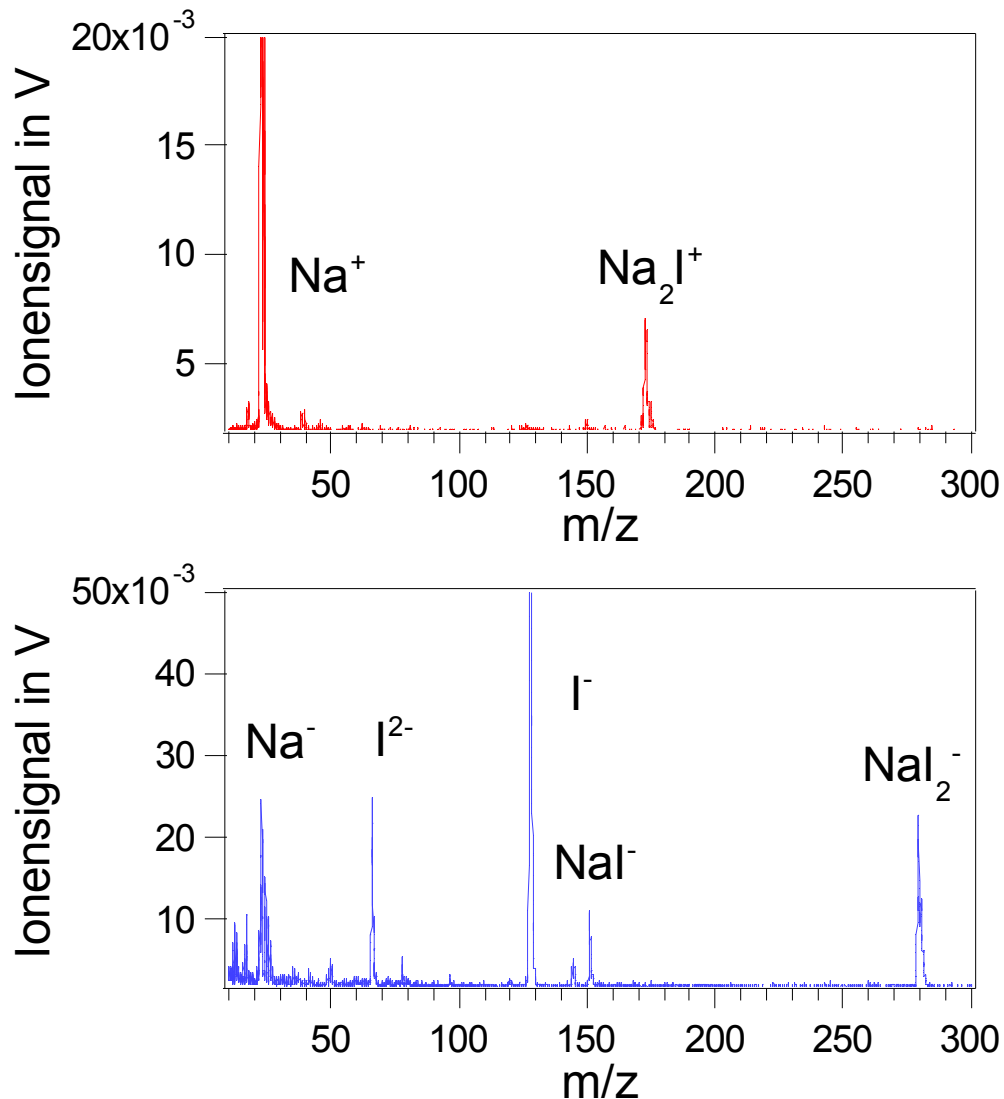


Abbildung 64: Typische Kationenmassenspektren (rot) und Anionenmassenspektren (blau) von Natriumiodid mit einem Durchmesser von 0,6 μm , Mittel über 100 Spektren

Ähnlich zum Kaliumiodid/Iodat-System sind die beiden Spezies anhand ihrer Massenspektren deutlich unterscheidbar. Im Kationenmassenspektrum von Natriumiodid sind die deutlichsten Signale bei Na⁺ (m/z = 23) und Na₂I⁺ (m/z = 173), das Anionenmassenspektrum enthält I₂⁻ (m/z = 63,5), I⁻ (m/z = 127), NaI⁻ (m/z = 150) und NaI₂⁻ (m/z = 277).

Abbildung 65 zeigt typische Spektren von Natriumiodat, die sich deutlich von den Spektren von Natriumiodid unterscheiden.

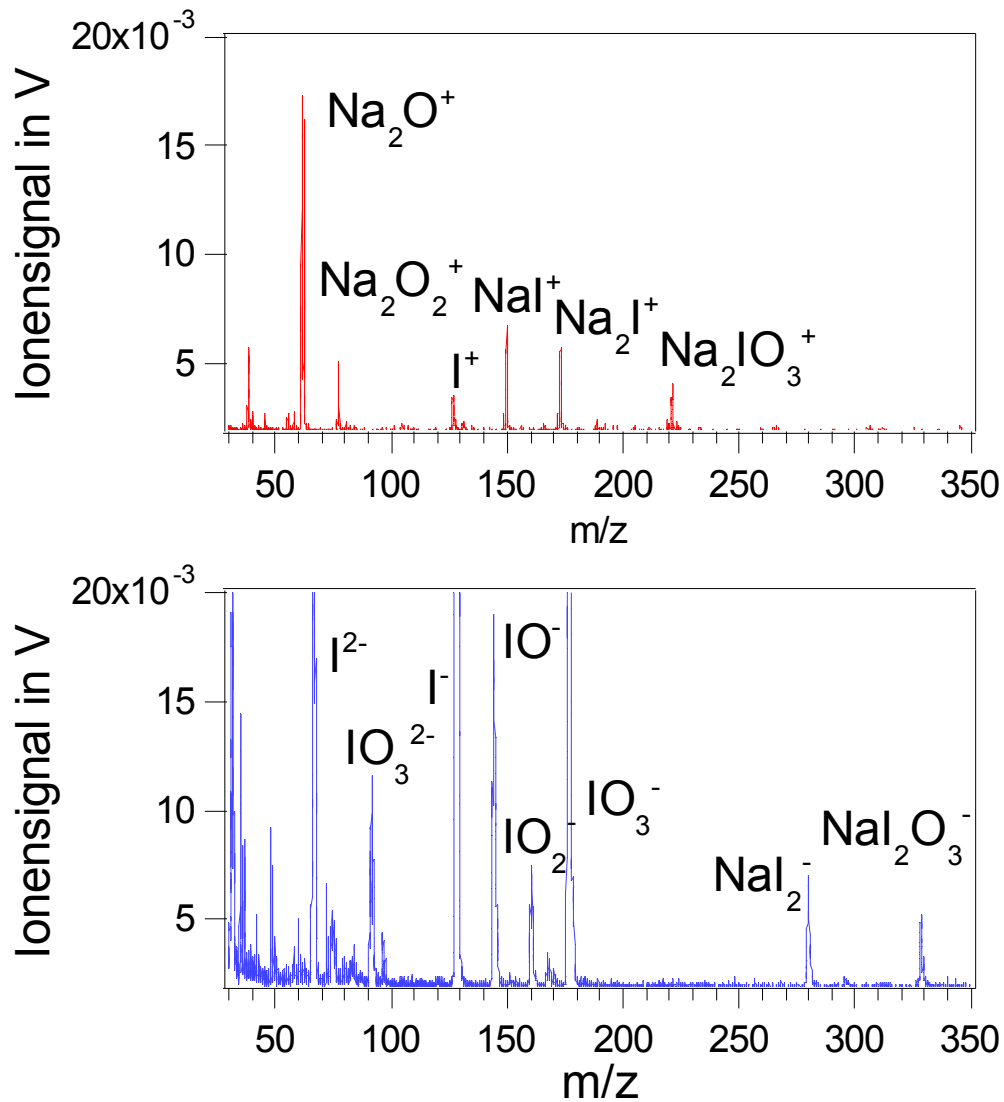


Abbildung 65: Typische Kationenmassenspektren (rot) und Anionenmassenspektren (blau) von Natriumiodat mit einem Durchmesser von $0,6 \mu\text{m}$, jeweils Mittel über 100 Spektren

Im Kationenmassenspektrum von Natriumiodat sind – ähnlich wie bei Kaliumiodat – Fragmente zu finden, in denen Sauerstoffatome enthalten sind. Es entstanden neben Na^+ ($m/z = 23$) auch Na_2O^+ ($m/z = 62$), Na_2O_2^+ ($m/z = 78$), I^+ ($m/z = 127$), NaI^+ ($m/z = 150$), Na_2I^+ ($m/z = 173$), Na_2IO_3^+ ($m/z = 221$). Das Anionenmassenspektrum enthält die Anionen Na^- ($m/z = 23$), I_2^- ($m/z = 63,5$), IO_3^{2-} ($m/z = 87,5$), I^- ($m/z = 127$), IO^- ($m/z = 143$), IO_2^- ($m/z = 159$), IO_3^- ($m/z = 175$), NaI_2^- ($m/z = 277$) und NaI_2O_3^- ($m/z = 325$). Die Präsenz des Na^- erscheint zunächst überraschend, da ein negativ geladenes Natriumion sofort ein Elektron abgeben würde. Voraussetzung für dieses Verhalten ist, dass die Ionen in einer Lösung vorliegen. Der Ionisationsprozess beim SPLAT erfolgt aber im Hochvakuum, wodurch die Bildung der Ionenfragmente stark beeinflusst wird. Hat die Entfernung der entstandenen Ionen eine bestimmte Schwelle

überschritten, können die Ionen untereinander nicht mehr wechselwirken. Deshalb entstehen im SPLAT - und allgemein bei Laserdesorption/Ionisation - auch Ionenfragmente, die in einer wässrigen Lösung nicht existieren würden.

Generell konnte gezeigt werden, dass sich das SPLAT zur Speziesanalyse von Iod in laborgenerierten Partikeln eignet. Dies zeigt sich anhand der deutlich unterschiedlichen Massenspektren von gebundenem Iod der verschiedenen Oxidationsstufen (-I und V) mit Kalium und mit Natrium bei einer Partikelgröße von 0,6 μm . Das SPLAT ist somit in der Lage eine Speziesanalyse an einzelnen Aerosolpartikeln durchzuführen, an Probenmassen im Bereich von Femtogramm!

Intensivere Labormessungen zur Iodspeziation wären wünschenswert. Dazu könnte das SPLAT Iodspezies messen, die an der Reaktionskammer der Arbeitsgruppe Hoffmann in der Analytischen Chemie der Universität Mainz erzeugt werden können. In dieser Reaktionskammer können verschiedene Iodspezies erzeugt werden, und deren charakteristische Fragmentierungen in den Massenspektren des SPLAT größenabhängig untersucht werden. Als Standort für atmosphärische Messungen zur Iodspeziation eignet sich Mace Head in Irland, eine Forschungsstation, an der der Einfluss der verschiedenen Iodspezies auf die Partikelneubildung von maritimen Aerosolpartikeln bereits untersucht wurde [ODowd2005].

5.2 Die Messkampagne CLACE 5 auf der hochalpinen Forschungsstation Jungfrauoch in der Schweiz

Das SPLAT wurde im Frühjahr 2006 zum ersten mal außerhalb des Labors betrieben. Die Messungen im Rahmen der Feldmesskampagne CLACE-5 (Cloud and Aerosol Characterization Experiment) fanden auf der hochalpinen Forschungsstation auf dem Jungfrauoch in den Schweizer Alpen in der Zeit zwischen dem 22.2 und 22.3.2006 statt. Mit der Installation und einer ersten Testphase der Geräte wurde am 8.2.2006 begonnen. Die Forschungsstation befindet sich in einer Höhe von 3571 m über dem Meeresspiegel und damit hauptsächlich in der freien Troposphäre. Ein Foto der Forschungsstation ist in Abbildung 66 gezeigt.

5.2 Die Messkampagne CLACE 5 auf der hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch in der Schweiz



Abbildung 66: Foto der hochalpinen Forschungsstation „Sphinx“ auf dem Jungfraujoch

Die Forschungsstation befindet sich im oberen Teil der „Sphinx“, einer Station die ca. 100 m über einem touristisch genutzten Teil der Jungfraujochstation liegt. Die „Sphinx“ wurde während CLACE-5 im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 641 „Die troposphärische Eisphase“ als Standort für eine Vielzahl von wissenschaftlichen Messgeräten benutzt. Die Forschungsstation befindet sich in dieser Jahreszeit häufig in gemischtphasigen Eiswolken, weshalb diese Station für die Messungen ausgewählt wurde.

Die an der Messkampagne beteiligten Institute, den Inhalt der Messung sowie die verwendeten Messgeräte sind in Tabelle 15 zu entnehmen.

5.2 Die Messkampagne CLACE 5 auf der hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch in der Schweiz

Tabelle 15: An der Messkampagne beteiligte Institute und Messgeräte

Institut	Messgröße	Messgerät
Institut für Troposphärenforschung, Leipzig	Anzahl von Eiskeimen	ICE-CVI
Technische Universität, Darmstadt	Flüssigwassergehalt	Lyman- α -Hygrometer
	Größe und chemische Zusammensetzung	Elektronenmikroskopie-Analyse von Filtermessungen
Paul-Scherrer-Institut, Villingen	Größenverteilung, Russkonzentration	DMA, SMPS, Carusso
ETH, Zürich	Chemische Zusammensetzung von Aerosolpartikeln, Eiskeimzähler	ATOFMS, ZINC
Universität Frankfurt	Wasserdampfgehalt organische Verbindungen	Frostpunkthygrometer Gaschromatograph für die Analyse von Filtermessungen und Schneeproben
Universität Mainz	Morphologie und Oberflächeneigenschaften	Mikrotomographie und Röntgenanalyse von Filter- und Impaktorproben
Universität Mainz	Größe und Form von Eiskristallen Größenverteilungen von Aerosol- und Wolkenpartikeln	digitale Holographie FSSP und CIP
Max-Planck-Institut, Mainz	Chemische Zusammensetzung Größen- und Anzahlverteilung von Aerosolpartikeln	W-TOF-AMS, SPLAT OPC, CPC
	Russkonzentration	Carusso
	Wolkenkondensationskerne	CCN

Ziel der Messkampagne war es, die Herkunft sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Eiskeimen zu untersuchen, die maßgeblich an der Bildung von Eisteilchen bei der Entstehung von Wolken beteiligt sind. Als Eiskeime kommen Aerosolpartikel verschiedenster Größe und chemischer Zusammensetzung in Frage. Neuere Studien zeigten, dass mineralhaltige und metallische Partikel einen Großteil der Eiskeime bilden [Cziczo2006]. Da sich die Methode der Laserablation/Ionisation besonders gut zur Untersuchung von Partikeln mineralischer oder metallischer Zusammensetzung eignet, ist das SPLAT eines der wenigen Instrumente, die eine chemische Echtzeitanalyse solcher Partikel durchführen können.

Für die Messungen mit dem SPLAT standen drei verschiedene Einlässe zur Verfügung:

- für das gesamte Aerosol (total)
- für das interstitielle Aerosol (int)
- für die Eiskeime (cvi)

Als interstitielle Aerosolpartikel werden diejenigen Partikel bezeichnet, die innerhalb weder in Wolkentropfen noch in Eiskristallen zu finden sind. Diese Partikel sind deshalb bei der temporären Betrachtung der Wolke keine Wolkenkondensationskerne und keine Eiskeime. Zur Veranschaulichung dient Abbildung 67.

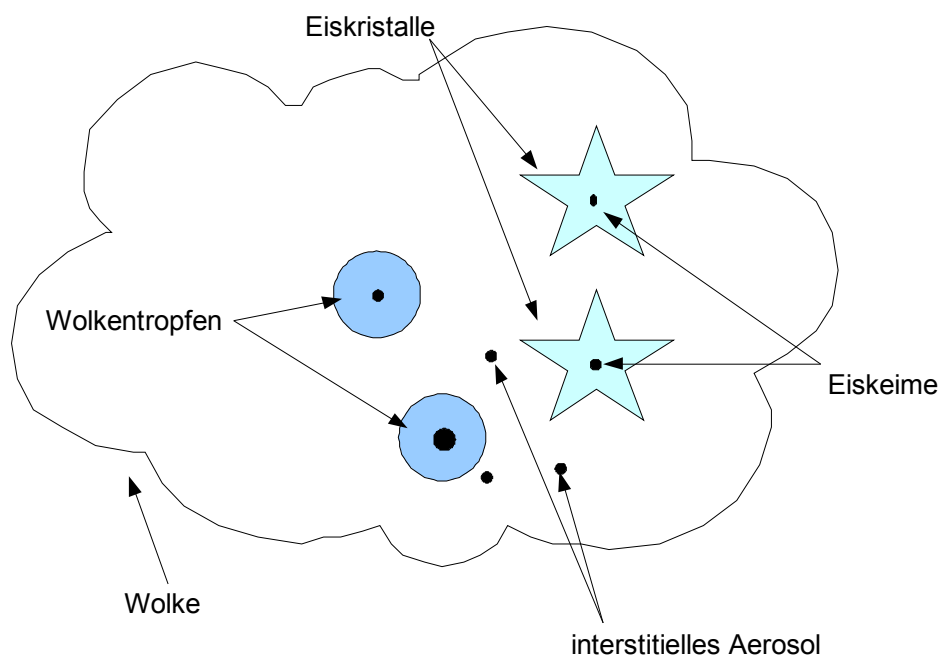


Abbildung 67: Veranschaulichung der Begriffe interstitielle Aerosolpartikel, Eiskeime und Wolkentropfen

Für die Trennung der Eiskeime von den interstitiellen Aerosolpartikeln stand ein virtueller Gegenstromimpaktor (Counterflow Virtual Impactor, CVI) vom Institut für Troposphärenforschung Leipzig zur Verfügung. Eine ausführliche Beschreibung dieses Instruments ist in [Mertes2006] zu finden.

In Abbildung 68 ist eine Zeitreihe des Flüssigwassergehalts während der Messkampagne dargestellt. Der Flüssigwassergehalt dient als Indikator für Wolkenereignisse. Zusätzlich sind in der Abbildung die Zeiten eingetragen, zu denen das SPLAT an den verschiedenen Einlässen gemessen hat.

5.2 Die Messkampagne CLACE 5 auf der hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch in der Schweiz

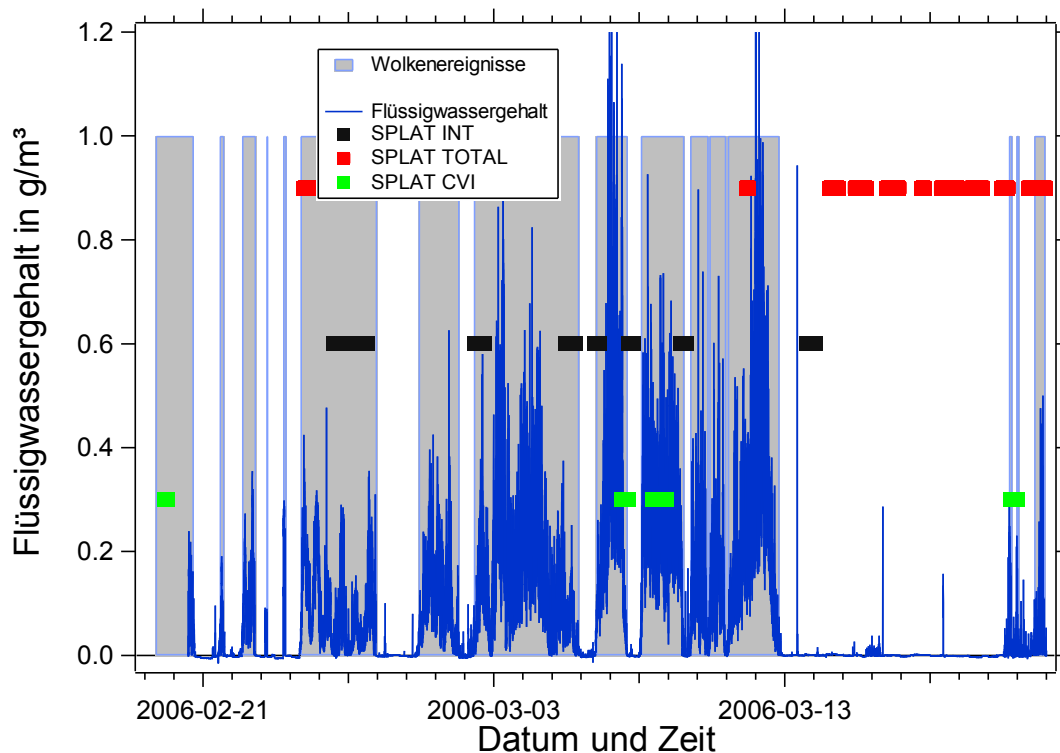


Abbildung 68: Messzeiten des SPLAT an den verschiedenen Einlässen (int, total, cvi), dargestellt ist der Flüssigwassergehalt als Indikator für Wolkenereignisse, adaptiert nach [Walter2006]

Da sich das SPLAT noch in der Testphase befand, mussten besonders zu Beginn der Kampagne technische und elektronische Probleme vor Ort gelöst werden. Dies gestaltete sich unter den schwierigen Bedingungen auf dem Jungfraujoch (geringer Umgebungsdruck, eingeschränkte Infrastruktur) als nicht einfach. Das SPLAT konnte aus Sicherheitsgründen nur in Betrieb genommen werden, wenn ein Operateur das Gerät überwachen konnte. Zu diesem Zeitpunkt standen noch keine Sicherheitsabschaltungen für die Pumpen und die Hochspannungsversorgung zur Verfügung, sodass das Instrument nur am Tage betrieben werden konnte. Durch diese Gründe sind die relativ geringen Messzeiten des SPLAT auf dem Jungfraujoch erklärbar.

5.2.1 Größenverteilungen der Atmosphärischen Aerosolpartikel

Während der Messkampagne konnten mit dem SPLAT insgesamt ca. 7200 Partikel optisch detektiert werden und davon ca. 2300 Partikel chemisch analysiert. Eine Anzahlgrößenverteilung dieser Partikel ist in Abbildung 69 zu sehen. In schwarz sind die Partikel eingezeichnet, die mit der Detektionsoptik erfasst werden konnten. In rot sind diejenigen Partikel dargestellt, die verdampft und ionisiert werden konnten. Es konnten Partikel in einem Größenbereich zwischen $0,4\ \mu\text{m}$ und $3\ \mu\text{m}$ mit der

Detektionsoptik nachgewiesen werden.

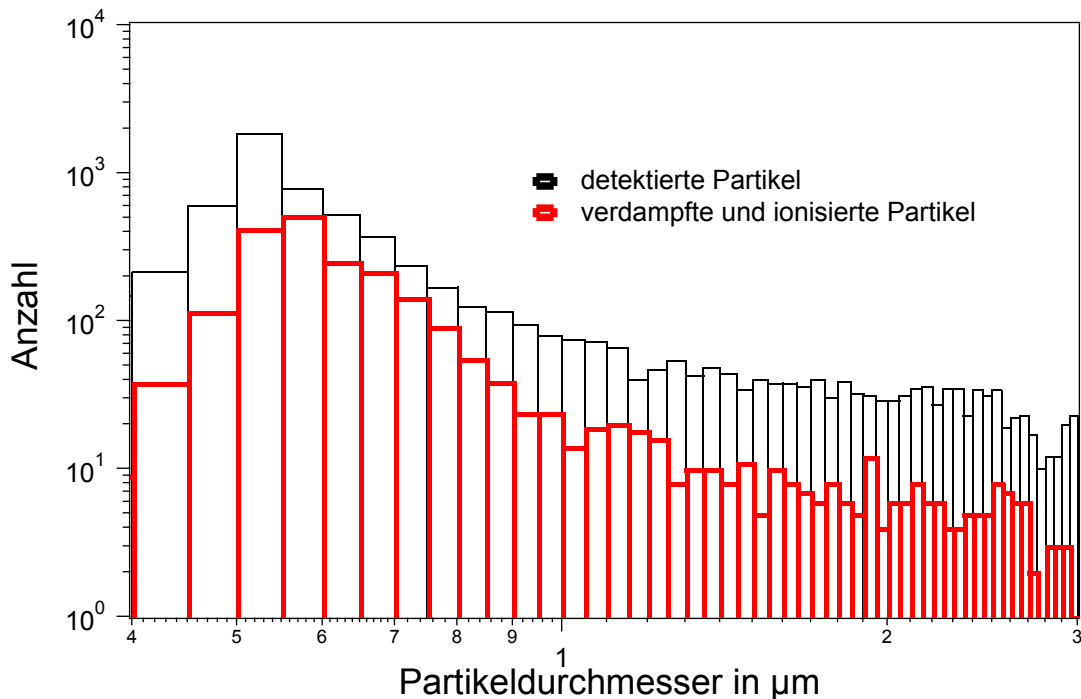


Abbildung 69: Anzahlverteilung der mit dem SPLAT gemessenen atmosphärischen Aerosolpartikeln, es sind die insgesamt detektierten Partikel (schwarz) und chemisch analysierten Partikel (rot) dargestellt

Das Maximum der Verteilung der insgesamt detektierten Partikel (schwarz) liegt bei $D_p = 0,53 \mu\text{m}$, während das Maximum der Verteilung der chemisch analysierten Partikel sich leicht auf $D_p = 0,56 \mu\text{m}$ verschoben hat.

Aufgrund der geringeren Detektionseffizienz für Partikel mit einem kleineren Durchmesser als $0,5 \mu\text{m}$ (vgl. Abschnitt 4.4.5) ist die Anzahl der detektierten Partikel gering, obwohl hier deutlich mehr Partikel existierten. Bei dem Maximum der Verteilung in Abbildung 69 liegt auch etwa die maximale Detektionseffizienz des SPLAT für den in der Messung eingestellten Vordruck der Linse. Wie in Abschnitt 4.4.5 gezeigt, liegt die höchste Detektionseffizienz für einen Vordruck von 150 mbar bei einer Partikelgröße von 600 nm.

Abbildung 70 zeigt die mittlere Anzahlkonzentration der Aerosolpartikel am total-Einlass, gemessen in einem Größenbereich zwischen $0,25 \mu\text{m}$ und $2 \mu\text{m}$. Für die Messung wurde – neben dem SPLAT – ein optischer Partikelzähler (Grimm, OPC 1.109) benutzt. Die Anzahlkonzentrationen auf dem Jungfraujoch liegen um Größenordnungen niedriger als man sie in der Raumluft auf Meeresniveau messen würde. Über lange Zeiträume wurden am cvi-Einlass Partikelkonzentrationen gemessen, die geringer als 1 Partikel pro cm^3 waren.

In der Abbildung ist die mit dem OPC gemessene Anzahlkonzentration in schwarz

dargestellt, die mit dem SPLAT gemessene Anzahlkonzentration in rot. Diese wurde abgeschätzt, um sie mit dem optischen Partikelzähler vergleichen zu können. Das SPLAT detektierte in ca. 4700 Minuten Betriebsdauer ca. 7200 Partikel, bei einem Volumenstrom in das Instrument von 330 cm³/min.

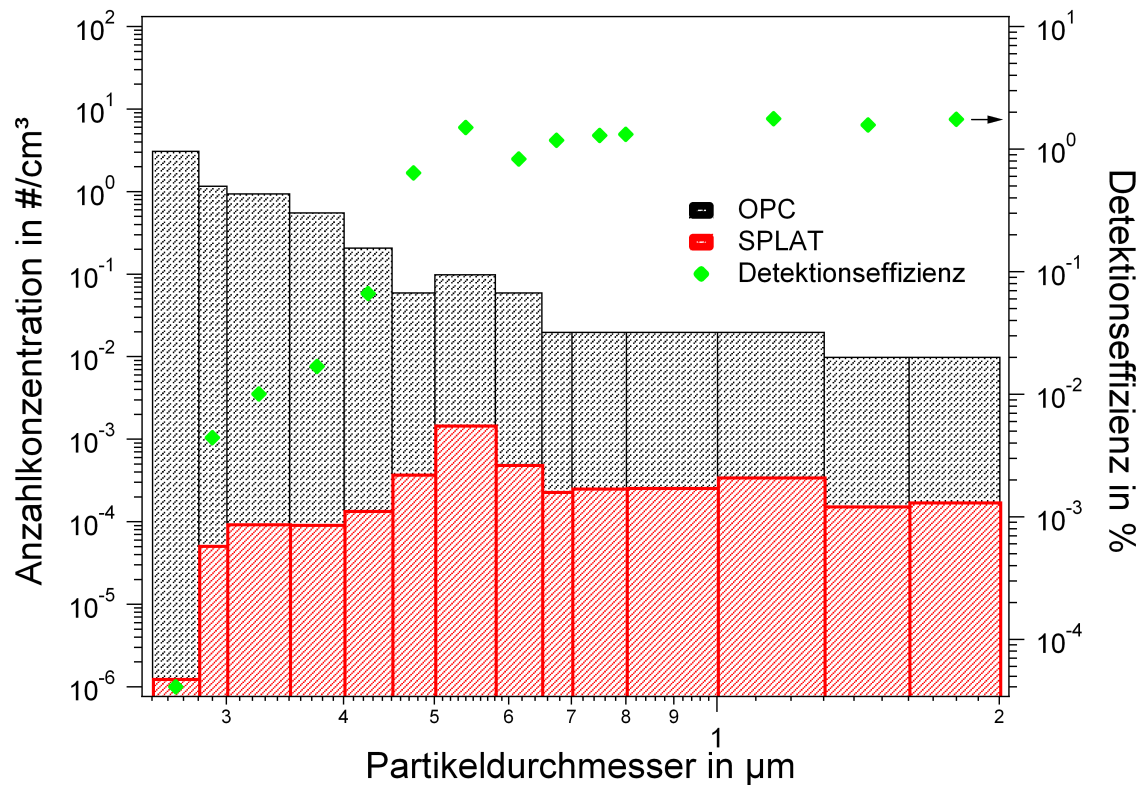


Abbildung 70: Mittlere Anzahlkonzentration des Aerosols am total-Einlass, gemessen mit dem OPC (schwarz) und dem SPLAT (rot)

Die mit dem OPC gemessene Anzahlkonzentration hat das Maximum bei den kleinsten Partikeln. Im Gegensatz dazu liegt das Maximum bei der Messung mit dem SPLAT bei 0,56 µm. Zusätzlich zu den Anzahlkonzentrationen der Partikel ist in die Abbildung die Detektionseffizienz des SPLAT als grüne Diamanten eingetragen. Bei dem eingestellten Vordruck der Aerodynamischen Linse von 150 mbar lag die in Kapitel 4.4.5 ermittelte Detektionseffizienz für Polystyrol-Partikel mit einem Durchmesser von 0,6 µm bei 2,36 %. Diese Aussage deckt sich in etwa mit den hier erhaltenen Ergebnissen aus atmosphärischen Messungen. Die auf dem Jungfraujoch ermittelte Detektionseffizienz für atmosphärische Partikel lag im Größenbereich zwischen 0,56 µm und 0,6 µm bei 1,5 %. Die geringe Anzahlkonzentration für Partikel in einem Größenbereich zwischen 0,25 µm und 0,4 µm ist auf die geringe Detektionseffizienz des SPLAT für diese Größen zurückzuführen. Diese gilt es in den folgenden Entwicklungsschritten des SPLAT zu verbessern.

5.2.2 Spektren atmosphärischer Aerosolpartikel

Von den gesammelten Massenspektren wurden ca. 2300 ausgefiltert, bei denen Signale in den Kationenmassenspektren zu finden waren. In ungefähr 1000 dieser 2300 Spektren konnten keine Signale in den negativen Massenspektren gefunden werden. Daraus ergibt sich eine Zahl von ca. 1300 Einzelpartikelspektren, die sowohl eine Information über die Kationen als auch über die Anionen enthalten. Eine Einteilung der Massenspektren in Klassen verschiedener chemischer Komponenten, wie sie bei der Auswertung von Datensätzen anderer Einzelpartikelmassenspektrometer üblich ist, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Die entsprechenden Auswertealgorithmen sind zur Zeit in der Entwicklung. Stattdessen sollen in diesem Abschnitt einige der analysierten Partikel beispielhaft vorgestellt und diskutiert werden.

In Abbildung 71 sind die Massenspektren von zwei mineralischen Aerosolpartikeln dargestellt. Für ein Partikel lag ein bipolares Massenspektrum vor (oben und mitte), für das zweite Partikel nur ein Kationenmassenspektrum (unten).

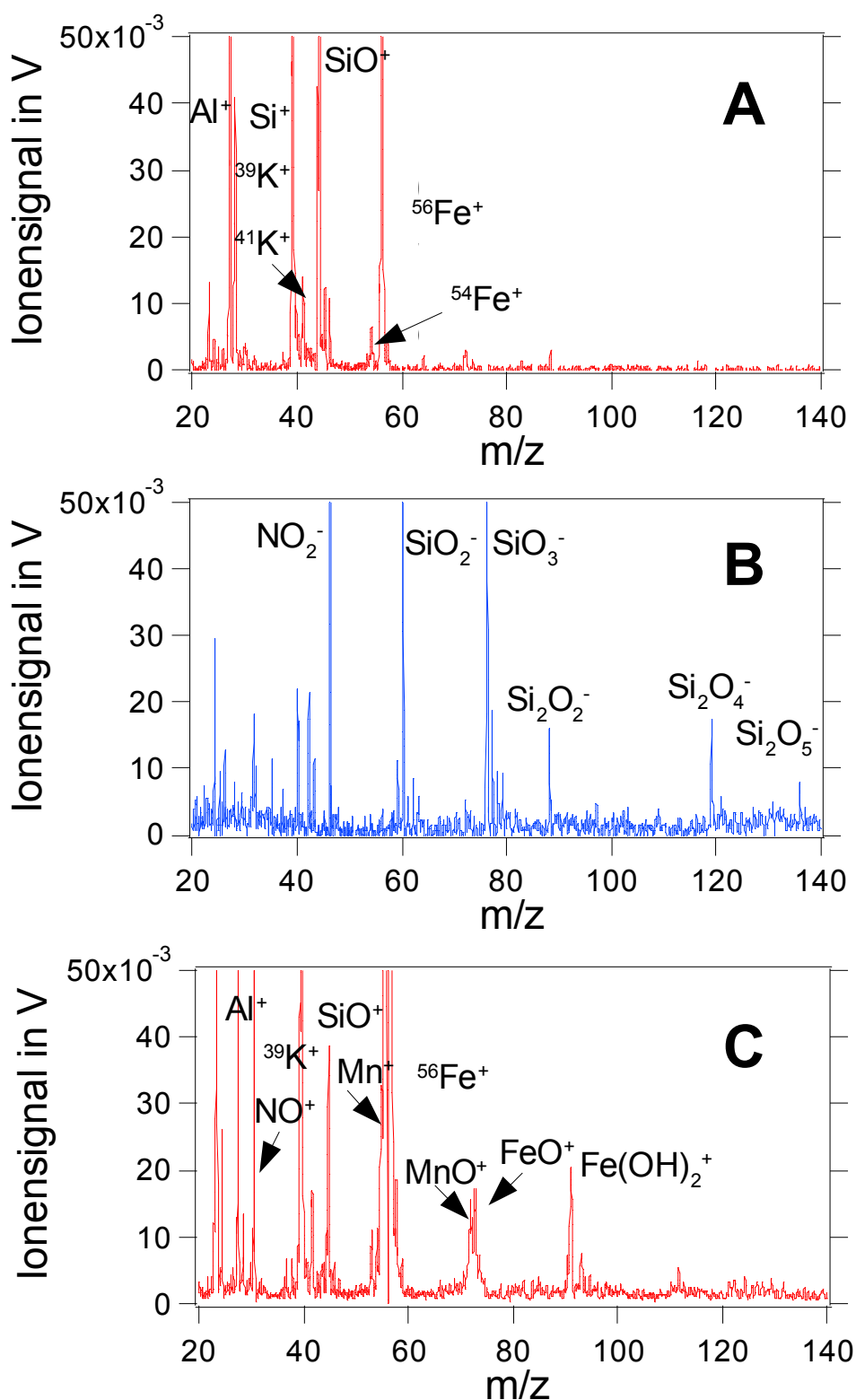


Abbildung 71: Massenspektren zweier mineralischer Aerosolpartikel, Massenspektrum A und B wurden vom gleichen Partikel aufgenommen ($D = 0,89 \mu\text{m}$), das Kationenmassenspektrum C ist das Spektrum eines separaten Partikels ($D = 1,55 \mu\text{m}$)

In den Massenspektren beider Polaritäten sind die typischen mineralischen Fragmente der Elemente enthalten, die in der Erdkruste anzutreffen sind (vgl. Abschnitt 4.8). Das Kationenspektrum dieses Partikels mit einem Durchmesser von $0,53\ \mu\text{m}$ (oben) enthält die Fragmente Al^+ ($m/z = 27$), Si^+ ($m/z = 28$), $^{39}\text{K}^+$ ($m/z = 39$), $^{41}\text{K}^+$ ($m/z = 41$), SiO^+ ($m/z = 44$), $^{54}\text{Fe}^+$ ($m/z = 54$) und $^{56}\text{Fe}^+$ ($m/z = 56$). Dieses Partikel ist eindeutig als mineralisches Partikel zu identifizieren, an das Nitrat kondensiert sind. Es handelt sich hierbei um ein „gealtertes“ Mineralstaub-Partikel mit aufkondensiertem Sekundär-aerosol. Im Anionenmassenspektrum des Partikels (Abbildung 71, mitte) sind neben O^- ($m/z = 16$) und NO_2^- ($m/z = 46$) die Fragmente Si_xO_y^- ($m/z = x \cdot 44 + y \cdot 16$) zu finden. Das zweite mineralische Partikel enthält neben Na^+ ($m/z = 23$), Mg^+ ($m/z = 24$), Al^+ ($m/z = 27$), $^{39}\text{K}^+$ ($m/z = 39$), $^{41}\text{K}^+$ ($m/z = 41$), Mn^+ ($m/z = 55$) und Fe^+ ($m/z = 56$), Oxide von Silizium, Mangan und Eisen. Weiterhin enthält dieses Partikel Bestandteile von Nitrat, was sich an der alleinigen Präsenz des Fragments NO^+ ($m/z = 30$) widerspiegelt. In Abbildung 72 ist ein Partikelspektrum dargestellt, das in der Literatur als ein typisches mineralisches Aerosolpartikel beschrieben wurde. Dieses Partikel wurde mit dem Einzelpartikelmassenspektrometer LAMPAS 2 ebenfalls auf dem Jungfraujoch im Jahre 2000 gemessen [Hinz2005].

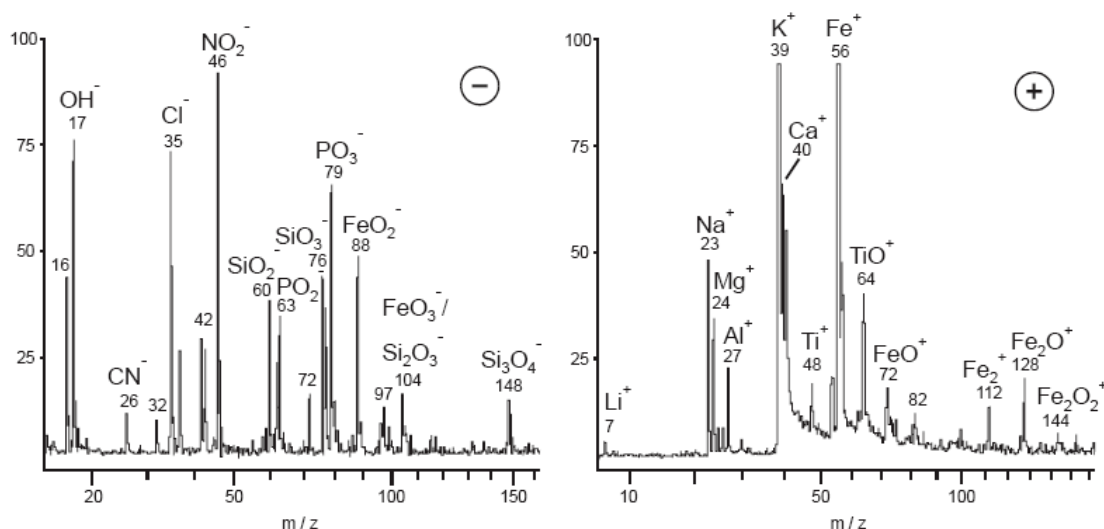


Abbildung 72: Typische Aerosolpartikel mineralischen Ursprungs, gemessen auf dem Jungfraujoch mit dem LAMPAS 2 [Hinz2005]

Das Anionenmassenspektrum dieses Partikels ist im Vergleich zum Spektrum des SPLAT wesentlich umfangreicher. Obwohl in beiden Partikeln Eisen enthalten ist, konnten die Fragmente FeO_x^- im Anionenspektrum des LAMPAS 2 mit dem SPLAT nicht nachgewiesen werden. Auch beim Kationenmassenspektrum sind die Fragmente, die sowohl mit dem SPLAT als auch mit dem LAMPAS 2 gemessen worden sind, unterschiedlich. Möglicher Grund dafür ist die unterschiedliche Wellenlänge, die zum

Verdampfen und Ionisieren der Partikel eingesetzt wird. Das LAMPAS 2 verwendet einen gepulsten UV-Laser mit einer Wellenlänge von 337 nm, während das SPLAT bei einer Wellenlänge von 193 nm arbeitet. Es lässt sich allerdings nicht ausschließen, dass es sich bei den verglichenen mineralischen Partikeln um Partikel unterschiedlicher Zusammensetzung gehandelt hat.

Abbildung 73 zeigt ein mit dem SPLAT gemessenes Massenspektrum eines nitrat-haltigen Aerosolpartikels.

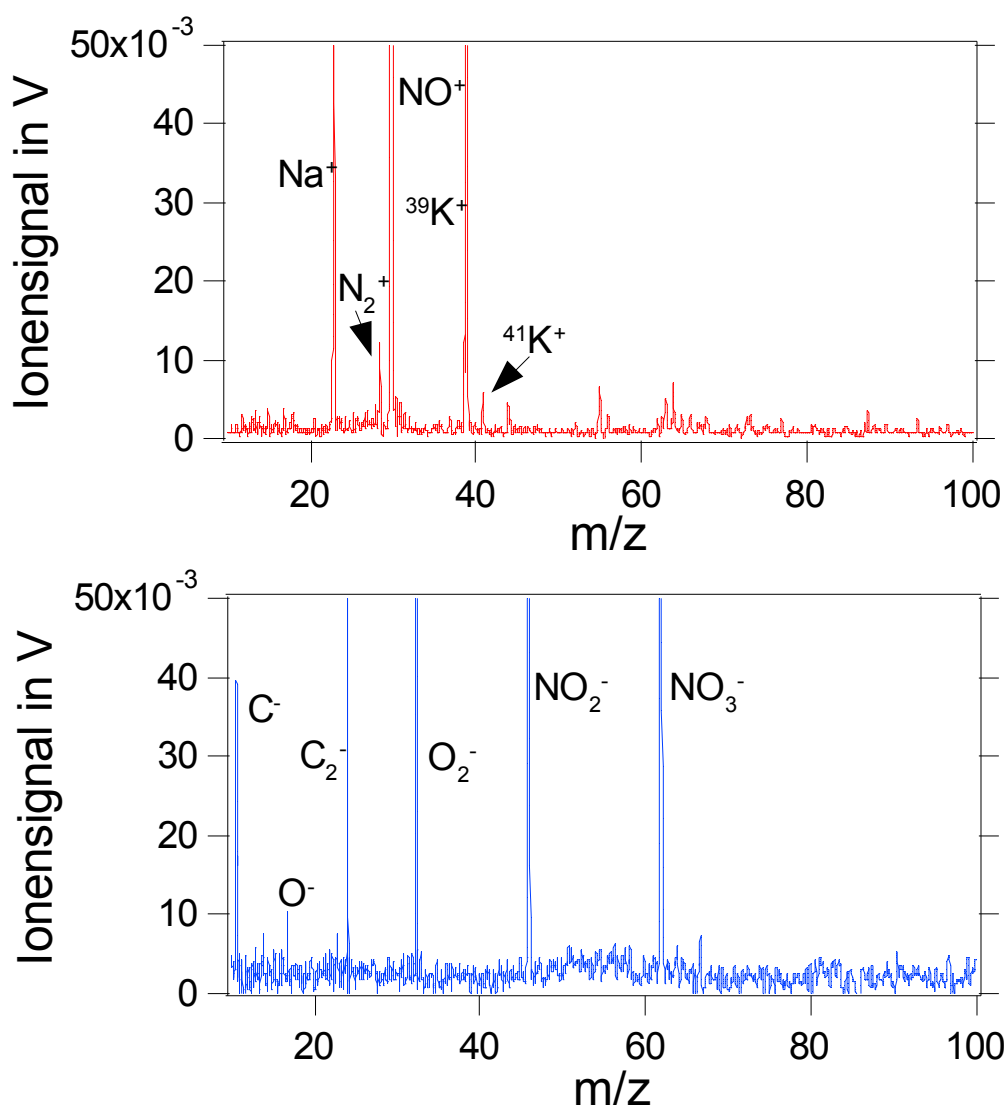


Abbildung 73: Massenspektren eines nitrat-haltigen Aerosolpartikels ($D = 0,74 \mu\text{m}$)

Im Kationenspektrum sind die für Nitrat charakteristischen Fragmente N_2^+ ($m/z = 28$) und NO^+ ($m/z = 30$) zu finden. Weiterhin zeigt das Kationenspektrum die Fragmente Na^+ ($m/z = 23$) und die Kaliumisotope $^{39}\text{K}^+$ ($m/z = 39$) und $^{41}\text{K}^+$ ($m/z = 41$), was auf einen mineralischen Ursprung des Partikels hindeutet. Es könnte sich bei den Spuren

von Na^+ und K^+ auch um Verunreinigungen der Partikel gehandelt haben, die aufgrund der besonders hohen Ionisationseffizienz zu den intensiven Signalen führten. Die für Nitrat typischen Fragmente O^- ($m/z = 16$), O_2^- ($m/z = 32$), NO_2^- ($m/z = 46$) und NO_3^- ($m/z = 62$) konnten im Anionenspektrum nachgewiesen werden. Das intensive Signal bei $m/z = 24$ ist organischen Ursprungs. Allerdings konnten die sonst für organische Partikel typischen Signaturen C_x^- nicht gemessen werden. Bei diesem Aerosolpartikel handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um ein gealtertes Mineralpartikel auf dem sich Nitrat angelagert hat, wobei der Anteil des Sekundäraerosols den mineralischen Anteil deutlich übertrifft.

In Abbildung 74 sind zwei Spektren eines sulfathaltigen Partikels zu sehen. Neben den Fragmenten O^- ($m/z = 16$) und SO_2^- ($m/z = 64$) sind auch NH_3SO_4^- ($m/z = 113$) und NH_4SO_4^- ($m/z = 114$) im Anionenspektrum enthalten.

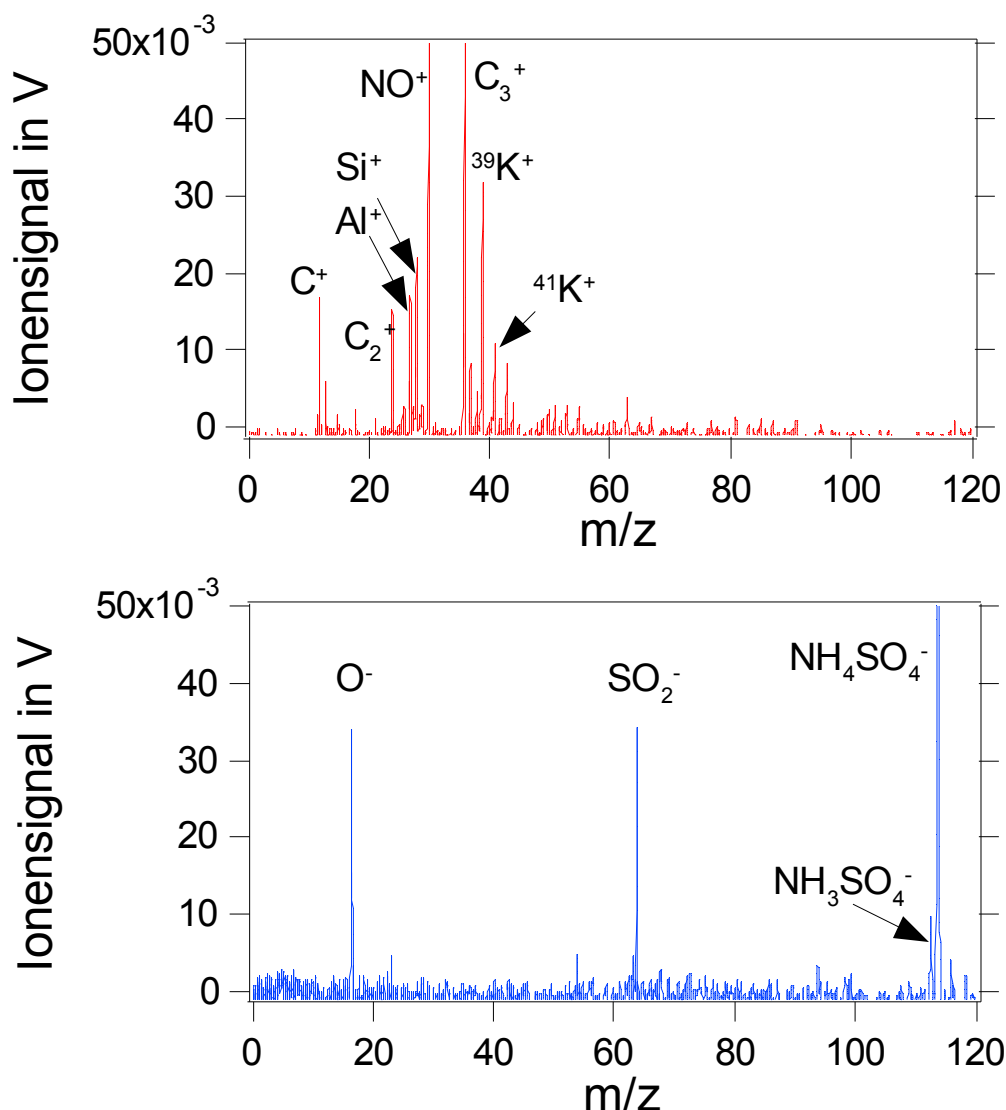


Abbildung 74: Massenspektren eines sulfathaltigen Aerosolpartikels ($D = 0,5 \mu\text{m}$)

Eine alleinige Interpretation des Anionenspektrums würde auf ein Ammoniumsulfatpartikel schliessen lassen. Im Kationenmassenspektrum sind jedoch neben den organischen Fragmenten C^+ ($m/z = 12$), C_2^+ ($m/z = 24$) und C_3^+ ($m/z = 36$) auch das für Nitrat charakteristische NO^+ ($m/z = 30$) sowie die mineralischen Komponenten Al^+ ($m/z = 27$), Si^+ ($m/z = 28$), $^{39}K^+$ ($m/z = 39$) und $^{41}K^+$ ($m/z = 41$) enthalten. Auch bei diesem Partikel handelt es sich um ein gealtertes Mineralpartikel mit verschiedenen Sekundäraerosolkomponenten. Im Unterschied zu dem Partikel in Abbildung 73 hat sich allerdings Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat und organisches Material an das Partikel angelagert.

Ein außergewöhnliches Partikel ist in Abbildung 75 zu sehen. Im Kationenmassenspektrum sind die für ein Mineralpartikel typischen Fragmente Si^+ ($m/z = 28$), SiO^+ ($m/z = 44$), Fe^+ ($m/z = 56$) enthalten. Weiterhin findet man die drei häufigsten Zinkisotope $^{64}Zn^+$ ($m/z = 64$), $^{66}Zn^+$ ($m/z = 66$) und $^{68}Zn^+$ ($m/z = 68$). Bei dem Signal bei $m/z = 115$ könnte es sich um Indium handeln, eine eindeutige Identifizierung gelang jedoch nicht.

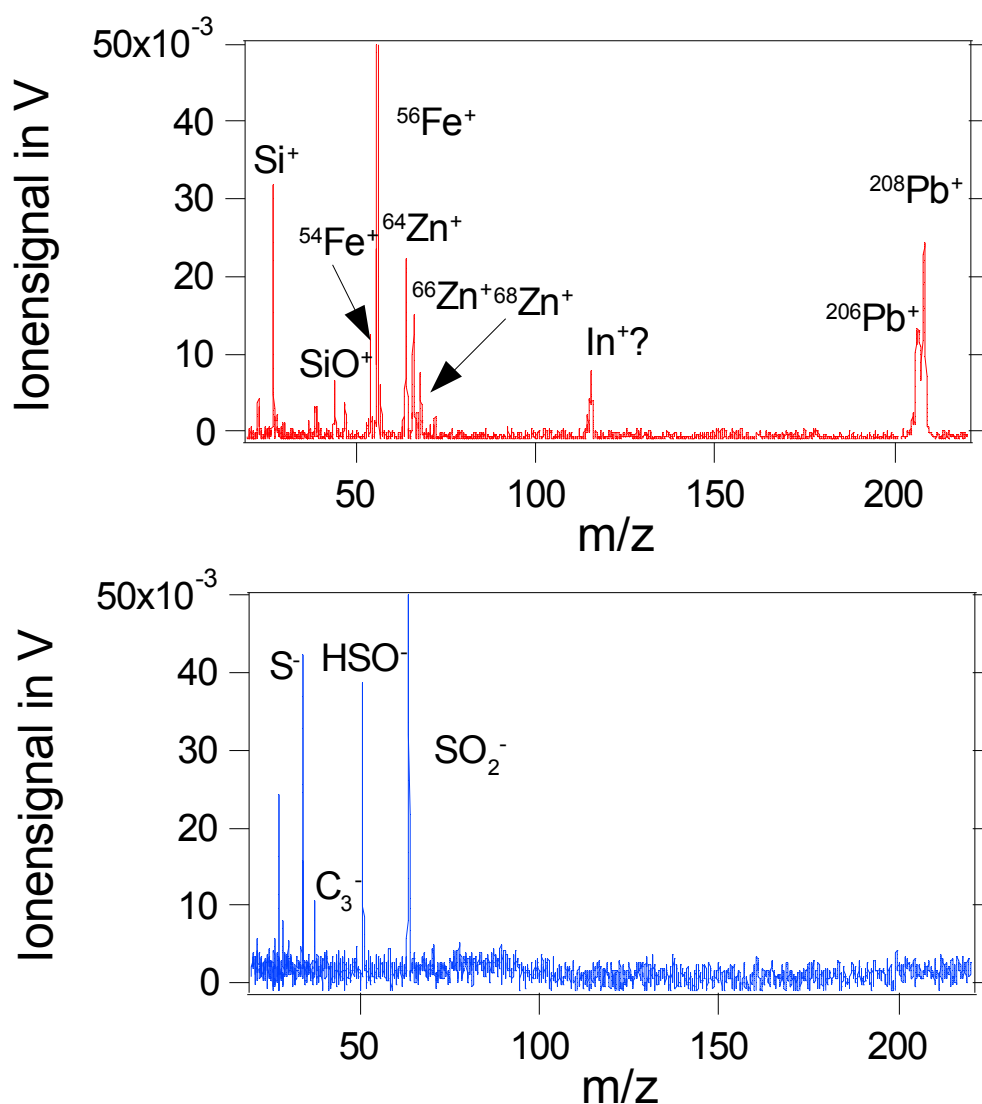


Abbildung 75: Massenspektren eines bleihaltigen Aerosolpartikels ($D = 1,85 \mu\text{m}$)

Die Präsenz der beiden Bleiisotope $^{206}\text{Pb}^+$ ($m/z = 206$) und $^{208}\text{Pb}^+$ ($m/z = 208$) lässt auf die Verbrennung von verbleitem Kraftstoff schließen. Diese These wird dadurch unterstützt, dass im Anionenmassenspektrum die Fragmente S^- ($m/z = 32$), HSO^- ($m/z = 49$) und SO_2^- ($m/z = 64$) gefunden werden und zeigen dadurch die typische Fragmentsignatur von Kraftstoff [Schneider2005].

Das gemeinsame Auffinden von Zink und Indium lässt aber auch für eine weitere Vermutung über die Herkunft dieses Partikels Raum. Indium ist ein sehr seltenes Metall, das in der Erdkruste nur mit einem Massenanteil von $10^{-5} \%$ ²¹ zu finden ist. Unter der Annahme, dass es sich tatsächlich um Indium handelt, ist es sehr unwahrscheinlich, dass es sich hier um ein aufgewirbeltes mineralisches Partikel handelt. Ein natürlicher Ursprung ist daher auszuschliessen. Indium wird aber bei der Herstellung von

²¹ Periodensystem der Elemente, VCH Verlagsgesellschaft, 1995

Gleitlagern genutzt, wie sie in Flugzeugmotoren zum Einsatz kommen [Schröter2001]. Dabei wird Blei mit Indium überzogen. Zink wird ebenfalls als Überzug von Stahl oder Eisen verwendet, das auch in Flugzeugmotoren zu finden sein kann. Bei diesem Partikel könnte es sich deshalb auch um ein Partikel handeln, dass aus Abrieb von Flugzeugmotoren entstanden ist. Kurz nach der Verbrennung des Flugzeugkraftstoffs bildet sich Schwefelsäure, die auf das Partikel kondensiert sein kann.

Als letztes Beispiel ist in Abbildung 76 ein typisches Massenspektrum eines organisch dominierten Sekundäraerosolpartikels zu finden.

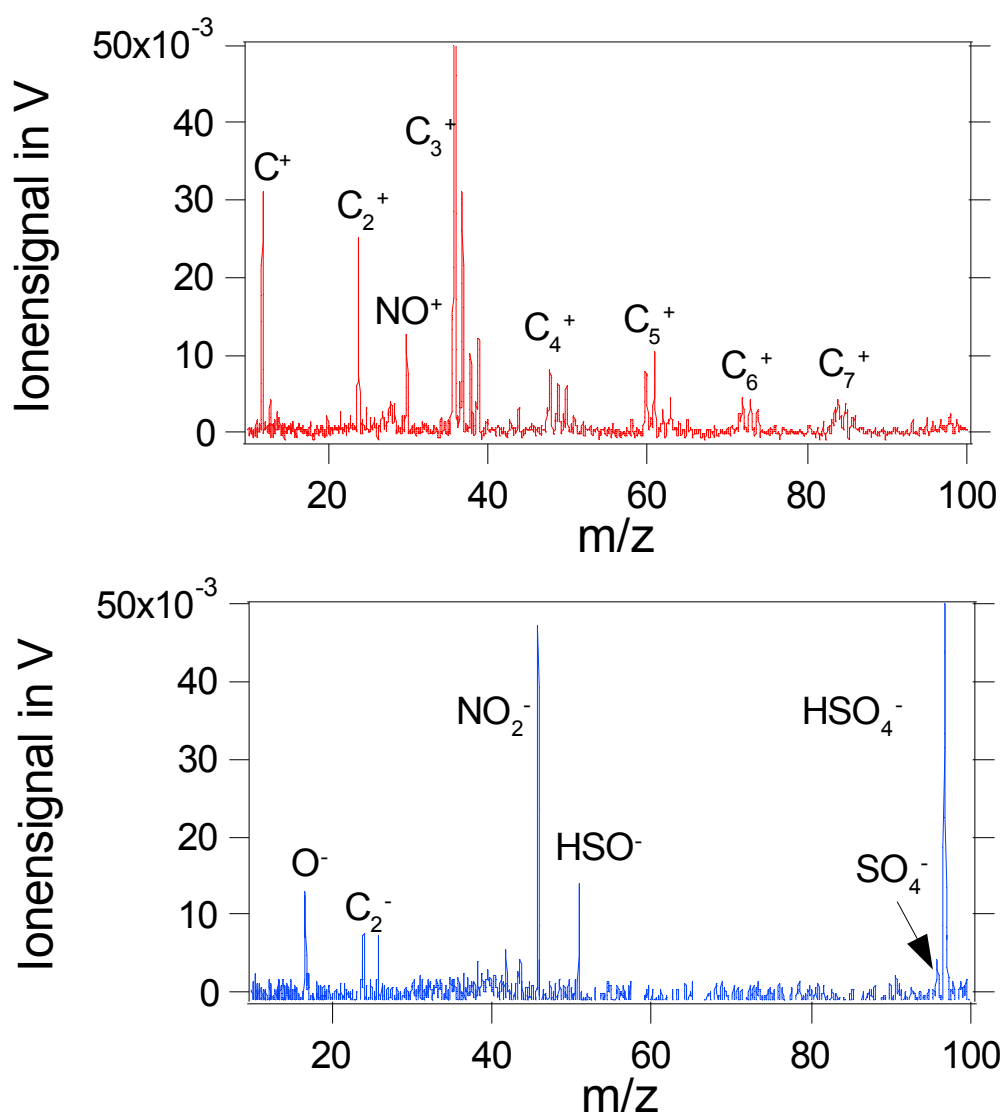


Abbildung 76: Massenspektren eines organischen Aerosolpartikels ($D = 1,1 \mu\text{m}$)

Charakteristisch für organische Partikel sind im Kationenmassenspektrum die Fragmente C_xH_y^+ . Neben Kohlenstoff enthielt das Partikel geringe Mengen an Nitrat, was sich im Kationenmassenspektrum durch das relativ schwache NO^+ -Signal

ausdrückt, im Anionenmassenspektrum verdeutlicht dies das NO_2^- -Signal. Weiterhin enthielt das Partikel Sulfat, was sich durch die Präsenz der Fragmente HSO^- ($m/z = 49$), SO_4^- ($m/z = 96$) und HSO_4^- ($m/z = 97$) identifizieren lässt.

In Abbildung 77 ist das Ergebnis der Messungen des TOF-AMS dargestellt. Dieses kommerzielle Aerosolmassenspektrometer arbeitet mit dem Prinzip der Thermo-desorption und Elektronenstoßionisation und lief während der Messkampagne CLACE-5 parallel mit dem SPLAT. Hier dargestellt sind größenabhängige Massenkonzentrationen der Spezies NO_3 , SO_4 , NH_4 und vom organischen Anteil der Aerosolpartikel.

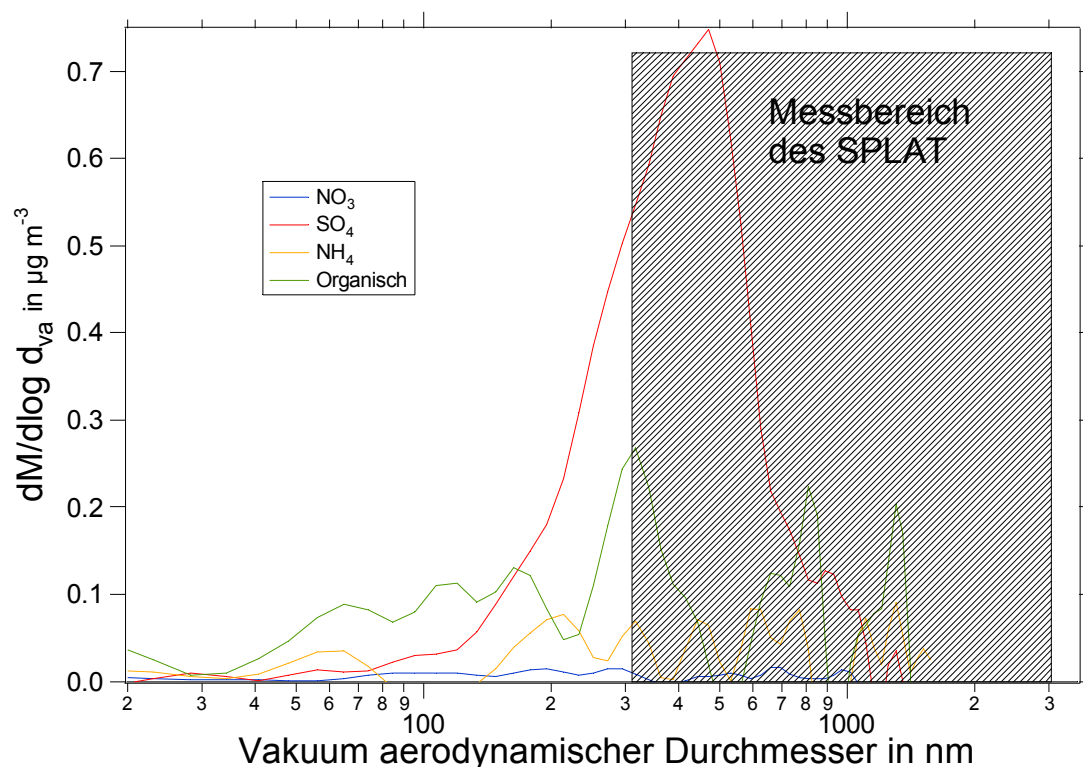


Abbildung 77: Messung der größenabhängigen Massenkonzentration von NO_3 , SO_4 , NH_4 und organischen Partikeln des TOF-AMS während CLACE-5 [Walter2006]

Das TOF-AMS ist in der Lage, Partikel in einem Größenbereich von 20 nm bis ca. 1 μm zu analysieren. Weiterhin ist in die Abbildung der Messbereich des SPLAT dargestellt. Da das TOF-AMS nur den verdampfenden Anteil der Aerosolpartikel messen kann, das SPLAT aber in der Lage ist, auch schwer verdampfende Komponenten wie Metalle und Minerale zu analysieren, ergänzen sich diese beiden Messinstrumente. Sie liefern bei einem parallelen Betrieb zusammen wesentlich mehr Informationen als jedes Gerät alleine.

Tabelle 16 enthält Angaben über die ungefähre Häufigkeit, mit der die vorgestellten Partikeltypen auf dem Jungfraujoch mit dem SPLAT gemessen werden konnten.

Tabelle 16: Verschiedene Partikeltypen mit ihrer ungefähren Häufigkeit

Partikeltyp	ungefähre Häufigkeit
mineralisch	sehr häufig
nitrathaltig	häufig
sulfathaltig	häufig
organisch	selten
bleihaltig	weniger häufig

Die Angaben über die Häufigkeiten der Partikeltypen wurden nicht quantitativ ausgewertet, sondern grob abgeschätzt.

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass das SPLAT trotz schwieriger äußerer Umstände auf der Feldmesskampagne CLACE 5 erfolgreich eingesetzt werden konnte. Das Instrument analysierte während der Messkampagne ca. 2300 einzelne Aerosolpartikel auf ihre chemische Zusammensetzung. Aus den Massenspektren der Partikel konnten Informationen über den Partikeltyp entnommen werden. Die Einzelpartikelanalyse gab Aufschluss über die interne/externe Mischung der Aerosolpartikel. Zusammen mit der Information über die chemische Zusammensetzung konnte die Größe der Partikel bestimmt werden.

Das SPLAT kann bei Feldexperimenten eingesetzt werden und liefert Informationen von Einzelpartikeln. Eine *online*-Analyse von Probenmengen im Bereich von Femtogramm ist mit einer sehr hohen Zeitauflösung mit dem SPLAT möglich, wobei allerdings im Bereich der Detektionseffizienz der Partikel noch Verbesserungsbedarf besteht.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Aerosolmassenspektrometer SPLAT zur Größenbestimmung und chemischen Analyse von Aerosolpartikeln entwickelt, charakterisiert und erstmals im Feld eingesetzt. Dieses Aerosolmassenspektrometer ist in der Lage, einzelne Partikel in einem Größenbereich zwischen $0,3\ \mu\text{m}$ und $3\ \mu\text{m}$ direkt aus der Umgebungsluft in Echtzeit zu analysieren. Die Entwicklung umfasste dabei die vollständige Planung und den Aufbau des Instruments bis hin zur Entwicklung der Instrumentensteuerungs- und Datenaufnahmesoftware und der vollständigen Charakterisierung der Eigenschaften des Instruments durch umfangreiche Labor-experimente.

Eine geeignete Vakuumkammer wurde entwickelt, die ein Kompromiss zwischen Größe und Gewicht einerseits und andererseits der nötigen Flexibilität bei der Justierung von mechanischen Komponenten darstellt. Durch das speziell konstruierte Einlasssystem gelangen Partikel in das Instrument und werden von einer Aerodynamischen Linse zu einem feinen Strahl fokussiert. Die Größenbestimmung der Aerosolpartikel erfolgt durch die Messung der Flugzeit zwischen zwei kontinuierlichen Laserstrahlen. Dazu wird das Streulicht der Partikel in Vorwärtsrichtung gemessen. Die Information über die Partikelgeschwindigkeit wird - neben der Größenbestimmung - dazu benutzt, einen hochenergetischen gepulsten UV-Laser auszulösen. Der Laserpuls verdampft und ionisiert die Partikel in der Ionenquelle eines entstandenen Flugzeitmassenspektrometers. Die entstandenen Ionen werden in den zwei Flugzeitmassenspektrometern nachgewiesen.

Es wurde eine umfangreiche Charakterisierung des Instruments durchgeführt. Bei der Größenkalibration mit Polystyrol-Partikeln wurde der Vordruck der Aerodynamischen Linse variiert. Die Messung der Flugzeit der Aerosolpartikel erlaubt eine sehr genaue Bestimmung der Partikelgröße. Die Ungenauigkeiten in der Größenbestimmung liegen etwa in der Größenordnung der zertifizierten Ungenauigkeiten der Polystyrol-Partikel. Die Breiten des Partikelstrahls in der Detektionsoptik variieren mit der Partikelgröße und dem eingestellten Arbeitsdruck der Aerodynamischen Linse zwischen $200\ \mu\text{m}$ und

1,4 mm. Weiterhin wurde die Detektionseffizienz des SPLAT für verschiedene Partikelgrößen und Drücke bestimmt. Die Treffereffizienz des Excimerlasers von korrekt detektierten Polystyrol-Partikeln mit einem Durchmesser von 0,6 μm liegt bei über 80 %. Es wurden Massenspektren von laborgenerierten Testsubstanzen (Polystyrol, Natriumchlorid, Eisensulfat, Arizona Test Dust, Ammoniumnitrat) aufgenommen, um typische Signaturen dieser Substanzen zu erhalten.

Die Fähigkeit zur Speziesanalyse an einzelnen Aerosolpartikeln mit dem SPLAT wurde anhand des Systems Iodid/Iodat demonstriert. Dabei konnten unterschiedliche Oxidationsstufen des Iod (-I und V) eindeutig unterschieden werden.

Das SPLAT wurde auf der Messkampagne CLACE-5 auf dem Jungfraujoch im Frühjahr 2006 zum ersten Mal erfolgreich im Feld eingesetzt. Die Messungen erfolgten in einer Höhe von ca. 3580 m über N.N. und damit größtenteils in der freien Troposphäre. Das SPLAT analysierte während der vierwöchigen Messphase bei einer Messdauer von etwa 148 Stunden ca. 2300 Partikel in ihrer chemischen Zusammensetzung und erstellte eine Größenverteilung der detektierten Partikel. Es wurden Beispielspektren für verschiedene Partikeltypen angegeben. Die untersuchten Partikel waren hauptsächlich mineralischen Ursprungs, wobei eine quantitative Auswertung der Messdaten noch aussteht.

Fazit

Es wurde ein Messinstrument konzipiert und aufgebaut, das bipolare Massenspektren von einzelnen Aerosolpartikeln erzeugt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Aerosol-massenspektrometer umfangreich charakterisiert und die Leistungsfähigkeit dieses Instrumentes aufgezeigt. Es wurde ebenfalls demonstriert, dass dieses Instrument sowohl im Labor als auch bei Feldexperimenten zur Untersuchung wissenschaftlicher Fragestellungen gewinnbringend eingesetzt werden kann.

Ausblick: Vorschläge zur Optimierung und Weiterentwicklung des SPLAT

Während der Entwicklung und vor allem bei der Charakterisierung des SPLAT ergaben sich Hinweise für instrumentelle Verbesserungen, die die Leistungsfähigkeit des Instruments noch steigern könnten. Hier folgt ein Überblick über die teilweise bereits erwähnten Vorschläge:

- Verbesserung des Einlasssystems:

Die Aerodynamische Linse ist für die Fokussierung von Aerosolpartikeln zwischen $0,3\ \mu\text{m}$ und $3\ \mu\text{m}$ konzipiert und charakterisiert worden. In neuester Zeit sind Laserablationsmassenspektrometer in der Lage, Aerosolpartikel ab einem Durchmesser von $100\ \text{nm}$ zu detektieren [Zelenyuk2005]. Um Partikel dieser Größe noch zu einem engen Partikelstrahl zu fokussieren, müsste eine neue Aerodynamische Linse eingebaut werden. Die im SPLAT implementierte Aerodynamische Linse ist allerdings nicht für Partikel mit einem kleineren Durchmesser als $0,3\ \mu\text{m}$ konzipiert.

- Verbesserung der Detektionsoptik:

Durch Optimierungen der Detektionsoptik ließen sich zwei Instrumentencharakteristika verbessern: die Detektionseffizienz und die kleinste noch nachweisbare Partikelgröße. Im Laufe der Entwicklung des SPLAT wurden die Foki der Detektionslaser von $30\ \mu\text{m}$ auf $180\ \mu\text{m}$ vergrößert. Dadurch wurde eine Verbesserung der Detektionseffizienz erreicht. Eine Vergrößerung der Laserfoki auf $400\ \mu\text{m}$ wird vermutlich die Detektionseffizienz weiter steigern, hierfür ist eine neue optische Faser nötig. Dabei müsste allerdings die Effizienz mit der der Laserstrahl in die optische Faser eingekoppelt wird erhöht werden, um die gleiche Laserleistungsdichte zu erhalten. Das erhöhte Rückstreulicht des Lasers müsste dann effizienter reduziert werden. Eine weitere Vergrößerung der Foki ist momentan nicht sinnvoll, denn der Excimerlaser wird ebenfalls auf ca. $400\ \mu\text{m}$ fokussiert. Diejenigen Aerosolmassenspektrometer, die Partikel ab einem Durchmesser von $100\ \mu\text{m}$ nachweisen können, benutzen elliptische Spiegel um das Streulicht der Partikel zu sammeln. Durch diese elliptischen Spiegel wird das Streulicht aus einem wesentlich größeren Raumwinkelbereich gesammelt, als dies beim momentanen Aufbau der Fall ist. Ein Einbau solcher Spiegel macht die Messung unter Vorwärtsstreuung allerdings unmöglich und erfordert eine Messung des Streulichts unter einem Winkel von 90° . Dies erfordert eine Neukonzipierung des Rezipienten. Verbesserungsbedarf besteht ebenfalls in der Unterdrückung des Hintergrund-Lichtes. Dies würde zu einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis führen und die Detektion kleinerer Partikel ermöglichen.

- Verbesserung der Verdampfung und der Ionisation der Aerosolpartikel:
Als ein weiterer möglicher Entwicklungsschritt wird der Einbau eines CO₂-Lasers zur Verdampfung der Aerosolpartikel vorgeschlagen. Dies ermöglicht eine schonendere Verdampfung der Partikel, eine einfachere Interpretation der Massenspektren und die Möglichkeit der Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung der Aerosolpartikel. Der experimentelle Aufbau und die elektronische Verarbeitung wird dadurch allerdings komplexer, ein vierter Laserfokus muss auf den Partikelstrahl räumlich und zeitlich abgestimmt werden.
- Verbesserung des Massenspektrometers:
Die Massenauflösung der Spektren kann noch weiter verbessert werden. Dazu kann die in Kapitel 2.1.4 bereits erwähnte verzögerte Extraktion eingesetzt werden, bei der die Extraktionsspannung in der Ionenquelle kurzzeitig nach dem Laserpuls angelegt wird. Weiterhin können die zeitlichen Variationen in den Massenspektren möglicherweise minimiert werden, indem die Oszilloskopkarte anders getriggert wird. Dazu ist der Einbau einer Photodiode erforderlich, die direkt zum Schuss des Excimerlasers einen Impuls an die Oszilloskopkarte schickt. Dadurch kann das interne Jitter des Excimerlasers wahrscheinlich ausgeglichen werden.
- Verbesserung und Weiterentwicklung der Datenauswertung:
Die Zuordnung von Flugzeit der Ionen zum Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z kann weiter verbessert werden. Momentan wird nicht jedes einzelne Massenspektrum einzeln kalibriert, sondern eine einzige Kalibration auf alle Spektren angewendet. Dadurch ergeben sich leichte Unterschiede in der Massenzuordnung, vorallem aufgrund des Laserjitters und den durch die Breite des Excimerlaserfokus bedingten unterschiedlichen Ionisationsort der Partikel. Um diese Probleme zu vermeiden, könnte die von [Haas1996] vorgeschlagene Routine in die Auswertesoftware implementiert werden. Dabei wird jedes Spektrum automatisch neu kalibriert und vorhandene Signale werden definierten Masse-zu-Ladungsverhältnissen zugeordnet. Die Autoren beobachteten eine Verbesserung der Abweichung in der Massenbestimmung von $\Delta m/z \approx 0,4$ auf $\Delta m/z \approx 0,05$.

Eines der Hauptprobleme der Laserablationsmassenspektrometrie ist weiterhin die Interpretation und die Vergleichbarkeit der Daten, die unterschiedliche Instrumente produzieren. Für eine Interpretation der Daten werden die Massenspektren der Partikel mit Hilfe von verschiedenen Algorithmen in Klassen eingeteilt. Häufig benutzte Algorithmen sind der "fuzzy c-means"- und der "k-means"-Algorithmus [Hinz2006], [Zelenyuk2006]. Eine Analyse der Massenspektren des SPLAT mittels dieser Algorithmen befindet sich im Aufbau.

Ausblick

Das SPLAT hat in seinem jetzigen Entwicklungsstadium die Grenze seiner Leistungsfähigkeit noch nicht erreicht. Es eignet sich allerdings hervorragend für Labormessungen und für Feldmessungen, bei denen "normale" Partikelkonzentrationen zu erwarten sind. Eine Umsetzung der o.g. Verbesserungsvorschläge wird die Einsatzfähigkeit noch weiter erhöhen. Eine höhere Robustheit des Instruments ermöglicht auch den Einsatz des SPLAT in einem mobilen Forschungslabor. Dadurch wird die Untersuchung von Quellen für Partikelemissionen möglich, z.B. die Emissionen von Kraftwerken oder die Iodspeziation an Küstengebieten.

7 Anhang

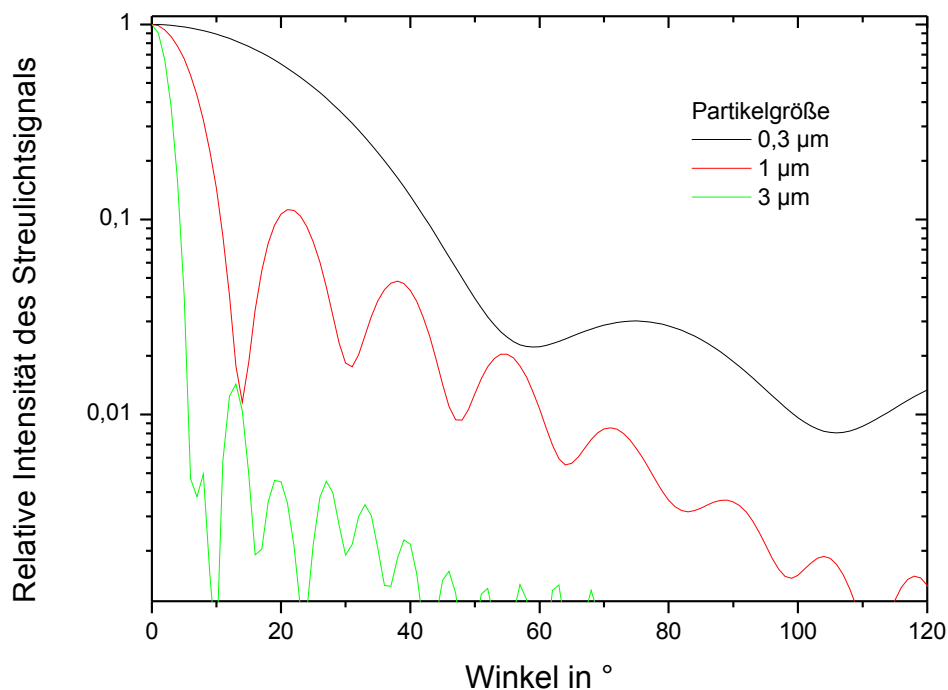


Abbildung 78: Rechnungen der Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität von Polystyrol-Partikeln, berechnet nach [Vetter2004]

Abbildung 78 zeigt Rechnungen zur Abhängigkeit der Streulichtintensität von Polystyrol-Partikeln von ihrem Streuwinkel. Für die Rechnungen wurde die Software „BH-Mie-Rechner“ [Vetter2004] benutzt. Es wurden Streulichtintensitäten für drei verschiedene Partikelgrößen (0,3 μm , 1 μm , 3 μm) berechnet. In dem Programm kann der Brechungsindex der Partikel, die Laserwellenlänge und der Abstand des Detektors

zum Streuzentrum angegeben werden. Für die Rechnungen wurde die Parameter (532 nm Wellenlänge und 24 mm Abstand zum Detektor) benutzt, die für das SPLAT zutreffen.

Abbildung 79 zeigt die dreidimensionale Zeichnung des neu entwickelten Rezipienten des SPLAT.

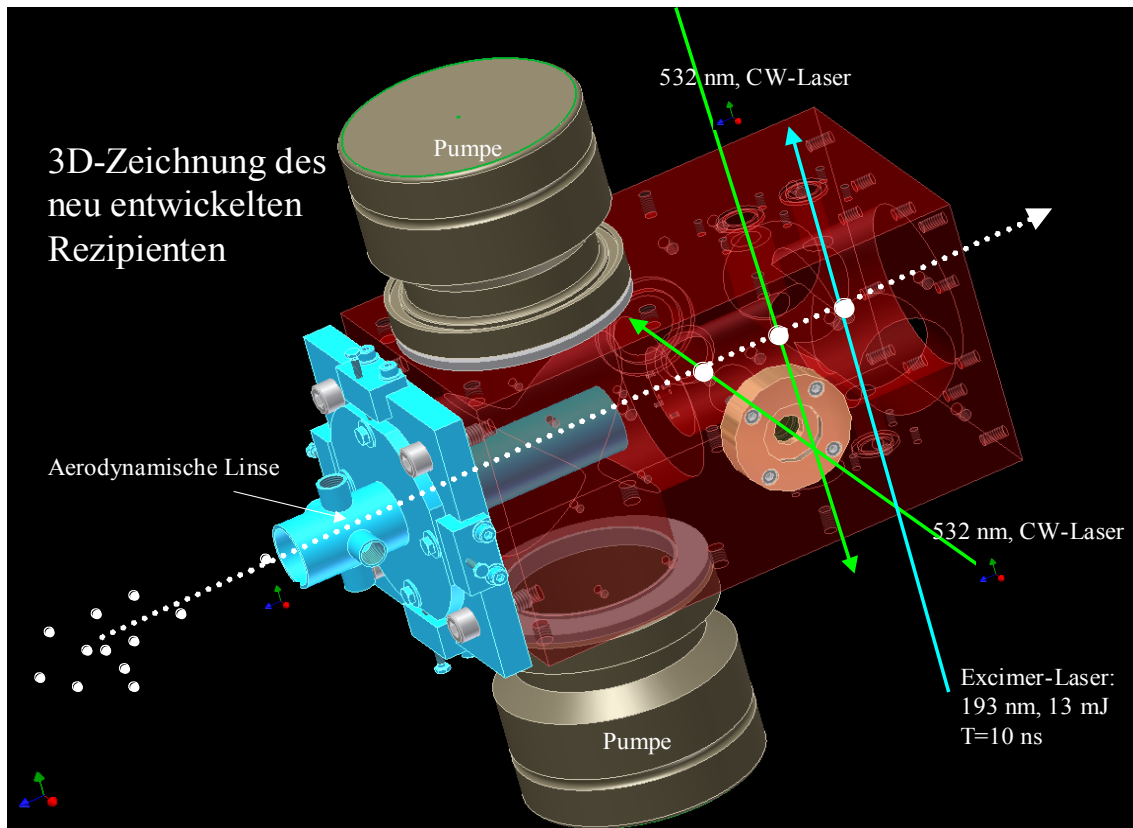


Abbildung 79: Dreidimensionale Zeichnung der Hauptvakuumkammer des SPLAT, die beiden Flugzeitmassenspektrometer sind nicht eingezeichnet

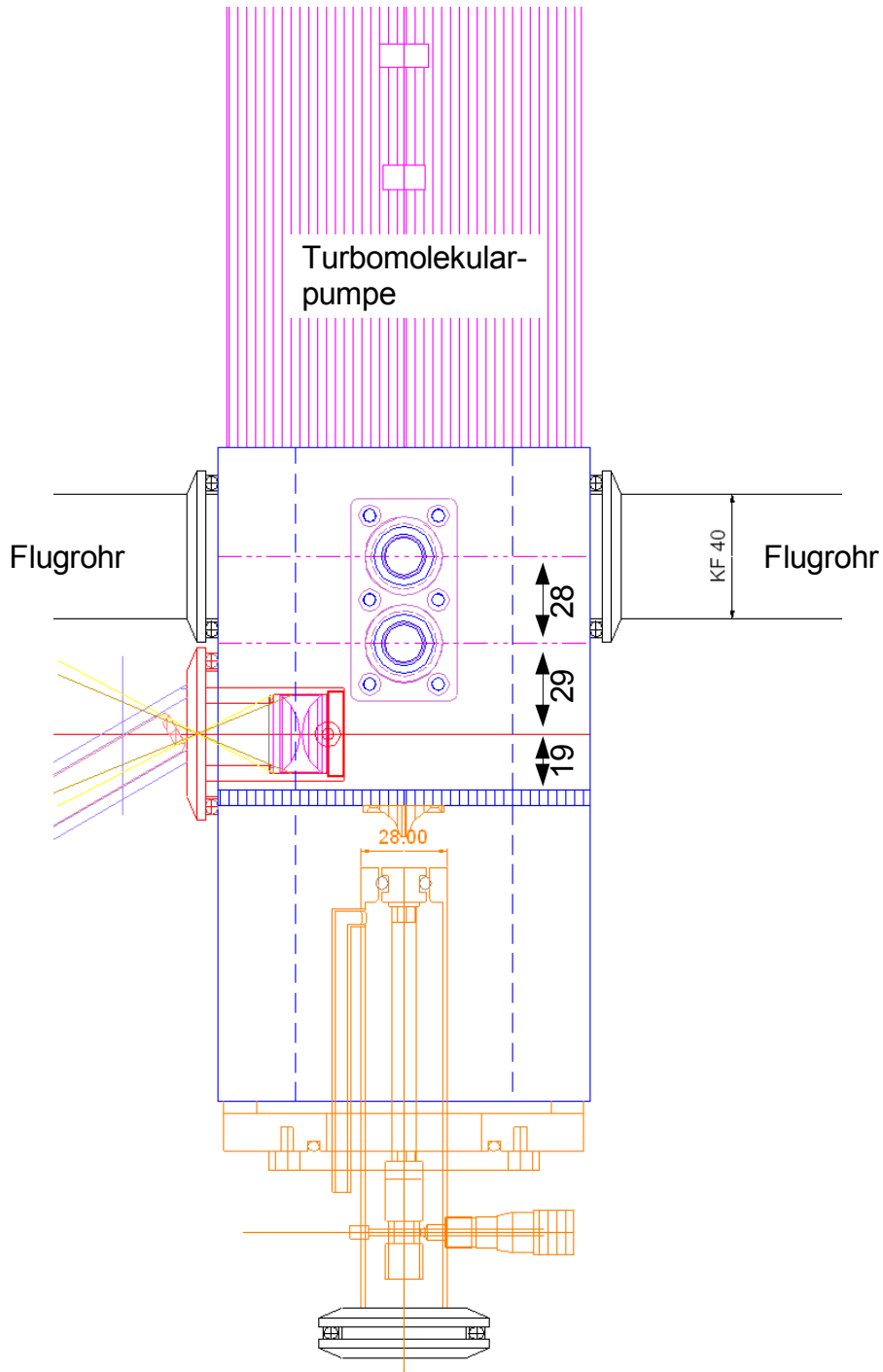


Abbildung 80: Draufsicht auf die Hauptvakuumkammer des SPLAT, mit den wichtigsten Abmessungen

In Abbildung 80 ist eine Aufsicht des Rezipienten zu erkennen, mit den wichtigsten Abmessungen. Die Halterung der Aerodynamischen Linse ist in orange dargestellt, eine der beiden Linsensysteme der Detektionsoptik in rot.

Literaturverzeichnis

Allen, M.D., Raabe, O.G.

Slip correction measurements of spherical solid aerosol particles in an improved Millikan apparatus, Aerosol Science and Technology, 4, 269-286, 1985

Bläsner, M.

Entwicklung eines bipolaren flugzeuggetragenen Aerosolmassenspektrometers, Universität Bonn, 2002

Bohren, C.F., Huffman, D.R.

Absorption and Scattering of Light by Small Particles, John Wiley and Sons, New York, 1983

Budz, P.

Bildung und Untersuchung stratosphärisch relevanter fester Phasen in der AIDA Aerosolkammer, Dissertation Universität Heidelberg, 2002

Carson, P., Neubauer, K., Johnston, M., Wexler, A.

On-line chemical analysis of aerosols by rapid single-particle mass spectrometry, Journal of Aerosol Science, 4, 535-545, 1995

Cefalu, W.T., Hu, F.

Role of Chromium in Human Health and Diabetes, Diabetes Care, 27, 2741-2751,

Cziczo, D., Thomson, D., Thompson, T., DeMott, P., Murphy, D.

Particle Analysis by laser mass spectrometry (PALMS) studies of ice nuclei and other low number density particles, Journal of Mass Spectrometry, 258, 21-29, 2006

Cziczo, D.J., DeMott, P.J., Brock, C., Hudson, P.K., Jesse, B., Kreidenweiss, S.M., Prenni, A.J., Schreiner, J., Thomson, D.S., Murphy, D.M

A Method for single particle mass spectrometry of ice nuclei, Aerosol Science and Technology, 37, 460-470, 2003

Dalby R., Spallek M., Voshaar T.

A review of the development of Respimat Soft Mist Inhaler, International Journal of Pharmacy, 283, 1-9, 2004

Dale, J. Mong, M., Whitten, W., Ramsey, M.

Chemical Characterization of Single Particles by Laser Ablation/Desorption in a Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer, Analytical Chemistry, 66, 3431-3435, 1994

Davis, W.

Method and apparatus for analysis of impurities in air and other gases, U.S. Patent 3770954, 1973

Drawin, H.W.

Zur spektroskopischen Temperatur- und Dichtemessung von Plasmen bei Abwesenheit thermodynamischen Gleichgewichts, Zeitschrift für Physik, 172, 429-452, 1963

Drewnick, F., Hings, S., DeCarlo, P., Jayne, J., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J., Demerjian, K., Borrmann, S., Worsnop, D.

A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS)—Instrument Description and First Field Deployment, Aerosol Science and Technology, 7, 637-658, 2005

Dusek, U., Frank, G.P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S. Jung, D., Borrmann, S., Andreae, M.O.

Size Matters More Than Chemistry for Cloud-Nucleating Ability of Aerosol Particles, Science, 312, 1375-1378, 2006

Erdmann, N., Dell'Acqua, A., Cavalli, P., Grüning, C., Omenetto, N., Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R.

Instrument Characterization and First Application of the Single Particle Analysis and Sizing System (SPASS) for Atmospheric Particles, Aerosol Science and Technology, 39, 377-393, 2005

Ettner, M., Mitra, S., Borrmann, S.

Heterogeneous freezing of single sulfuric acid solution droplets: laboratory experiments utilizing an acoustic levitator, Atmospheric Chemistry and Physics, 4, 1925-1932, 2004

Gibbs, H., Lees, P.S.J., Pinsky, P., Rooney, B.

Lung Cancer Among Workers in Chromium Chemical Production, American journal of industrial medicine, 38, 115-126, 2000

Haas, G., Kalcher, K.

Fast Recording Software with Automatic Mass Calibration for the Laser-Microprobe-Mass-Analyzer LAMMA-500, Computers and Chemistry, 20, 347-352, 1996

Henseler, S.

Charakterisierung des Einlasssystems des Aerodyne Aerosolmassenspektrometers AMS, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2003

Hinds, K.P., Trimborn, A., Weingartner, E., Henning, S., Baltensperger, U., Spengler, B.

Aerosol single particle composition at the Jungfraujoch, Journal of Aerosol Science, 36, 123-145, 2005

Hinds, W.C.

Aerosol Technology, Wiley-VCH, 978-0-471-19410-1, 1999

Hings, S., Walter, S., Schneider, J., Borrmann, S., Drewnick, F.

Laboratory and In-Field Characterization of the Time-of-flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS), International Aerosol Conference, 2006

Hinz, K., Erdmann, N., Grüning, C., Spengler, B.

Comparative parallel characterization of particle populations with two mass spectrometric systems LAMPAS 2 and SPASS, International Journal of Mass Spectrometry, 258, 151-166, 2006

Hinz, K., Kaufmann, R., Spengler, B.

Simultaneous Detection of Positive and Negative Ions From Single Airborne Particles by Real-time Laser Mass Spectrometry, Aerosol Science and Technology, 24, 233-242, 1996

Hinz, K.P., Greweling, M., Drews, F., Spengler, B.

Data Processing in On-Line Laser Mass Spectrometry of Inorganic, Organic or Biological Airborne Particles, Journal of the American Society of Mass Spectrometry, 10, 648-660, 1999

Huffman, A., Jayne, J., Drewnick, F., Aiken, A., Onasch, T., Worsnop, D., Jimenez, J.

Design, Modeling, Optimization, and Experimental Tests of a Particle Beam Width Probe for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, Aerosol Science and Technology, 39, 1143-1163, 2005

Jayne, J.T., Leard, D.C., Zhang, X.F., Davidovits, P., Smith, K.A., Kolb, C.E., Worsnop, D.R.

Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles, Aerosol Science and Technology, 33, 49-70, 2000

Jimenez, J. *Aerosol Mass Spectrometry Part 2: Thermal Desorption Techniques*, American Association for Aerosol Research, Tutorial,

http://cires.colorado.edu/jimenez/Papers/AAAR_04_TD_AMS_Tutorial.pdf, 2004

Kane, D., Johnston, M.

Size and Composition Biases on the Detection of Individual Ultrafine Particles by Aerosol Mass Spectrometry, Environmental Science and Technology, 34, 4887-4893, 2000

Kreyling, W.G., Semmler-Behnke, M., Möller, W.

Ultrafine Particle–Lung Interactions: Does Size Matter?, Journal of Aerosol Medicine, 19, 1, 74-83, 2006

Kuerten, A. *Entwicklung, Aufbau und Charakterisierung eines neuartigen Ionenfallen-Massenspektrometers für Aerosolpartikel (AIMS)*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2007

Lake, D., Tolocka, M., Johnston, M., Wexler, A.

Mass Spectrometry of Individual Particles between 50 and 750 nm in Diameter at the Baltimore Supersite, Environmental Science and Technology, 37, , 3268-3274, 2003

Lassiter, W., Moen, A.

In situ mass analysis of particles by surface-ionization mass spectrometry, NASA Tech Memo, NASA TM X-3122, 1974

Lee, S.H., Murphy, D.M., Thomson, D.S., Middlebrook, A.M.

Chemical components of single particles measured with Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry (PALMS) during the Atlanta SuperSite Project: Focus on organic/sulfate, lead, soot, and mineral particles, Journal of Geophysical Research, 10.1029/2000JD000011, 107, 2002

Liu, P., Ziemann, J., Kittelson, D. B., and McMurry, P. H.

Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: I. Theor, 314 - 324, 1995

Marijnissen, J., Scarlett, B., Verheijen, P.

Proposed on-line aerosol analysis combining size determination, laser-induced fragmentation and time-of-flight mass spectroscopy, Journal of Aerosol Science, 19, 1307-1310, 1988

McKeown, P., Johnston, M., Murphy, D.

On-line single particle analysis by laser desorption mass spectrometry, Analytical Chemistry, 63, 2069-2073, 1991

Mertes, S., Verheggen, B., Walter, S., Ebert, M., Connolly, P., Schneider, J., Bower, K., Inerle-Hof, K., Cozic, J., Baltensperger, U., Weingartner, E.

Counterflow virtual impactor based collection of small ice particles in mixed-phase clouds for the physico-chemical characterization of tropospheric ice nuclei: sampler description and first case study, Aerosol Science and Technology, submitted, 2006

Morrical, B., Fergenson, D., Prather, K.

Coupling Two-Step Laser Desorption/Ionization with Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry for the Analysis of Individual Organic Particles, American Society for Mass Spectrometry, 9, 1068-1073, 1998

Murphy, D.

Persönliche Mitteilungen, 2006

Murphy, D. *The design of single particle mass spectrometers*, Mass Spectrometry Reviews, DOI 10.1002/mas.20113, 2006

Murphy, D., Thomson, D. *Halogen ions and NO⁺ in the mass spectra of aerosols in the upper troposphere and lower stratosphere*, Geophysical Research Letters, 27, 3217-3220, 2000

Murphy, D.M., Thomson, D.S.

Laser ionization mass spectroscopy of single aerosol particles, Aerosol Science and Technology, 22, 237-249, 1995

Myers, R., Fite, W.

Electrical detection of airborne particulates using surface ionization techniques, Environmental Science and Technology, 9, 334-336, 1975

Nash, D., Baer, T., Johnston, M.

Aerosol Mass Spectrometry: An introductory review, International Journal of Mass Spectrometry, 258, 2-12, 2006

Neubauer, K., Johnston, M.V., Wexler, A.S.

Chromium speciation in aerosols by rapid single-particle mass spectrometry, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 151, 77-87, 1995

Neubauer, K., Sum. S., Johnston, A.

Sulfur speciation in individual aerosol particles, Journal of Geophysical Research, 101, 18701-18707, 1996

Nillius, B.

Modellrechnungen mit Fluent, persönliche Mitteilungen, 2006

Noble, C., Prather, K.

Real-Time Single Particle Mass Spectrometry: A Historical Review of a Quarter Century of the Chemical Analysis of Aerosols, Mass Spectrometry Reviews, 19, 248-274, 2000

O'Dowd, C., Jimenez, J., Bahreini, R., Flagan, R., Seinfeld, J., Hämeri, K., Pirjola, L., Kulmala, M., Jennings, G., Hoffmann, T.

Marine Aerosol Formation from Biogenic Emissions, Nature, 417, 632, 2002

O'Dowd C.D., Jimenez, J., Bahreini, R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Hämeri, K., Pirjola, L., Kulmala, M., Jennings, S.G., Hoffmann, T

Marine aerosols and iodine emissions, Nature, 433, E13-E14, 2005

Pechtl, S., Schmitz, G., von Glasow, R.

Modeling Iodide - Iodate Speciation in Atmospheric Aerosol, Atmospheric Chemistry and Physics Discussion, 6, 10959-10989, 2006

Prather, K., Nordmeyer, T., Salt, K.

Real-Time Characterization of Individual Aerosol Particles Using Time-of-Flight Mass Spectrometry, Analytical Chemistry, 66, 1403-1407, 1994

Rohner, U., Whitby, J., Wurz, P. *Highly miniaturized laser ablation time-of-flight mass spectrometer for a planetary rover*, Review of Scientific Instruments, 75, 1314-1322, 2004

Schneider, J., Hock, N., Weimar, S., Borrmann, S.,

Nucleation Particles in Diesel Exhaust: Composition Inferred from In Situ Mass Spectrometric Analysis, Environmental Science and Technology, 39, 6153-6161, 2005

Schneider, J., Borrmann, S., Wollny, A., Bläsner, M., Mihalopoulos, N.,

Oikonomou, K., Sciare, J., Teller, A., Levin, Z., Worsnop, D.

Online mass spectrometric aerosol measurements during the MINOS campaign (Crete, August 2001), Atmospheric Chemistry and Physics, 4, 65-80, 2003

Schoolcraft, T., Constable, G., Zhigilei, L., Garrison, B.

Molecular Dynamics Simulation of the Laser Disintegration of Aerosol Particles, Analytical Chemistry, 72, 5143-5150, 2000

Schreiner, J., Schild, U., Voigt, C., Mauersberger, K.

Focusing of Aerosols into a Particle Beam at Pressures from 10 to 150 Torr, Aerosol Science and Technology, 31, 373-382, 1999

Schreiner, J., Voigt, C., Zink, P., Kohlmann, A., Knopf, D., Weisser, C., Budy, P., Mauersberger, K.

A mass spectrometer system for analysis of polar stratospheric aerosols, Review of Scientific Instruments, DOI: 10.1063/1.1430732, 73, 2002

Schreiner, J., Voigt, C., Mauersberger, K.

Aerodynamic Lens System for Producing Particle Beams at Stratospheric Pressures, Aerosol Science and Technology, 50-56, 1998

Schröter, W., Lautenschläger, K., Teschner, J., Bibrack, H

Taschenbuch der Chemie, ISBN 3-8171-1654-3, 2001

Sinha, M.

Laser-induced Volatilization and Ionization of Microparticles, Review of Scientific Instruments, 55, 886-891, 1984

Stoffels, J.

A direct-inlet mass spectrometer for real-time analysis of airborne particles, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 40, 217-222, 1981

Stoffels, J., Lagergren, C.

On the real-time measurement of particles in air by direct-inlet surface-ionization mass spectrometry, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 40, 243-254, 1981

Stowers, M., vanWuijckhuijse, A., Marijnissen, J., Kientz, C., Ciach, T.

Fluorescence preselection of bioaerosol for single-particle mass spectrometry, Optical Society of America, 45, 2006

Su, Y.X., Sipin, M.F., Furutani, H., Prather, K.A.

Development and Characterization of an Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer with Increased Detection Efficiency, Analytical Chemistry, 76(3), 712-719, 2004

Suess, T., Prather, K.

Mass Spectrometry of Aerosols, Chemical Reviews, 99, 3007-3035, 1999

Sullivan, R., Prather, K.

Recent Advances in our Understanding of Atmospheric Chemistry and Climate Made Possible by On-Line Aerosol Analysis Instrumentation, Analytical Chemistry, 77, 3861-3886, 2005

Thomson, D., Murphy, D.

Laser-induced ion formation thresholds of aerosol particles in a vacuum, Applied Optics, 32, 6818-6826, 1993

Thomson, D., Schein, M., Murphy, D.

Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry WB-57F Instrument Overview, Aerosol Science and Technology, 33, 153-169, 2000

Thomson, D.S., Schein, M.E., Murphy, D.M.

Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry WB-57F Instrument Overview, Aerosol Science and Technology, 33, 153-169, 2000

Tobias, H., Schafer, M., Pitesky, M., Fergenson, D., Horne, J., Frank, M., Gard, E.
Bioaerosol Mass Spectrometry for Rapid Detection of Individual Airborne Mycobacterium tuberculosis H37Ra Particles, Applied and Environmental Microbiology, 71, 6086-6095, 2005

Trimborn, A., Hinz, K.P., Spengler, B.

Online Analysis of Atmospheric Particles with a Transportable Laser Mass Spectrometer, Aerosol Science and Technology, 191-201, 2000

vanWuijckhuijse, A., Stowers, M., Kleefsman, W., van Baar, B., Kientz, C., Marijnissen, J.

Matrix-assisted laser desorption/ionisation aerosol time-of-flight mass spectrometry for the analysis of bioaerosols: development of a fast detector for airborne biological pathogens, Aerosol Science, 36, 677-687, 2005

Vetter, T.

Berechnung der Mie-Streufunktion zur Kalibrierung optischer Partikelzähler, Universität Mainz, 2004

Walter, S.

persönliche Mitteilungen, 2007

Wang, X., McMurry, P.

An experimental study of nanoparticle focusing with aerodynamic lenses, International Journal of Mass Spectrometry, 258, 30-36, 2006

Wang, X., McMurry, P.H. *A Design Tool for Aerodynamic Lens System*, Aerosol Science and Technology, 40, 320-334, 2006

Weiss, M., Verheijen, P., Marijnissen, J., Scarlett, B.

On the performance of an on-line time-of-flight mass spectrometer for aerosols, Journal of Aerosol Science, 28, 159-171, 1997

Wieser, P., Greiner, W., Hildenbrandt, T., Kapr, T., Schreiber, H.

Lasermikrosondenmassenspektrometrie atmosphärischer Aerosolpartikel, Forschungsbericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe, KfK-PEF 87, 1991

Wieser, P., Wurster, R., Haas, R.

Application of LAMMA in Aerosol Research, Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 308, 260-269, 1981

Wiley, W., McLaren, I

Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, Review of Scientific Instruments, 26, 1150-1157, 1955

Willeke, K., Baron, P.

Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications, John Wiley & Sons, 2005

Wollny, A.G.

Entwicklung eines bipolaren Flugzeitmassenspektrometers zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von individuellen Aerosolpartikeln, Dissertation Universität Bonn, 2003

Yang, M., Dale, J., Whitten, W., Ramsey, M.

Laser Desorption Tandem Mass Spectrometry of Individual Microparticles in an Ion Trap Mass Spectrometer, Analytical Chemistry, 67, 4330-4333, 1995

Zelenyuk, A., Cabalo, J., Baer, T., Miller, R.

Mass Spectrometry of Liquid Aniline Aerosol Particles by IR/UV Laser Irradiation, Analytical Chemistry, 71, 1802-1808, 1999

Zelenyuk, A., Imre, D.

Single Particle Laser Ablation Time-of-Flight Mass Spectrometer: An Introduction to SPLAT, Aerosol Science and Technology, 39, 554-568, 2005

Zelenyuk, A., Imre, D., Cai, Z., Mueller, K., Han, Y., Imrich, P.

SpectraMiner, an interactive data mining and visualization software for single particle mass spectroscopy: A laboratory test case, International Journal of Mass Spectrometry, 258, 58-73, 2006

Zhang, X., Smith, K., Worsnop, D., Jimenez, J., Jayne, J., Kolb, C.

A Numerical Characterization of Particle Beam Collimation by an Aerodynamic Lens-Nozzle System: Part I. An Individual Lens or Nozzle, Aerosol Science and Technology, 36, 617-631, 2002

Danksagung

Diese Arbeit entstand am Institut für Physik der Atmosphäre der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz und am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz in der Abteilung Partikelchemie.

Hiermit möchte ich mich für die Mithilfe und die Unterstützung der vielen Menschen bedanken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. S. BXXXXXXX bedanken, der es mir ermöglichte, diese sehr interessante Arbeit durchführen zu dürfen. Seine Förderung und das von ihm entgegengebrachte Vertrauen in diese Arbeit waren eine große Hilfe.

Meinen herzlichen Dank an F. DXXXXXXX für die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen, seine Unterstützung und besonders für die Betreuung dieser Arbeit. Seine stete Bereitschaft zur fachlichen Diskussion war eine immense Hilfe.

Besonders danke ich M. KXXXXXXX für seine tatkräftige Unterstützung, seine neuen Ideen und für viele fruchtbare Diskussionen.

T. BXXXXXXX danke ich für Konstruktionen der mechanischen Komponenten des SPLAT und für die vielfältige unterstützende Hilfe, die er mir trotz der Verwendung eines Engländers gewährte.

Der Mechanik-Werkstatt und der Elektronik-Werkstatt des MPI möchte ich für ihre zuverlässige, präzise und prompte Arbeit danken. Besonderen Dank gilt hierbei F. HXXXXXXX und M. FXXXX für die Entwicklung der elektronischen Komponenten des SPLAT. Herrn SXXXXXXX danke ich für die Herstellung der mechanischen Bauteile des SPLAT.

Vielen Dank an meine Zimmerkollegen S. HXXXX, S. WXXXX, A. KXXXX und S. ZXXX für die stets nette Arbeitsatmosphäre, fürs Zuhören und die vielen wichtigen Tips.

D. MXXXX danke ich für die Einblicke, die er mir in seine Arbeit erlaubte, sowie für seine freundschaftliche Aufnahme in seiner Gruppe.

Für die finanzielle Unterstützung und für die spannenden Vorlesungen, Vorträge und Diskussionen möchte ich mich bei dem Graduiertenkolleg „Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklungen und Anwendungen“ der DFG bedanken.

Bei der Max-Planck-Gesellschaft bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung und für die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Bei den Sekretärinnen Frau GXXXXXXXXX, Frau HXXXX, Frau PXXXX, Frau BXXXX und Frau SXXXX möchte ich mich für ihre Unterstützung und gute Zusammenarbeit bedanken.

Ich danke meiner Frau SXXXX für ihre moralische Unterstützung.