

# **Chemische Zusammensetzung der Aerosole**

Design und Datenauswertung eines Einzelpartikel-  
Laserablationsmassenspektrometers

Dissertation  
zur Erlangung des Grades

“Doktor der Naturwissenschaften”

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

**Thomas Klimach**

geb. in Simmern

Mainz, 2012

Mündliche Prüfung am 19.11.2012

Für meine Familie.

## Zusammenfassung

Atmosphärische Aerosolpartikel wirken in vielerlei Hinsicht auf die Menschen und die Umwelt ein. Eine genaue Charakterisierung der Partikel hilft deren Wirken zu verstehen und dessen Folgen einzuschätzen. Partikel können hinsichtlich ihrer Größe, ihrer Form und ihrer chemischen Zusammensetzung charakterisiert werden. Mit der Laserablati-onsmassenspektrometrie ist es möglich die Größe und die chemische Zusammensetzung einzelner Aerosolpartikel zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das SPLAT (Single Particle Laser Ablation Time-of-flight mass spectrometer) zur besseren Analyse insbesondere von atmosphärischen Aerosolpartikeln weiterentwickelt. Der Aerosoleinlass wurde dahingehend optimiert, einen möglichst weiten Partikelgrößenbereich (80 nm - 3 µm) in das SPLAT zu transferieren und zu einem feinen Strahl zu bündeln. Eine neue Beschreibung für die Beziehung der Partikelgröße zu ihrer Geschwindigkeit im Vakuum wurde gefunden. Die Justage des Einlasses wurde mithilfe von Schrittmotoren automa-tisiert. Die optische Detektion der Partikel wurde so verbessert, dass Partikel mit einer Größe < 100 nm erfasst werden können. Aufbauend auf der optischen Detektion und der automatischen Verkippung des Einlasses wurde eine neue Methode zur Charakterisie-rung des Partikelstrahls entwickelt. Die Steuerelektronik des SPLAT wurde verbessert, so dass die maximale Analysefrequenz nur durch den Ablationslaser begrenzt wird, der höchsten mit etwa 10 Hz ablatieren kann. Durch eine Optimierung des Vakuumsystems wurde der Ionenverlust im Massenspektrometer um den Faktor 4 verringert.

Neben den hardwareseitigen Weiterentwicklungen des SPLAT bestand ein Großteil dieser Arbeit in der Konzipierung und Implementierung einer Softwarelösung zur Analyse der mit dem SPLAT gewonnenen Rohdaten. CRISP (Concise Retrieval of Information from Single Particles) ist ein auf IGOR PRO (Wavemetrics, USA) aufbauendes Soft-warepaket, das die effiziente Auswertung der Einzelpartikel Rohdaten erlaubt. CRISP enthält einen neu entwickelten Algorithmus zur automatischen Massenkali-bration jedes einzelnen Massenspektrums, inklusive der Unterdrückung von Rauschen und von Pro-blemen mit Signalen die ein intensives Tailing aufweisen. CRISP stellt Methoden zur automatischen Klassifizierung der Partikel zur Verfügung. Implementiert sind k-means, fuzzy-c-means und eine Form der hierarchischen Einteilung auf Basis eines minimal auf-spannenden Baumes. CRISP bietet die Möglichkeit die Daten vorzubehandeln, damit die automatische Einteilung der Partikel schneller abläuft und die Ergebnisse eine höhere Qualität aufweisen. Daneben kann CRISP auf einfache Art und Weise Partikel anhand vorgegebener Kriterien sortieren. Die CRISP zugrundeliegende Daten- und Infrastruktur wurde in Hinblick auf Wartung und Erweiterbarkeit erstellt.

Im Rahmen der Arbeit wurde das SPLAT in mehreren Kampagnen erfolgreich einge-setzt und die Fähigkeiten von CRISP konnten anhand der gewonnen Datensätze gezeigt werden.

Das SPLAT ist nun in der Lage effizient im Feldeinsatz zur Charakterisierung des at-mosphärischen Aerosols betrieben zu werden, während CRISP eine schnelle und gezielte Auswertung der Daten ermöglicht.

Atmospheric aerosol particles influence human beings as well as the earth's climate system. To understand these effects and to estimate their impact a detailed characterization of these particles is necessary. Of interest are size, form and chemical composition of the particles. Here laser ablation mass spectrometry as a sophisticated method to obtain those properties is highly attractive.

The first part of this work describes how the ability of the SPLAT (Single Particle Laser Ablation Time-of-flight mass spectrometer) to analyse atmospheric aerosol particles has been enhanced. A new aerosol inlet is one key factor in those enhancements. It is capable of transmitting and focusing a wider particle size range (80 nm - 3  $\mu$ m) to a fine beam. A new formula will be derived to calculate the particle size on base of their velocity. An automatic adjustment of the aerosol inlet has been implemented through the use of a stepper motor. A new method to measure the particle beam width has been developed based on this motorized inlet. The optical detection has been improved to detect particles smaller than 100 nm. The control electronics have been modified to allow for higher ablation frequencies.

Besides the hardware modifications the main part of this work has been to design and implement a software tool to analyse the measured single particle data. CRISP (Concise Retrieval of Information from Single Particles) is based on IGOR PRO (*Wavemetrics*, USA) and allows the user to examine and evaluate the measured raw data in an efficient and fast way. CRISP contains a new algorithm for the mass calibration of the time of flight data, which includes the handling of noise and of strongly tailed signals by means of a wavelet transformation. For further examinations CRISP is able to perform unsupervised clustering of the data by three different algorithms (k-means, fuzzy c-means, hierarchical with the minimum-spanning tree). CRISP provides multiple ways to pretreat the data set to increase the quality of the results and to decrease the time needed for the clustering. Besides the unsupervised clustering CRISP provides a powerful mechanism to extract particles based on user specified criteria. A strong focus in the development of CRISP has been laid on generic and maintainable source code.

During this work the SPLAT has been successfully deployed in several campaigns and the potential of CRISP to evaluate the resulting data could be shown.

The SPLAT is now capable of efficiently characterizing ambient aerosol particles, while CRISP allows a fast and focused evaluation of the data.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>10</b>
1.1	Motivation . . . . .	10
1.2	Funktionsweise der Einzelpartikel Massenspektrometrie . . . . .	11
1.3	Ziele und Aufbau der Arbeit . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Funktionsweise und Aufbau der SPLAT Komponenten</b>	<b>15</b>
2.1	Das Vakuumsystem des SPLAT . . . . .	15
2.2	Probeneinlass des SPLAT . . . . .	18
2.2.1	Partikelfokussierung innerhalb einer aerodynamischen Linse . . . . .	19
2.2.2	Beschleunigung der Partikel am Ausgang der Linse . . . . .	21
2.2.3	Aufbau und Probleme der aerodynamischen Linse des SPLAT . . . . .	23
2.2.4	Weiterentwicklungen am Probeneinlass . . . . .	25
2.3	Optische Detektion einzelner Partikel . . . . .	28
2.3.1	Streuung von Licht an Partikeln . . . . .	28
2.3.2	Aufbau der optischen Partikeldetektion im SPLAT . . . . .	30
2.3.3	Optimierung der optischen Detektion des SPLAT . . . . .	33
2.3.4	Charakterisierung des Partikelstrahls und der Partikeldetektion mithilfe des Autoscans . . . . .	36
2.3.4.1	Theorie zur Bestimmung von Partikelstrahlbreite und effektiver Laserstrahlbreite . . . . .	36
2.3.4.2	Aerosol Lens Calculator . . . . .	42
2.3.5	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	44
2.4	Partikelablation . . . . .	44
2.4.1	Laserablation einzelner Aerosolpartikel . . . . .	44
2.4.2	Aufbau der Ablation des SPLAT . . . . .	47
2.5	Flugzeitmassenspektrometrie . . . . .	48
2.5.1	Aufbau der Massenspektrometer im SPLAT . . . . .	50
2.5.2	Massenkalibration von Flugzeitspektren . . . . .	51
2.5.3	Detaillierte Ionenflugzeitberechnung . . . . .	52
2.5.3.1	Beschleunigte Bewegung . . . . .	53
2.5.3.2	Bewegung im feldfreien Raum . . . . .	54
2.5.3.3	Bewegung im Reflektron . . . . .	54
2.5.3.4	Anfangsgeschwindigkeit der Moleküle/Ionen . . . . .	54
2.5.3.5	Simulation der Ionenflugzeit und Massenkalibration . . . . .	55
2.6	Steuerungselektronik des SPLAT . . . . .	57
2.6.1	Basiseinheit V25 . . . . .	57

2.6.2	Pumpensteuerung des SPLAT . . . . .	59
2.6.3	Triggereinheit des SPLAT . . . . .	60
2.6.4	Hochspannungseinheit . . . . .	61
2.6.5	Schrittmotorsteuerung . . . . .	61
<b>3</b>	<b>Messen mit dem SPLAT</b>	<b>66</b>
3.1	Datenaufnahme und Bedienung des SPLAT . . . . .	66
3.1.1	Bedienung der V25 . . . . .	66
3.1.2	Messrechner des SPLAT . . . . .	67
3.1.3	LabVIEW Steuerprogramm . . . . .	68
3.1.4	Steuerung des Ablationslasers . . . . .	71
3.1.5	Dateien des SPLAT . . . . .	75
3.2	Bedienung der aerodynamischen Linse . . . . .	76
3.3	Optimale Partikeldetektion . . . . .	77
3.3.1	Justage der Detektionslaser . . . . .	77
3.3.2	Ausrichtung des Partikelstrahls auf die Gerätemittelachse . . . . .	78
3.4	Betrieb der Flugzeitmassenspektrometer . . . . .	80
3.5	Justage des Ablationslasers . . . . .	80
<b>4</b>	<b>Entwicklung von CRISP zur Auswertung von Einzelpartikeldaten</b>	<b>82</b>
4.1	Organisation der Daten in CRISP . . . . .	84
4.2	Infrastruktur von CRISP . . . . .	86
4.2.1	flexibles Fensterlayout mit CRISP . . . . .	86
4.2.1.1	Spezifikation eines flexiblen Fensterlayouts mit CRISP . . . . .	87
4.2.1.2	Anwendung eines flexiblen Fensterlayouts . . . . .	87
4.2.1.3	Beispiel eines Panels mit flexiblem Fensterlayout . . . . .	88
4.2.2	Fenster Daten . . . . .	88
4.2.3	Chemische Formeln . . . . .	89
4.2.4	Parameter Auswahlfenster . . . . .	90
4.3	CRISP installieren, aktualisieren und entfernen . . . . .	92
4.4	Ermittlung der Massenkalkulation . . . . .	93
4.4.1	Wavelettransformation der rohen Flugzeitspektren . . . . .	94
4.4.2	Algorithmus zur Automatischen Massenkalkulation . . . . .	95
4.4.3	Benutzeroberfläche zur Massenkalkulation mit CRISP . . . . .	99
4.5	Partikel- und Einteilungsübersicht . . . . .	100
4.6	Einteilen der Partikel mit CRISP . . . . .	102
4.6.1	Manuelles Einteilen der Partikel . . . . .	103
4.6.2	Automatisches Einteilen der Einzelpartikeldaten . . . . .	104
4.6.2.1	Auswählen des Datensatzes . . . . .	106
4.6.2.2	Vorbehandlung der Daten . . . . .	107
4.6.2.3	Startwerte für die automatische Einteilung der Spektren . . . . .	108
4.6.2.4	Abstand zweier Massenspektren . . . . .	108
4.6.2.5	Hierarchische Einteilung . . . . .	109
4.6.2.6	Referenzielle Einteilungen . . . . .	111

4.6.2.7	Einteilungsqualität . . . . .	113
4.6.2.8	Systematische variierenden automatische Einteilungen . .	116
4.6.3	Einteilen der Partikel mit dem <i>ExploreData</i> Fenster . . . . .	116
4.7	Karten erstellen mit CRISP . . . . .	119
4.8	Trajektorien von Luftmassen und CRISP . . . . .	120
4.8.1	HYSPLIT . . . . .	120
4.8.2	FLEXPART . . . . .	121
4.9	Dokumentation der Funktionen von CRISP . . . . .	122
<b>5</b>	<b>Ergebnisse der exemplarischen Auswertung von Einzelpartikeldaten mit CRISP anhand des MEGAPOLI Datensatzes</b>	<b>125</b>
5.1	Das MEGAPOLI Projekt . . . . .	125
5.2	Vergleich des SPLAT mit UV-APS, AMS und MAAP . . . . .	125
5.3	Vorgehensweise zur Datenauswertung mit CRISP . . . . .	132
5.3.1	Sommernesskampagne Paris 2009 . . . . .	134
5.3.2	Wintermesskampagne Paris 2010 . . . . .	138
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>142</b>
<b>7</b>	<b>Anhang - Tabellen zu CRISP</b>	<b>147</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>153</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Vakuumkammern des SPLAT . . . . .	17
2.2	Schema Partikelfokussierung . . . . .	21
2.3	Modellrechnung für Partikeltrajektorien . . . . .	22
2.4	Kalibrationskurve zur Partikelgrößenbestimmung . . . . .	24
2.5	Aufbau von Schreiner und Liu Linse . . . . .	25
2.6	Schema zur automatischen Verkipfung der aerodynamischen Linse . . . . .	26
2.7	Aufbau der neue aerodynamische Linse . . . . .	27
2.8	Foto von Schreiner, Liu und neuer Linse . . . . .	28
2.9	Mie-Pattern verschiedener PSL Partikel . . . . .	29
2.10	Strahlengang Partikeldetektion im SPLAT3 . . . . .	31
2.11	Verlauf der theo. Streulichtintensität zur Partikelgröße im SPLAT3 . . . . .	32
2.12	Strahlengang der Partikeldetektion im SPLAT5 . . . . .	34
2.13	Detektionseffizienz im SPLAT3 und SPLAT5 . . . . .	35
2.14	Schema zur Charakterisierung des Partikelstrahls . . . . .	36
2.15	Vergleich der Grenzlichtintensität zur theoretischen Streulichtintensität . . . . .	39
2.16	Partikelstrahlbreite im SPLAT3 und SPLAT5 . . . . .	40
2.17	Autoscanmessung mit 2D-Fit . . . . .	41
2.18	Partikelstrahlaufweitung im SPLAT3 und SPLAT5 . . . . .	42
2.19	Massenspektren bei unterschiedlichen Ablationsbedingungen . . . . .	46
2.20	Schema zur Erzeugung des Ablationstriggers . . . . .	48
2.21	Schema des bipolaren ToF im SPLAT . . . . .	50
2.22	Simulationsrechnungen zur Flugzeit der Ionen im SPLAT. . . . .	56
2.23	Übersicht der V25 Frontplatte . . . . .	58
2.24	Steuerschema der Turbopumpen . . . . .	59
2.25	Schema zur Triggergenerierung . . . . .	60
2.26	Schema der Autoscanfunktion und Bewegungsmuster . . . . .	64
2.27	CRISP - Übersichtsfenster zum Fit an die Autoscanmessung . . . . .	65
3.1	Bedienelemente der V25 . . . . .	67
3.2	Steuerprogramm - V25-Ebene . . . . .	69
3.3	Steuerprogramm - Flugzeitspektren . . . . .	70
3.4	Steuerprogramm - Größenverteilung . . . . .	71
3.5	Steuerprogramm - Autoscan . . . . .	72
3.6	WINLAC - Ablationslasersteuerung . . . . .	73
3.7	Steuerprogramm - Ablationslaser . . . . .	74
3.8	Schema Detektionslaserführung im SPLAT5 . . . . .	77

3.9	Hilfsmittel zur Laserablationsjustage . . . . .	81
4.1	Datenstruktur von CRISP . . . . .	85
4.2	Flexible Fenster mit CRISP . . . . .	88
4.3	Interaktives Parameterfenster mit CRISP . . . . .	91
4.4	Installationsprogramm von CRISP . . . . .	92
4.5	Bsp. zur Wavelettransformation anhand des Kaliumsignals . . . . .	95
4.6	Schema zur Anwendung der Wavelettransformation . . . . .	96
4.7	Schematischer Ablauf des Algorithmus zur Massenkalkulation . . . . .	97
4.8	Bsp. zum Ablauf der automatischen Massenkalkulation . . . . .	98
4.9	CRISP - Fenster zur Massenkalkulation . . . . .	99
4.10	CRISP - Fenster zur Einteilungsübersicht . . . . .	101
4.11	CRISP - Fenster zur manuellen Sortierung der Partikel . . . . .	104
4.12	CRISP - Fenster zum Starten einer automatischen Einteilung . . . . .	105
4.13	Bsp. der verschiedenen Abstandsfunktionen in CRISP . . . . .	108
4.14	Bsp. für einen minimal aufspannenden Baum. . . . .	110
4.15	Bsp. für den Verlauf der Einteilungskriterien . . . . .	114
4.16	CRISP - Ergebnissfenster systematisch variierender Einteilungen . . . . .	115
4.17	CRISP - ExploreData Fenster . . . . .	118
4.18	CRISP - Beispielkarte . . . . .	119
4.19	CRISP - Übersicht von FLEXPART und HYSPLIT Ergebnissen . . . . .	121
4.20	Bsp. für die Korrelation von FLEXPART mit einem Partikeltyp . . . . .	123
5.1	Megapoli - Korrelation SPLAT mit UV-APS . . . . .	127
5.2	Megapoli - Zeitreihe SPLAT zu AMS-SO4 . . . . .	129
5.3	Megapoli - Vergleich SPLAT zu AMS-NO3 . . . . .	130
5.4	Megapoli - Vergleich SPLAT zu MAAP . . . . .	131
5.5	Megapoli - Zeitreihe SPLAT zu MAAP . . . . .	132
5.6	CRISP - Übersichtsseite einer Partikelklasse . . . . .	133
5.7	Megapoli - Massenspektren der Klasse vom 01.07 . . . . .	134
5.8	Megapoli - Zeitreihe und Tagesgang Klasse 01.07 . . . . .	135
5.9	Megapoli - Korrelation Klasse vom 01.07 mit FLEXPART . . . . .	136
5.10	Megapoli - Zeitreihe und Tagesgang Feuerwerkklasse . . . . .	137
5.11	Megapoli - Massenspektren der Feuerwerkklasse . . . . .	137
5.12	Megapoli - Zeitreihe und Tagesgang der Klassen 3 und 4 . . . . .	139
5.13	Megapoli - Massenspektren der Klassen 3 und 4 . . . . .	140
5.14	Megapoli - Korrelation Klasse 4 (Metalle) mit Flexpart . . . . .	141
6.1	Strahlengang zur Detektion von Streulicht und Fluoreszenz . . . . .	145

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Atmosphärische Aerosolpartikel haben sowohl auf das Klima der Erde als auch auf die Gesundheit der Menschen einen großen Einfluss [53].

So können sich Wolken erst durch die Kondensation von Wasserdampf auf bestehende Partikel bilden [51]. Diese Partikel werden als *Cloud-Condensation Nuclei* (CCN) bezeichnet und haben meist einen Größendurchmesser oberhalb 100 nm. Auch wenn bekannt ist, dass Partikel nötig sind, um Wolken zu bilden, ist noch nicht genau verstanden, welche Eigenschaften ein Partikel als CCN qualifizieren [55], besonders bei der Bildung von Eiswolken [31].

Auch hinsichtlich des Einflusses der Partikel auf den menschlichen Körper eröffnet sich ein weites Forschungsgebiet. So wirken sie über den ständigen Kontakt mit dem Körper, vor allem über die Atemwege und die Haut, auf jeden Menschen ganz direkt ein [41]. Mit welchen Partikeln kommt der Körper in Kontakt? Welche Partikel werden vom Körper aufgenommen, wie verteilen sie sich und welche physiologischen Auswirkungen haben sie? Fragen die in unserer urbanen Gesellschaft auch zur Prävention eine immer größere Wichtigkeit erlangen. Gerade im Bereich der kommerziellen Nanomaterialien ist über den Nutzen deutlich mehr bekannt, als über die Gefahren [33, 2].

Zur Erforschung der Wirkmechanismen der Partikel ist die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung und der Größe einzelner Partikel eine essentielle Voraussetzung. Zur Charakterisierung der Partikel stehen verschiedene Messmethoden zur Verfügung, die entweder die Anzahl, die Größenverteilung oder die chemische Zusammensetzung der Partikel bestimmen können. Besonders wertvolle Informationen lassen sich mithilfe der Einzelpartikel Massenspektrometrie (SPMS, single-particle mass spectrometry) ermitteln, da diese in situ und online simultan die Größe und die chemische Zusammensetzung auf der Basis einzelner Partikel bestimmen kann. Der große Vorteil der in situ und online erfolgenden Probenahme liegt in der Vermeidung von Artefakten durch den Wegfall von Lagerung und Transport. Die SPMS ist daher besonders für den Einsatz in der Wolkenforschungen [10, 30, 31, 65] und zur Analyse der bodennahen Partikel [25, 57, 5] geeignet.

Eine große Herausforderung stellt die Auswertung der mit der SPMS gewonnenen Daten dar. Der Bezug auf einzelne Partikel, die hohe Informationsdichte und die großen Menge an Datenpunkten erfordert spezielle Auswertemethoden, die für eine effiziente Analyse der Daten auch mit Bezug auf die meteorologischen Gegebenheiten ausgelegt sind.

Die Weiterentwicklung und Optimierung des *Single Particle Laser Ablation Time of flight mass spectrometer* kurz SPLAT zum Feldeinsatz verbunden mit der Entwicklung

einer umfassenden Analysesoftware bilden daher die Grundlage für diese Arbeit, um das volle Potential des SPLAT zur Analyse atmosphärischer Aerosolpartikel auszuschöpfen und damit einen Beitrag zur Erforschung der Aerosolpartikelchemie leisten zu können.

## 1.2 Funktionsweise der Einzelpartikel Massenspektrometrie

Das Ziel der SPMS besteht darin, Informationen über die Größe und die chemische Zusammensetzung von einzelnen luftgetragenen Partikeln zu ermitteln. Die Analyse der einzelnen Partikel erfolgt dabei in vier Schritten.

1. Durch eine aerodynamische Linse werden die Partikel zu einem feinen Strahl fokussiert.
2. Die Geschwindigkeit der Partikel wird gemessen. Sie dient
  - zur Ermittlung ihrer Größe und
  - zur Bestimmung ihres Ablationszeitpunktes.
3. Durch die Ablation mit einem intensiven Laser werden die Partikel verdampft und der Dampf ionisiert.
4. Mit Hilfe eines Flugzeitmassenspektrometers wird das Masse zu Ladung Verhältnis ( $m/z$ -Wert) der entstandenen Ionen ermittelt.

Die einzelnen Schritte werden im Folgenden grob erläutert.

Zur Analyse strömen die Partikel zusammen mit der Umgebungsluft durch eine Reihe von Lochblenden (aerodynamische Linse) in den Vakuumrezipienten des Geräts. An den Blenden werden die Partikel zu einem feinen, wenig divergenten Strahl fokussiert. Dabei werden die Partikel umso stärker beschleunigt, je kleiner sie sind. Über die Geschwindigkeit der Partikel nach der aerodynamischen Linse lässt sich so ihre Größe bestimmen.

Die Geschwindigkeit der Partikel wird über die Dauer berechnet, die sie benötigen um eine vorgegebene Strecke zurückzulegen. Den Start und das Ende dieser Strecke bilden zwei senkrecht zum Partikelstrahl verlaufende kontinuierliche Laserstrahlen, die als Lichtschranken dienen und somit die Geschwindigkeit messen. Mithilfe der Geschwindigkeit eines Partikels lässt sich der Zeitpunkt berechnen, an dem das Partikel die Ablationsregion erreicht. Durch einen intensiven UV-Laserpuls werden die Partikel dort verdampft und zusätzlich die freiwerdenden Moleküle ionisiert.

Die Ionen werden durch ein elektrisches Feld aus der Ablationsregion hinaus beschleunigt und treffen nach Durchqueren eines feldfreien Raumes auf einen Detektor. Die Beschleunigung der Ionen ist dabei umgekehrt proportional zu ihrem  $m/z$ -Wert. Somit ist ihre Geschwindigkeit umso höher, je leichter sie sind und je größer ihre Ladung ist. Deshalb kann über die Messung der Zeit, die die Ionen benötigen, um die Strecke bis zum Detektor zurückzulegen, der  $m/z$ -Wert der Ionen bestimmt werden. Als Startpunkt für die Zeitmessung wird der Ablationszeitpunkt gewählt und der zeitliche Verlauf des Signals am Detektor für eine bestimmte Zeit aufgezeichnet. Dieser zeitliche Verlauf des

Signals wird als Flugzeitspektrum bezeichnet. Aus ihm lassen sich die  $m/z$ -Werte aller Ionen ableiten, die während der Ablation eines Partikels entstanden sind. Da sowohl positive als auch negative Ionen beschleunigt werden, ist es durch den Einsatz von zwei Detektoren möglich, für jedes Partikel beide Arten von Ionen simultan zu detektieren.

Insgesamt können so folgende Eigenschaften einzelner Partikel eines bestimmten Größenbereichs (80 nm - 3  $\mu$ m) gleichzeitig bestimmt werden.

- Die aerodynamische Größe aus der Flugzeit zwischen den Detektionslasern.
- Die optische Größe aus dem Streulichtsignal an den Detektionslasern.
- Die chemische Zusammensetzung aus den Flugzeitspektren der positiven und der negative Ionen.

Diese Informationsdichte über einzelne Partikel gekoppelt mit der online erfolgenden Probensammlung macht die Einzelpartikelmassenspektrometrie zur wertvollsten analytischen Messmethode für die in situ Messung von einzelnen Aerosolpartikeln. Gleichzeitig ist die hohe Informationsdichte aber auch das größte Problem bei der Auswertung der Einzelpartikel Daten. Die Entwicklung und Implementierung von Algorithmen und Methoden zur effizienten Auswertung der Einzelpartikel Daten stellt ein Hauptziel dieser Arbeit dar.

### 1.3 Ziele und Aufbau der Arbeit

In der SPMS ist die Geschwindigkeitsmessung der Partikel innerhalb des Geräts von zentraler Bedeutung, da nur die Partikel gezielt ablatiert werden können, deren Geschwindigkeit zuvor genau bestimmt wurde. Damit die Geschwindigkeit eines Partikels bestimmt werden kann, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein:

1. Das Partikel muss soviel Laserlicht streuen, dass es mit den PMTs detektiert werden kann.
2. Das Partikel muss jeweils an der Stelle durch die beiden Laserstrahlen fliegen, von der aus das Streulicht auf den entsprechenden PMT fallen kann.

Für die erste Bedingung ist vor allem die Partikelgröße von Bedeutung, da die Menge an gestreutem Licht stark von der Partikelgröße abhängt. Die Mehrheit der in der Atmosphäre vorhandenen Partikel hat einen Durchmesser von 10 nm bis 1000 nm, mit einem lokalen Maximum der Häufigkeit bei etwa 100 nm [32]. Eine möglichst repräsentative Analyse der Aerosolpartikel setzt somit die optische Detektion der kleinen Partikeln voraus. Die untere Detektionsgrenze für Partikel wird hauptsächlich durch die Wellenlänge und die Intensität des verwendeten Lasers, sowie der Sammeleffizienz des Streulichts bestimmt. Zu Beginn dieser Arbeit detektierte das verwendete SPMS Gerät (SPLAT) die Partikel mithilfe grüner Laserstrahlen der Wellenlänge 532 nm mit einer Lichtleistung von jeweils 40 mW und hatte eine untere Detektionsgrenze von etwa 300 nm bei einer Detektionseffizienz von weniger als 1%.

Ein Ziel der Arbeit war es daher die detektierbare Partikelgröße deutlich in Richtung von 100 nm oder darunter zu verschieben. Dieses Ziel wurde durch die Verwendung einer kürzeren Wellenlänge, einer größeren Laserintensität und vor allem durch eine effizientere Sammlung des Partikelstreulichts erreicht.

Die unter zweitens aufgeführte Bedingung führt direkt zur Partikelstrahlbreite, da es wünschenswert ist, möglichst alle Partikel an beiden Lasern zu detektieren. Dazu muss der Partikelstrahldurchmesser möglichst klein sein und sollte sich entlang der Flugrichtung der Partikel kaum aufweiten. Die Eigenschaften des Partikelstrahls werden von der aerodynamischen Linse bestimmt. Die Aufgabe der Linse ist es, einen möglichst weiten Partikelgrößenbereich quantitativ in das Gerät zu überführen und zu einem feinen, wenig divergenten Strahl zu bündeln. Je feiner der Partikelstrahl ist, desto mehr Partikel können an den beiden Detektionsstufen erkannt werden. Das SPLAT erreichte mit der zu Beginn eingebauten Linse für Partikel im Größenbereich von 400 nm bis 2  $\mu$ m eine mittlere Detektionseffizienz von etwa 25%. Zudem verstopft die Linse leicht bei höheren Partikelkonzentrationen.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, das Einlasssystem und die Detektion der Partikel im Hinblick auf die Detektionseffizienz deutlich zu verbessern und gleichzeitig das Einlasssystem für den Feldeinsatz in urbanen Regionen zu optimieren. Gelöst wurde das Problem durch den Einbau einer aerodynamischen Linse mit neu entwickeltem Design.

Zu Beginn dieser Arbeit war das SPLAT funktionsbereit, charakterisiert und schon im Feldeinsatz betrieben worden [29, 30, 31]. Neben den bereits erwähnten Schwierigkeiten bei der Partikeldetektion und dem Probeneinlass, bestand die größte Herausforderung in der Auswertung der Daten. Die auf verschiedene Programme verteilt und nicht für den effektiven Einsatz geeignet war, da die Behandlung großer Problemfelder wie der automatischen Umrechnung der Flugzeitspektren in Massenspektren, der Signalform bei sehr intensiven Ionensignalen, dem automatische Einteilen von größeren Datensätzen und der effizienten Extraktion von Partikeln mit speziellen Eigenschaften bis dahin wenig ausgereift war.

Ein Hauptziel dieser Arbeit war es daher eine umfassende Auswertungssoftware, die den speziellen Anforderungen der Einzelpartikelanalytik gerecht wird, zu entwickeln und zu implementieren.

Das folgende Kapitel 2 gibt eine Übersicht über die Hardwarekomponenten eines Einzelpartikel Massenspektrometers, die im Rahmen dieser Arbeit verbessert wurden oder deren Funktion für die Auswertung von Bedeutung ist. Da es sich bei den vorgenommenen Verbesserungen vielfach um Detaillösungen handelt und nicht um eigene größere Laborversuche, wird übersichtshalber zu jeder Komponente neben dem Aufbau und dem Funktionsprinzip auch direkt die vorgenommenen Verbesserungen aufgeführt. Zusätzlich werden die Ergebnisse der Verbesserungen kurz wiedergegeben.

Das anschließende Kapitel 3 geht auf den Betrieb des SPLAT ein und erläutert die vorgenommenen Erweiterungen und Verbesserungen im täglichen Betriebsablauf des SPLAT.

Das Kapitel 4 stellt die im Rahmen der Arbeit entwickelte Auswertungssoftware CRISP (*Concise Retrieval of Information from Single Particles*) vor. Es werden die selbst entwickelten Methoden erläutert und die Architektur sowie die Benutzeroberflächen von

CRISP vorgestellt.

In Kapitel 5 wird die Einsetzbarkeit von CRISP zur Auswertung großer Datensätze anhand der MEGAPOLI Kampagne beispielhaft vorgeführt.

Abschließend wird die Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf weitergehende Entwicklungs- und Einsatzmöglichkeiten des SPLAT gegeben.

## 2 Funktionsweise und Aufbau der SPLAT Komponenten

Dieses Kapitel stellt die einzelnen Komponenten des SPLAT kurz vor. Die Vorstellung orientiert sich grob an dem Weg, den ein zu analysierendes Partikel im Gerät zurücklegt. Zuerst wird auf das nötige Vakuumsystem eingegangen. Anschließend wird das Einlasssystem, die Detektionregion und zum Schluß die Ablationsregion mit den angeschlossenen Flugzeitmassenspektrometern behandelt. Sofern es nötig ist werden zu jedem Abschnitt die zum Verständnis nötigen physikalischen Grundlagen erläutert, sowie die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Probleme wiedergegeben und der jeweils gewählte Lösungsweg zusammen mit dessen Resultat vorgestellt. Die im Einzelnen durchgeführten Verbesserungen und Umbauten sind über die Dauer dieser Promotionsarbeit erfolgt, wobei zwei größere Umbauten ihre eigene Bezeichnung erhalten haben. Mit SPLAT3 wird der Zustand nach dem Einbau der neuen aerodynamischen Linse und mit SPLAT5 der Zustand nach dem Umbau der optischen Detektion bezeichnet.

### 2.1 Das Vakuumsystem des SPLAT

Das SPLAT benötigt wie jedes Massenspektrometer Vakuum, denn es muss sichergestellt sein, dass die Ionen auf ihrem Weg zum Detektor nicht durch Stöße mit Restgasmolekülen von ihrer Flugbahn abgelenkt werden. Die Anforderung an das Vakuum lässt sich anhand der mittleren freien Weglänge abschätzen. Unter der mittleren freien Weglänge  $\bar{s}_g$  eines Systems versteht man die Strecke, die die Gasmoleküle im Mittel zurücklegen, bevor sie auf ein weiteres Gasmolekül treffen. Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie lässt sich die mittlere freie Weglänge direkt aus den Zustandsgrößen des Systems ableiten. Sie ist eine Funktion des Druckes  $p$ , der Temperatur  $T$  und des mittleren Stoßdurchmessers der Moleküle  $\bar{d}$ . Gleichung 2.1 gibt den allgemeingültigen Zusammenhang wieder,  $k_B$  ist die Boltzmann Konstante.

$$\bar{s}_g = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi \bar{d}^2 p} \quad (2.1)$$

Für Raumtemperatur und Normaldruck liegt die mittlere freie Weglänge in Luft bei etwa 100 nm. Das SPLAT hat innerhalb der Ionenflugröhren einen Druck von etwa  $6,4 \cdot 10^{-6}$  mbar. Das entspricht einer mittleren freien Weglänge von ungefähr 16 m. Da die Flugstrecke der Ionen im SPLAT etwa 0,8 m beträgt, werden ungefähr 5 % der Ionen von ihrer Flugbahn abgelenkt und erreichen nicht den Detektor. Dieser Anteil ist relativ hoch und konnte im Rahmen der Arbeit, durch eine Änderung am Aufbau des Gerätes, auf

**Tabelle 2.1:** Übersicht über die im SPLAT verwendeten Pumpen

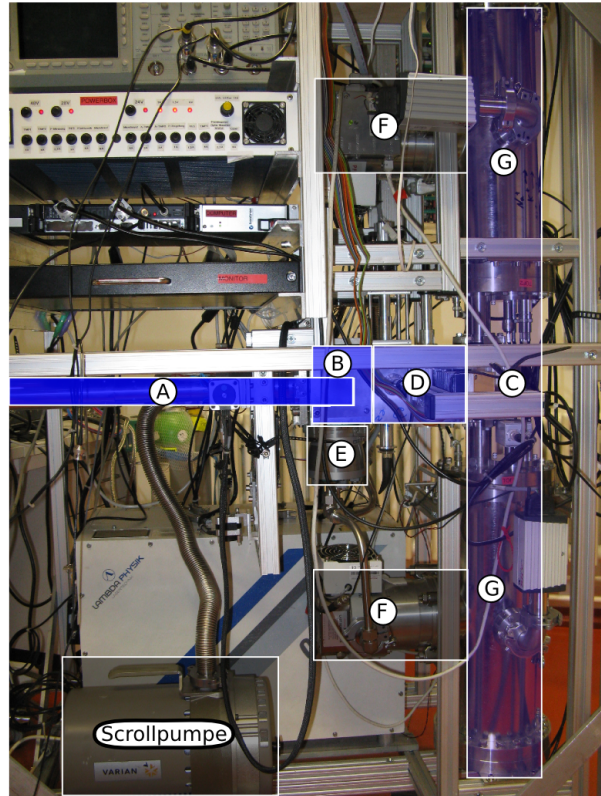
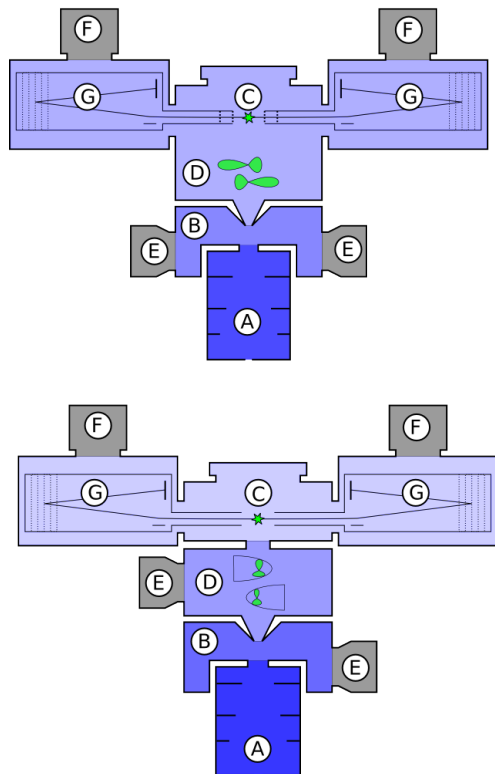
Name	Spannungsversorgung	Förderleistung ( $N_2$ )	Drehfrequenz	Leistungsaufnahme
Alcatel ATH 31+	DC 28 V	$30 \frac{l}{s}$	800 Hz	150 W
Pfeiffer TMH 261 U P	DC 48 V	$210 \frac{l}{s}$	1000 Hz	200 W
Varian SH-100	AC 230 V	$83 \frac{l}{s}$	24 Hz	740 W

etwa 1,3 % gesenkt werden. Das entspricht einer mittleren freien Weglänge von ungefähr 70 m und einem Druck von etwa  $1,5 \cdot 10^{-6}$  mbar.

**Aufbau des Vakuumsystems des SPLAT** Bei geöffnetem Einlass liegt der Volumenstrom von Umgebungsaerosol in das SPLAT bei etwa  $1 \frac{cm^3}{s}$ . Wollte man in einem Schritt einen Druck von  $1,5 \cdot 10^{-6}$  mbar erreichen, müssten die Pumpen aufgrund der Druckreduzierung einen Volumenstrom von über  $660 \frac{m^3}{s}$  aus dem Gerät leisten. Das ist mit vertretbarem Aufwand nicht zu bewerkstelligen. Deshalb wird die Luft stufenweise bei unterschiedlichen Drücken aus dem Gerät entfernt. Im ersten Schritt werden durch zwei Pumpen, die je eine Pumpleistung von etwa  $30 \frac{l}{s}$  haben, etwa 99,7 % der Luftmasse entfernt und es ergibt sich ein Druck von etwa  $1,6 \cdot 10^{-2}$  mbar. Der verbliebene Anteil wird in der nächsten Stufe durch zwei Pumpen mit je  $250 \frac{l}{s}$  Saugleistung entfernt und so ein Enddruck von etwa  $6,4 \cdot 10^{-6}$  mbar hergestellt.

Die im Rahmen der Arbeit zur Minimierung der Ionenverluste erzielte Absenkung des Enddruckes wurde durch das Hinzufügen einer weiteren Druckstufe erreicht. Dazu wurde die Detektionsregion von der Ablationsregion getrennt und mit einer separaten Pumpe versehen, die von der ersten Druckstufe entfernt wurde. Sodass die beiden ersten Druckbereiche nun mit einer Pumpleistung von je  $30 \frac{l}{s}$  und die Ablationregion weiterhin durch zwei Pumpen mit je  $250 \frac{l}{s}$  bepumpt werden. Bei geöffnetem Einlass ergibt sich im ersten Druckbereich ein Druck von etwa  $5,4 \cdot 10^{-2}$  mbar, in der Detektionsregion von etwa  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar und in der Ablationsregion von etwa  $1,5 \cdot 10^{-6}$  mbar.

Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über die im SPLAT zum Aufbau und zur Aufrechterhaltung des Vakuums verwendeten Pumpen. Die Turbomolekularpumpen (TMP) benutzen einen schnell drehenden Rotor, dessen Drehfrequenz im Bereich von einem Kilohertz liegt. Der Rotor ist so gestaltet, dass er die Gasmoleküle bei einem Zusammenstoß aus dem Vakuumbereich hinaus beschleunigt und so aus dem System entfernt. Der Vordruck gegen den eine TMP arbeiten muss, sollte 0,1 mbar nicht überschreiten, da sich die TMP sonst aufgrund der hohen Leistungsaufnahme stark erhitzt. Die Erhitzung hat zwei negative Auswirkungen. Zum einen ist ein aufwendigeres Kühlsystem nötig und zum anderen wird die Lebensdauer der TMP verkürzt. Im SPLAT wird der Vordruck mit einer Scrollpumpe hergestellt, die eine Saugleistung von etwa  $83 \frac{l}{s}$  hat und einen Druck von etwa 0,1 mbar erreicht. Bei diesem Vordruck reicht es aus, die TMP aktiv mit Luft zu kühlen. Im SPLAT kommen dazu Lüfter mit 12 cm Durchmesser zum Einsatz, deren Drehzahl manuell regelbar ist.



**Abbildung 2.1:** Übersicht über das SPLAT mit farblich hervorgehobenen Druckbereichen. Links als Schemata oben vor und unten nach dem Umbau, sowie rechts eine Fotografie des aktuellen SPLAT. Das Umgebungsaerosol gelangt über eine aerodynamische Linse (A) zunächst in eine Vorkammer (B), in der der Großteil der Luftmoleküle entfernt wird. Das nun stark angereicherte Aerosol durchfliegt anschließend den Detektionsbereich (D), in dem die Geschwindigkeit der einzelnen Aerosolpartikel bestimmt wird. Dadurch ist es möglich die einzelnen Partikel gezielt zu ablatieren, sobald sie in die Ablationsregion (C) vordringen. In dieser Region herrscht das gleiche Druckniveau wie in den Ionenflugröhren (G). Das Vakuum wird von zwei ATH 31+ TMP von Alcatel (E) und von zwei TMH 261UP TMP von Pfeiffer (F) aufrecht erhalten. Durch das Abtrennen der Detektionsregion (unteres Schema) konnte der Druck und damit der Ionenverlust, in den Ionenflugröhren um den Faktor 4 gesenkt werden.

Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Aufbau des SPLAT, vor und nach dem Umbau. Die verschiedenen Druckbereiche sind farblich hervorgehoben und die Ansatzstellen der TMP wiedergegeben. Der Druck fällt stufenweise an den Übergängen der verschiedenen Bereiche bis zur Ablationsregion ab. Im nächsten Abschnitt wird genauer auf die aerodynamische Linse als erste Druckstufe eingegangen. Sie bildet die Schnittstelle zwischen der Umgebung und dem SPLAT.

## 2.2 Probeneinlass des SPLAT

Der Probeneinlass des SPLAT muss verschiedene Anforderungen erfüllen. Wie beschrieben erfolgt der Übergang zum Hochvakuum stufenweise, wobei in der ersten aktiven Druckstufe bereits über 99 % des Gasvolumens entfernt werden. Die Herausforderung besteht nun darin, die Verluste an zu analysierenden Partikeln bei diesem Übergang möglichst klein zu halten.

Partikel gelten als verloren, wenn sie zwar in das Gerät eintreten, dann aber nicht erfolgreich ablatiert werden können. Dieses Problem trifft auf alle Partikel zu, die sich zu weit von der Mittelachse des Gerätes entfernen und so nicht mehr durch die Detektion oder die Ablation erfasst werden können.

Wünschenswert ist es daher den Probeneinlass so zu gestalten, dass die Aerosolpartikel zu einem Strahl gebündelt werden, der einen kleinen Durchmesser hat und der eine möglichst geringe Divergenz aufweist. Weiterhin sollten diese Eigenschaften für einen möglichst großen Bereich an Partikelgrößen und Partikelformen gelten.

Als Mittel der Wahl hat sich für diesen Zweck die aerodynamische Linse durchgesetzt [50]. Eine aerodynamische Linse besteht aus einer genau vorgegebenen Abfolge von Lochblenden verschiedener Größen und Distanzstücken, durch die das Umgebungsaerosol in das System strömt. Aufgrund ihrer Trägheit sammeln sich dabei die Aerosolpartikel auf der Mittelachse der aerodynamischen Linse an. Am Ausgang der Linse hat sich ein feiner, wenig divergenter Partikelstrahl gebildet, der nur noch geringfügig von den Gasmolekülen beeinflusst wird.

Die ursprünglich im SPLAT verwendete aerodynamische Linse hatte mehrere Probleme, die im Rahmen dieser Arbeit gelöst wurden.

- Der Zeitaufwand für die Justage der Linse konnte durch die Verwendung von Schrittmotoren deutlich reduziert werden. Mit Hilfe dieser Erweiterung wurde eine neue Methode zur Ermittlung der Partikelstrahleigenschaften entwickelt.
- Durch den Einsatz einer neuen Linse, mit einer verbesserten Geometrie, konnte sowohl der Wartungsaufwand für das Gerät, als auch die Partikelstrahleigenschaften deutlich verbessert werden. Die neue Geometrie zeichnet sich durch Lochblenden mit größerem Durchmesser aus, die nicht mehr verstopfen können.
- Die Reinigung der, den Volumenfluss bestimmenden, kritischen Düse ist nun ohne ein Belüften des Gerätes möglich, da sie durch ein Ventil von der aerodynamischen Linse getrennt werden kann.

Im Folgenden wird kurz auf die physikalischen Grundlagen eingegangen, die zum Verständnis des Wirkprinzips einer aerodynamischen Linse erforderlich sind. Darauf aufbauend wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Beschreibung für die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit eines Partikels am Ausgang der Linse und seiner Größe abgeleitet. Diese Beziehung wird genutzt, um mithilfe einer externen Kalibration die Partikelgröße zu bestimmen.

### 2.2.1 Partikelfokussierung innerhalb einer aerodynamischen Linse

Das Prinzip der aerodynamischen Linse beruht auf der erhöhten Trägheit der Aerosolpartikel gegenüber der Gasmoleküle. Die erhöhte Trägheit hat zur Folge, dass die Bewegung der Aerosolpartikel einer Geschwindigkeitsänderung der Gasmoleküle zeitlich verzögert folgt.

Es folgt eine kurze Herleitung der Relaxationszeit  $\tau$  als Maß für die Trägheit eines Partikels und die Einführung der Stokeszahl  $St$  als Bewertungskriterium für das Verhalten von Partikeln in Gasströmen.

Betrachtet man die zeitliche Veränderung der Partikelgeschwindigkeit  $V_p$ , so ist sie über die Relaxationszeit  $\tau$  mit der Gasgeschwindigkeit  $V_G$  gekoppelt.

$$\frac{dV_p(t)}{dt} = \frac{V_G - V_p(t)}{\tau} \quad (2.2)$$

Innerhalb des Probeneinlasses herrscht ein Druck von einigen Millibar, sodass die mittlere freie Weglänge des Gases deutlich größer ist, als die Größe der zu untersuchenden Aerosolpartikel. Man spricht vom freien molekularen Bereich. Epstein [16] hat für den freien molekularen Bereich gezeigt, dass die Kraft  $F_g$ , die von einem Gas auf ein sphärisches Partikel ausgeübt wird, gegeben ist durch

$$F_G = \left( \frac{8\pi + \pi^2}{24} \right) \varrho_G \bar{c}_G d_p^2 \Delta V \quad (2.3)$$

Die Kraft hängt ab vom Gas (mittlere Geschwindigkeit  $\bar{c}_G$  und Dichte  $\varrho_G$ ), dem Partikeldurchmesser  $d_p$  und der Geschwindigkeitsdifferenz  $\Delta V = V_G - V_p$  von Gas zu Partikel.

Die Änderung der Partikelbewegung kann somit als

$$\frac{dV_p(t)}{dt} = \frac{F_G}{m_p} = \frac{(8 + \pi) \varrho_G \bar{c}_G \Delta V(t)}{4\varrho_P d_p} \quad (2.4)$$

beschrieben werden, wobei  $m_p$  der Masse des Partikels und  $\varrho_p$  der Dichte des Partikels entspricht. Mit Gleichung 2.2 und Gleichung 2.4 lässt sich die Relaxationszeit angeben.

$$\tau = \frac{4\varrho_P d_p}{(8 + \pi) \varrho_G \bar{c}_G} \quad (2.5)$$

Ersetzt man die Dichte des Gases durch das ideale Gasgesetz  $\varrho_G = \frac{M}{RT} p_G$  und nimmt für die Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle eine Boltzmann-Verteilung an ( $\bar{c}_G =$

$\sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{RT}{M}}$ ), ergibt sich für die Abhängigkeit der Relaxationszeit vom Druck  $p_G$  des Gases und der Temperatur  $T$ , mit der Gaskonstante  $R$  und der Molmasse des Gases  $M$ :

$$\tau = \frac{\sqrt{2\pi}}{8 + \pi} \sqrt{\frac{RT}{M}} \frac{\rho_P d_p}{p_G} \quad (2.6)$$

Teilt man die Relaxationszeit durch die Zeit  $t_G$ , die die Gasmoleküle benötigen, um eine charakteristische Bewegung (z.B. entlang einer gekrümmten Stromlinie) zu vollziehen, so erhält man die Stokeszahl  $St$ . Die Stokeszahl ist dimensionslos und wird als Maß für die Übereinstimmung der Bewegungen von Gas und Partikel verwendet.

$$St = \frac{\tau}{t_G} \quad (2.7)$$

Ist die Relaxationszeit kleiner als  $t_G$ , so folgen die Partikel dem Gasstrom weitgehend, die Stokeszahl ist kleiner eins. Oft wird  $t_G$  ersetzt durch den Quotienten aus der fraglichen Bewegungslänge  $L_G$  und der Geschwindigkeit des Gasstroms  $V_G$ .

$$St = \tau \frac{V_G}{L_G} \quad (2.8)$$

Setzt man Gleichung 2.6 in Gleichung 2.8 ein so erhält man die Beziehung der verschiedenen relevanten Größen:

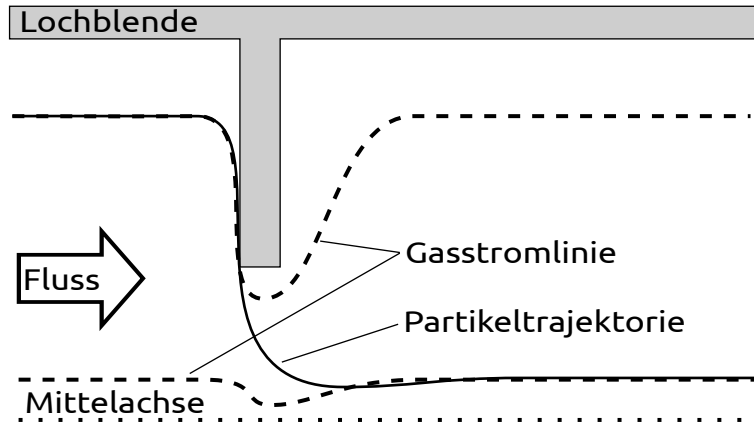
$$St = \frac{\sqrt{2\pi}}{8 + \pi} \sqrt{\frac{RT}{M}} \frac{\rho_P d_p}{p_G} \frac{V_G}{L_G} \quad (2.9)$$

Die Partikel folgen demnach der Bewegung des Gasstroms (Bedingung  $St < 1$ ), solange weder ihr Durchmesser noch die Geschwindigkeit des Gasstroms zu groß ist.

Die Fokussierung der Partikel erfolgt nun mithilfe von Lochblenden. Abbildung 2.2 gibt eine schematische Übersicht über den Ablauf der Fokussierung eines Partikels an einer Lochblende. Zunächst bewegen sich die Partikel gleichmäßig mit dem Gasstrom. Vor der Blende ändert sich die Richtung des Gasstroms hin zur Mittelachse. Aufgrund der noch langsamen Geschwindigkeit folgen die Partikel dem Gasstrom. Das Aerosol wird zunächst zur Mittelachse hin und schließlich beim Übertreten der Blendenöffnung in axialer Richtung beschleunigt. Die Gasmoleküle ändern sehr schnell ihre Richtung und die Partikel driften weiter in Richtung Mittelachse. Nach der Blendenöffnung kehrt der Gasstrom wieder in seinen ursprünglichen Abstand zur Mittelachse zurück und der Partikelstrahl folgt einer näher der Mittelachse liegenden Stromlinie.

Möchte man einen weiten Partikelgrößenbereich fokussieren, benötigt man mehrere Blenden mit verschiedenen Durchmessern.

Innerhalb der Linse liegen die Druckverhältnisse am Übergang zwischen dem Kontinuumsbereich und dem freien molekularen Bereich. Eine analytische Beschreibung dieser Vorgänge ist äußerst komplex, weshalb die Entwicklung von aerodynamischen Linsen vor allem mit numerischen Berechnungsmethoden erfolgt [34, 59, 66, 67]. Abbildung 2.3 zeigt beispielhaft eine Rechnung für Partikeltrajektorien innerhalb einer aerodynamischen Linse. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Partikel nach dem Durchtritt durch



**Abbildung 2.2:** Schematische Übersicht über die Fokussierung eines Partikels an einer Blende. Die Flussrate beträgt  $60 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$  und der Partikeldurchmesser 500 nm, der innere Blenden­durchmesser beträgt 2 mm und der äußere 10 mm. Das Partikel kann dem Gas­strom zunächst noch in Richtung Mittelachse folgen und wird dabei beschleunigt. Im Bereich der Blendenöffnung kann das Partikel aufgrund seiner Trägheit dem Richtungswechsel des Gastroms nicht mehr folgen und driftet weiter in Richtung Mittelachse[66]

eine Blende aufgrund ihres Bewegungsmomentes in Richtung der Mittelachse in einen Strömungsbereich gelangen, der sie nicht mehr so weit nach außen treibt wie vor der Blende.

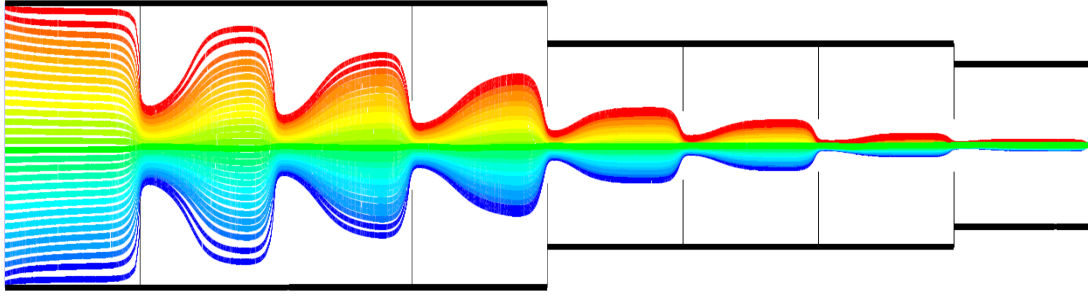
### 2.2.2 Beschleunigung der Partikel am Ausgang der Linse

Am Ausgang der aerodynamischen Linse fällt der Druck nochmal um 2-3 Größenordnungen ab. Danach üben die Gasmoleküle keinen nennenswerten Einfluss mehr auf die Bewegung der Partikel aus. In diesem letzten Schritt erreichen die Partikel die Geschwindigkeit, mit der sie anschließend durch das Gerät fliegen. Die Geschwindigkeit der Partikel hängt dabei von der Partikelgröße ab. Kennt man diese Abhängigkeit, so ist es möglich aus der Geschwindigkeit eines Partikels dessen Größe zu bestimmen. Im Folgenden wird eine Näherung für diese Abhängigkeit hergeleitet.

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, hängt die Beschleunigung der Partikel in einem Gasfluss linear von deren Durchmesser und deren Dichte ab. Da im Allgemeinen die Dichte der Partikel nicht bekannt ist, wurde der Begriff des vakuum-aerodynamischen Äquivalentdurchmessers  $d_{va}$  eingeführt

$$d_{va} = \rho_p d_p \quad (2.10)$$

Dieser Äquivalentdurchmesser entspricht genau dann dem geometrischen Durchmesser eines Partikels, wenn das Partikel sphärisch ist und eine Dichte von  $1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  hat. Damit lässt sich die Relaxationszeit nach Gleichung 2.6 als



**Abbildung 2.3:** Modellrechnung für Partikeltrajektorien innerhalb einer aerodynamischen Linse mit mehreren Blenden. [18] Nach jeder Blende werden die Partikel etwas weniger weit nach außen getrieben. Die Farbe kennzeichnet den initialen radialen Versatz der Partikel. Die Geometrie entspricht dem Schema der Schreinerlinse (Abbildung 2.5). Die Abbildung wurde in radialer Richtung gestreckt, um die Trajektorien sichtbar zu machen.

$$\tau = \frac{\sqrt{2\pi}}{8 + \pi} \sqrt{\frac{RT}{M}} \frac{d_{va}}{p_G} = k_G d_{va} \quad (2.11)$$

beschreiben, wobei in  $k_G = \frac{\sqrt{2\pi}}{8 + \pi} \sqrt{\frac{RT}{M}} p_G^{-1}$  die nicht vom Partikel abhängigen Terme zusammengefasst sind. Setzt man diesen Ausdruck in die Gleichung für die Beschleunigung der Partikel (Gl. 2.2) ein, ergibt sich folgende Differenzialgleichung.

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{(V_G - V_p)}{k_G d_{va}} \quad (2.12)$$

Die Differenzialgleichung lässt sich mithilfe einer Exponentialfunktion (Gl.2.13) lösen. Die Lösung beschreibt die Abhängigkeit der Partikelgeschwindigkeit  $V_p$  von der Partikelgröße  $d_{va}$  und der Zeit  $t$ . Die Integrationskonstante ergibt sich aus dem Zeitpunkt Null an dem  $V_p(0) = V_0$  sein soll.  $V_0$  beschreibt die Geschwindigkeit des Aerosols innerhalb der Linse, bevor es zur letzten Beschleunigung kommt.  $V_0$  ist unabhängig von der Partikelgröße.

$$V_p(d_{va}, t) = V_G - (V_G - V_0) e^{-\frac{t}{k_G d_{va}}} \quad (2.13)$$

Da die Geschwindigkeit des Gases nicht von der Partikelgröße abhängt, kann sie in erster Näherung als konstante effektive Größen angesehen werden.

Fasst man die Beschleunigungsdauer  $t$  und die Konstante  $k_G$  zu einer neuen Konstante  $k = \frac{t}{k_G}$  zusammen und löst die Gleichung 2.13 nach dem Partikeldurchmesser auf, erhält man die Beziehung des Partikeldurchmessers  $d_{va}$  zur Partikelgeschwindigkeit  $V_p$ , die durch drei Konstanten ( $k, V_G, V_0$ ) charakterisiert ist.

$$d_{va} = \frac{k}{\ln\left(\frac{V_G - V_0}{V_G - V_p}\right)} \quad (2.14)$$

Mit dieser Gleichung wird im SPLAT die Größe der Partikel anhand ihrer Geschwindigkeit nach der aerodynamischen Linse bestimmt. Mit ihr lässt sich der Einfluss des Drucks und der Temperatur innerhalb der Linse auf die Größenkalibration berücksichtigen (da  $k \propto \frac{p_G}{\sqrt{T}}$ ), sie stellt so eine Verbesserung der Größenkalibration gegenüber den bisher rein empirisch gefundenen Näherungen dar [7, 18, 64].

Da nicht offensichtlich ist warum die Beschleunigungsdauer unabhängig von der Partikelgröße sein soll, folgt eine Abschätzung über die Zeitabhängigkeit von Gleichung 2.13.

Es soll die Länge und die Dauer der beschleunigten Bewegung ermittelt werden. Wobei, um die Gleichungen übersichtlich zu halten, die Relaxationszeit  $\tau$  nach Definition von Gleichung 2.11 verwendet wird. Den Weg  $s$  den ein Partikel während der Beschleunigung zurücklegt, ist so gegeben durch:

$$s(t) = t V_G + (V_G - V_0) \tau e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.15)$$

Als Endpunkt der Beschleunigung  $t = t_E$  wird die Stokes Zahl  $St_E = \tau \frac{V_G}{L_G}$  definiert. So ergibt sich für die Strecke  $s_E$  bis zum Ende der Beschleunigung:

$$s_E = t_E V_G + (V_G - V_0) e^{-\frac{t_E V_G}{St_E L_G}} St_E \frac{L_G}{V_G} \quad (2.16)$$

Löst man diese Gleichung nach der Beschleunigungsdauer  $t_E$  auf und setzt für die Strecke  $L_G$ , die das Gas zurücklegt, ebenfalls die Strecke  $s_E$  ein, so ergibt sich:

$$t_E = s_E \frac{1 + W_n \left( e^{-\frac{1}{St_E} \frac{V_0 - V_G}{V_G}} \right)}{V_G} \quad (2.17)$$

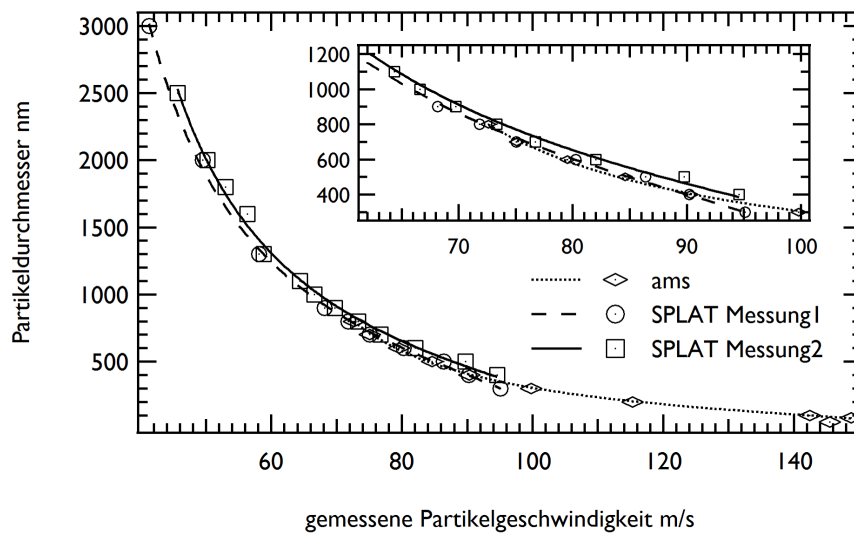
$W_n(z)$  bezeichnet die Lambert-W Funktion, die eine Lösung für  $w$  in der Gleichung  $z = we^w$  angibt. Die Dauer der Beschleunigung hängt somit bei einer vorgegebener Stokes Zahl als Endpunkt der Beschleunigung und unter der Annahme, dass die Beschleunigungsstrecke für alle Partikel in etwa gleich groß ist, nicht mehr von der Partikelgröße ab.

Mit Gleichung 2.14 kann über die Geschwindigkeit eines Partikels dessen Größe bestimmt werden. Die drei Konstanten ( $k$ ,  $V_G$ ,  $V_0$ ) müssen dazu mittels einer externen Kalibration bestimmt werden. Für die Kalibration werden die Geschwindigkeiten von Partikeln bekannter Größe gemessen. Die Konstanten können durch automatisches Anpassen der Gleichung 2.14 an die Messwerte bestimmt werden.

Abbildung 2.4 zeigt verschiedene Messungen der Partikelgeschwindigkeiten und die mit Gleichung 2.14 ermittelten Kalibrationskurven. Durchgeführt wurden die Messungen zum einen mit dem SPLAT und zum anderen mit einem Aerodyne Aerosol Massenspektrometer (AMS), das auch eine aerodynamische Linse als Probeneinlass hat und ebenfalls die Geschwindigkeit der Partikel misst.

### 2.2.3 Aufbau und Probleme der aerodynamischen Linse des SPLAT

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde ein druckgeregelter Einlass zusammen mit einer aerodynamischen Linse nach dem Design von Schreiner [50] verwendet. Dieser Typ Linse



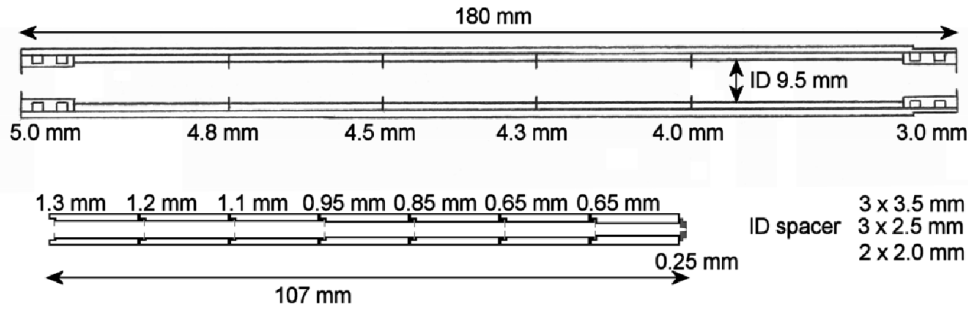
**Abbildung 2.4:** Gemessene Partikelgeschwindigkeiten für Partikel verschiedener Größen im SPLAT und im AMS. Dazu die passenden Kalibrationskurven, die mithilfe von Gleichung 2.14 bestimmt wurden. Die Unterschiede bei den SPLAT Messungen, resultieren vermutlich von verschiedenen Druckverhältnissen innerhalb der Linse. Im kleinen Kasten ist der Bereich mit vielen Messpunkte vergrößert dargestellt.

ist für stratosphärisches Aerosol entwickelt worden und nur bedingt für Messungen bei hohen Partikelkonzentrationen geeignet, da eine Verstopfung konstruktionsbedingt nicht ohne ein Belüften des gesamten Gerätes behoben werden kann. Das macht wiederum eine neue Justage der Linsenposition nötig. Abbildung 2.5 zeigt schematisch den Aufbau der aerodynamischen Linsen, die im SPLAT und im AMS verwendet werden. Das Design der AMS Linse wurde von Liu [35] entwickelt.

Vergleichsmessungen der beiden Linsen zeigen, dass ihre Fokussiereigenschaften sehr unterschiedlich sind [29]. Das SPLAT erreicht mit der Schreiner Linse für einen weiten Größenbereich (400 nm - 2000 nm) eine maximale Detektionseffizienz von etwa 25 %, allerdings nur durch aktives Nachführen des geregelten Drucks am Eingang der Linse. Bei Feldmessungen ist das nicht möglich, da Umgebungsaerosol polydispers ist und sich die Größenverteilung ändert. Deshalb wird ein Druck eingestellt, bei dem die Detektionseffizienz über den gesamten Partikelgrößenbereich möglichst gut ist. Dieser Druck liegt für die Schreiner Linse bei etwa 160 mbar und führt zu einer mittleren Effizienz von  $< 5\%$ .

Die Liu Linse arbeitet mit einer kritischen Düse, die den Volumenstrom und den Druck vor der eigentlichen Linse bestimmt. Auch sie zeigt eine starke Abhängigkeit der Detektionseffizienz von der Partikelgröße. Sie erreicht ein Maximum für Partikel um 500 nm mit einer Effizienz von etwa 50 % und fällt für Partikel größer als 700 nm schnell auf ein Niveau von etwa 5 % ab. Neben den Partikelstrahleigenschaften beeinflusst die optische Detektion der Partikel die Detektionseffizienz des Geräts, sie wird ausführlich in Abschnitt 2.3 behandelt.

Die niedrige Detektionseffizienz mit der Schreiner Linse ist auf Verluste innerhalb der



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung des Aufbaus der ursprünglich im SPLAT verwendeten aerodynamischen Linse nach Schreiner (unten). Sowie der im AMS und ALABAMA verwendeten Linse nach Liu (oben)[29]. (ID: innerer Durchmesser)

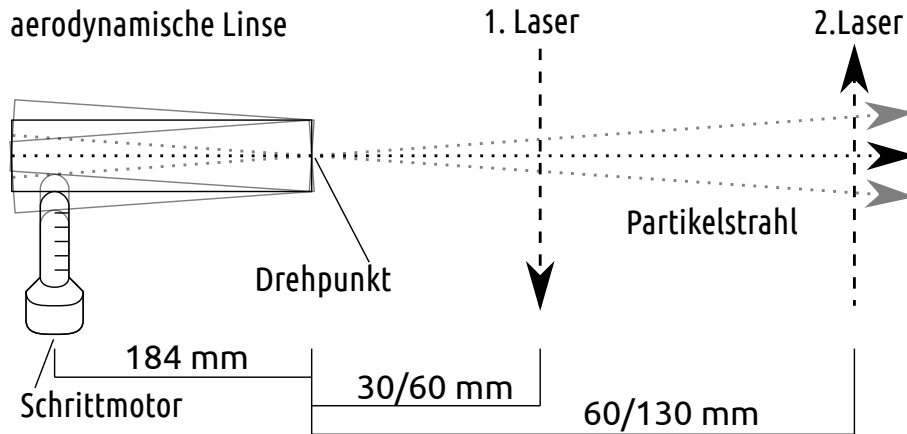
Linse und auf die große Divergenz des produzierten Partikelstrahls zurückzuführen. Die Ursachen hierfür liegen zum einen in der Geometrie der Linse und zum anderen im hohen Arbeitsdruck. Dies hat eine hohe Beschleunigung an der letzten Blende zur Folge, die wiederum eine erhöhte Strahldivergenz nach sich zieht. Ebenso sind die Verluste von großen Partikeln innerhalb der Liu Linse, die ursprünglich nur für Partikelgrößen bis 300 nm konzipiert wurde, auf das Design zurückzuführen.

Im folgenden Abschnitt werden die im Rahmen der Arbeit entwickelten Problemlösungen vorgestellt.

## 2.2.4 Weiterentwicklungen am Probeneinlass

Zunächst wurde die Justage der aerodynamischen Linse vereinfacht. Die Justage hat zum Ziel die optimale Linsenposition zu bestimmen. Diese Position ist dann erreicht, wenn der Partikelstrahl auf der Mittelachse des gesamten Vakuumsystems liegt. Sie ist gekennzeichnet durch ein Maximum in der Partikeldetektion an beiden Detektionsstufen. Die Justage war immer dann nötig, wenn aufgrund einer Verstopfung die aerodynamische Linse gereinigt werden musste. Die Justage der Linse bezieht sich auf eine Verkippung der gesamten Linse um ihren Drehpunkt am Ausgang. Die Verkippung ist über zwei Mikrometerschrauben möglich, die senkrecht zueinander und senkrecht zur Mittelachse des Geräts angeordnet sind (vgl. Abbildung 2.6). Die Schrauben verschieben den Eingang der Linse, während die Position des Ausgangs fix bleibt. So ist es möglich die Linse systematisch zu verkippeln und die optimale Position zu suchen. Die manuelle Justage ist sehr zeitaufwendig und fehleranfällig.

Durch den Einsatz von Schrittmotoren konnte dieser Vorgang deutlich erleichtert werden. Dazu wurden zwei Schrittmotoren der Firma Nanotec (ST4118S1006-B) so am SPLAT angebracht, dass sie direkt an den Mikrometerschrauben angreifen. Zusätzlich wurde die Elektronikeinheit des SPLAT um Steuermodule für die Motoren erweitert und die Steuersoftware des SPLAT dahingehend erweitert, dass es möglich ist, ein vorgegebenes Muster automatisch abzufahren. Dabei werden die Position und die Messdaten an den Computer übermittelt. Der Computer empfängt die Daten und speichert sie auf seiner Festplatte. Im Detail wird die Weiterentwicklung an der Steuerung des Geräts in



**Abbildung 2.6:** Schematische Übersicht über die, für die Auswertung der Autoscan-Messungen nötigen Abstände im SPLAT3/SPLAT5-Aufbau.

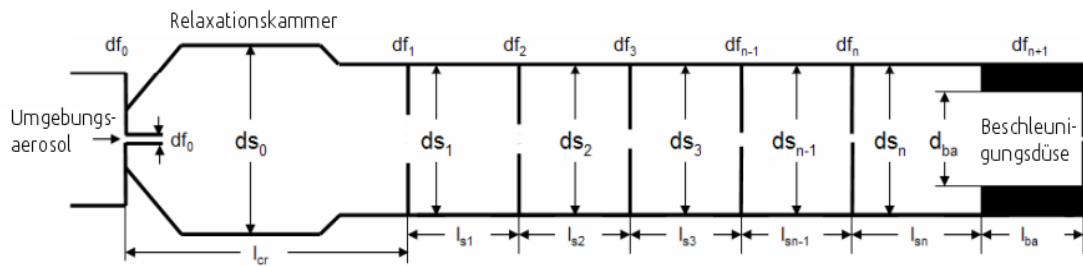
Abschnitt 2.6 behandelt.

Durch die automatisch ablaufende systematische Bewegung der Linse (Autoscan) ist es möglich, schnell und reproduzierbar die optimale Linsenposition zu finden. Neben der offensichtlichen Positionsangabe, kann aus den Messwerten noch mehr Information abgeleitet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die theoretischen Grundlagen zur quantitativen Auswertung dieser Messwerte entwickelt, mit deren Hilfe es möglich ist, Eigenschaften wie die Partikelstrahlbreite und die effektive Laserstrahlbreite abzuleiten (2.3.4).

Für die Auswertung müssen die relativen Positionsangaben der Motoren in einen Versatz des Partikelstrahls an den Detektionsstufen umgerechnet werden. Eine Umdrehung am Schrittmotor entspricht dabei 800 Schrittpositionen. Die Schrittmotoren drehen Feingewindeschrauben mit einer Steighöhe von  $500 \mu\text{m}$  pro Umdrehung. Eine Positionsänderung um 100 Schritte entspricht somit einer Verschiebung der Linsenposition am Angriffspunkt der Motoren von etwa  $62,25 \mu\text{m}$ . Die zur Berechnung der Verschiebung nötigen Abstände sind (vgl. Abbildung 2.6)

- vom Angriffspunkt des Motors zum Drehpunkt der Linse  $\sim 184 \text{ mm}$ ,
- vom Drehpunkt der Linse zum erstem Laser (SPLAT3  $\sim 30 \text{ mm}$ , SPLAT5  $\sim 60 \text{ mm}$ ),
- vom Drehpunkt der Linse zum zweiten Laser (SPLAT3  $\sim 60 \text{ mm}$ , SPLAT5  $\sim 130 \text{ mm}$ ).

Wie bereits beschrieben ist die Detektionseffizienz des SPLAT mit der ursprünglich eingebauten aerodynamischen Linse nach Schreiner nicht besonders gut, im Mittel  $< 5\%$ . Auch der Einsatz einer Linse nach dem Design von Liu verspricht nur eine Verbesserung im Bereich kleiner  $700 \text{ nm}$ . Um eine insgesamt verbesserte Detektionseffizienz über einen weiten Größenbereich zu erzielen wurde daher eine neue aerodynamische Linse gebaut. Das Design (Abbildung 2.7) entspricht der aerodynamischen Linse die Gaie-Levrel im Rahmen seiner Dissertation eingesetzt hat [21].

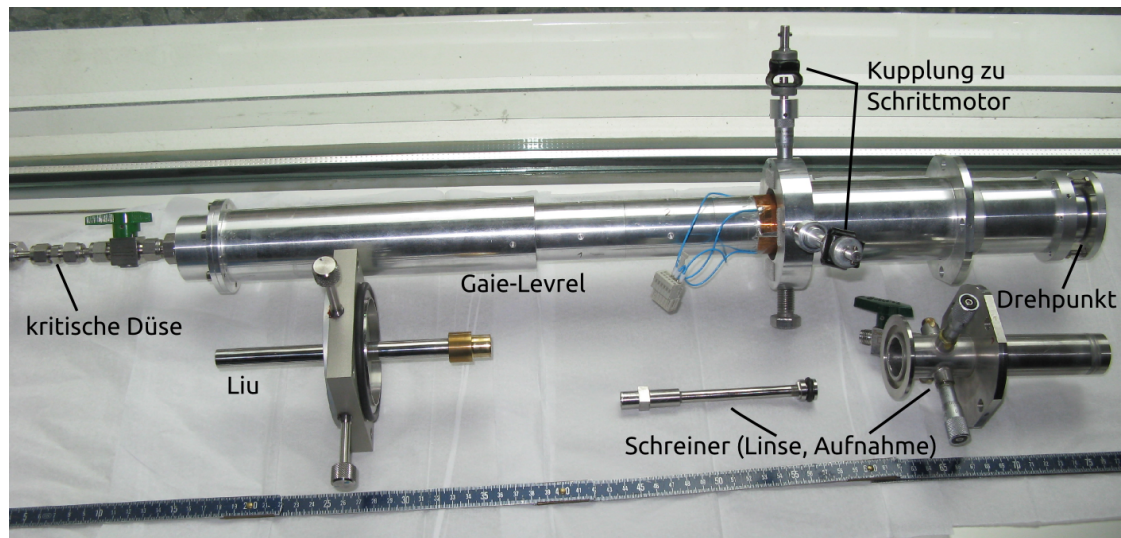


**Abbildung 2.7:** Schematischer Aufbau der aerodynamischen Linse nach Gaie-Level. Insgesamt werden eine kritische Düse ( $df_0$  95  $\mu\text{m}$ ), fünf Fokussierblenden ( $df_{1-5}$  : 6,93 mm; 6,37 mm; 5,69 mm; 4,78 mm; 3,11 mm) und eine Beschleunigungsdüse ( $df_{n+1}$  2,47 mm) verwendet. Die Relaxationskammer nach der kritischen Düse ( $df_0$ ) hat eine Länge ( $l_{cr}$ ) von 245 mm und einen Innendurchmesser ( $ds_0$ ) von 40 mm. Der Linsendurchmesser zwischen den Blenden ( $ds_{1-5}$ ) beträgt 28 mm und der Abstand zwischen den Blenden ( $l_{s1-5}$ ) beträgt 60 mm. In einem Abstand ( $l_{sn}$ ) von 90 mm hinter der letzten Fokussierblende ( $df_n$ ) liegt eine Beschleunigungsstrecke mit einem Durchmesser ( $d_{ba}$ ) von 7 mm und einer Länge ( $l_{ba}$ ) von 20 mm. Die Maße stammen aus Berechnungen und wurde in der hauseigenen Werkstatt am MPI für Chemie bestmöglich nachvollzogen. Abbildung aus [21] entnommen und modifiziert.

Die neue Linse zeichnet sich durch ihre hohe Transmission in einen weiten Partikelgrößenbereich aus (100 nm bis 3  $\mu\text{m}$  gemessen Abbildung 2.13). Die hohe Transmission für große Partikel wird durch große Dimensionen erreicht. Die erste Lochblende ( $df_1$ ) hat zum Beispiel einen Durchmesser von fast 7 mm und die Linse ist bei einem Innendurchmesser von 4 cm insgesamt über 55 cm lang. Die Linse wurde in der hauseigenen mechanischen Werkstatt aus Aluminium gefertigt und ist modular aufgebaut. Abbildung 2.8 zeigt einer Fotografie der im Arbeitskreis im eingesetzten aerodynamischen Linsen.

Die Linse ist ebenfalls über zwei Schrauben kippbar und mit einer Motorisierung versehen. Durch den Einsatz der neuen aerodynamischen Linse konnte die Detektionseffizienz um etwa eine Größenordnung auf im Mittel über 50 % angehoben werden. Die Verbesserung ist hauptsächlich auf eine Verringerung der Partikelstrahlbreite und auf die Reduzierung der Partikelverluste innerhalb der Linse zurückzuführen. Die Detektionseffizienz wird nun hauptsächlich durch die optische Detektion begrenzt (Abschnitt 2.3). Zur Unterscheidung der verschiedenen Ausbaustufen des SPLAT werden sie im Folgenden mit Nummern gekennzeichnet. So bezeichnet SPLAT3 das ursprüngliche Gerät mit der neuen aerodynamischen Linse. Der später erfolgende Umbau der optischen Detektion wird mit SPLAT5 benannt.

Im Folgenden wird auf die optische Detektion der Partikel eingegangen. Es werden die bestehenden Probleme erläutert und die verwendeten Lösungswege vorgestellt. Abschließend wird auf die Bestimmung der Partikelstrahlcharakteristika mithilfe der Autoscanfunktion eingegangen.



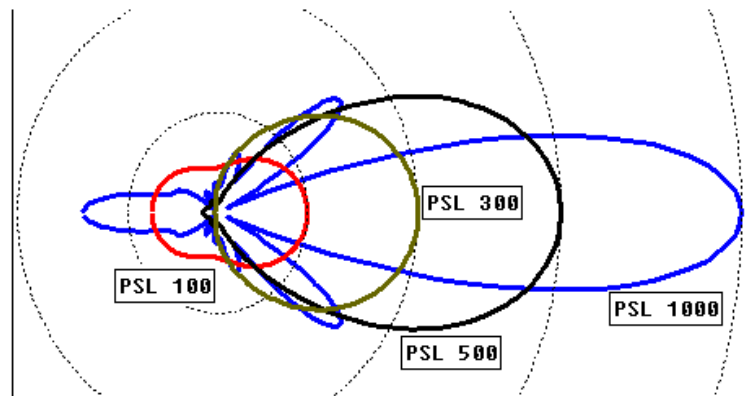
**Abbildung 2.8:** Fotografie der verschiedenen im Arbeitskreis eingesetzten aerodynamischen Linsentypen.

## 2.3 Optische Detektion einzelner Partikel

Die zuverlässige Detektion einzelner Aerosolpartikel ist die Voraussetzung dafür, dass sie erfolgreich ablatiert werden können. In allen Einzelpartikelgeräten gibt es daher mindestens eine optische Detektionsstufe. Aber die meisten Geräte benutzen, wie das SPLAT, zwei Detektionsstufen, um die Geschwindigkeit der Partikel ermitteln zu können [37, 27, 46, 17, 64]. Die physikalischen Grundlagen der Lichtstreuung an kleinen Partikeln, sowie der im SPLAT verwendete Aufbau zur Detektion des Streulichts werden im Folgenden genauer betrachtet.

### 2.3.1 Streuung von Licht an Partikeln

Die Detektion der Partikel erfolgt beim Durchqueren eines kontinuierlichen Laserstrahls. Dabei streuen die Partikel das Laserlicht. Die Verteilung des Streulichts muss mithilfe der Mie-Theorie beschrieben werden, da die Partikelgröße und die Laserwellenlänge im gleichen Größenbereich liegen. Die Mie-Theorie ist eine Lösung der Maxwell Gleichungen und gilt für eine ebene elektromagnetische Welle, die auf einen kugelförmigen Körper trifft [38]. Sie beschreibt die Intensitätsverteilung des gestreuten Lichts in Abhängigkeit vom Raumwinkel. Das Licht wird dabei formal in drei elektromagnetische Wellen zerlegt. Die einfallende Welle, die austretende Welle und die innerhalb und am Rand der Kugel ausbildende stehende Welle. Durch die Interferenz dieser Wellen entsteht ein komplexes Intensitätsmuster, das vom Raumwinkel, der Wellenlänge, der Größe der Kugel und deren Brechungsindex abhängt. Dabei wird der komplexe Brechungsindex verwendet dessen Realteil dem normalen Brechungsindex entspricht und dessen imaginärer Anteil die Absorption des Lichts beschreibt. Zusammenfassend lässt sich anhand der Mie-Theorie



**Abbildung 2.9:** Die Abbildung zeigt die logarithmische Intensitätsverteilung des Streulichts verschiedener PSL Partikel (Durchmesser: 100 nm, 300 nm, 500 nm, 1  $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit vom Raumwinkel. Der Laserstrahl, mit einer Wellenlänge von 532 nm, trifft von links kommend auf das Partikel und tritt nach rechts aus dem Partikel aus (Vorwärtsrichtung). Die Wellenlänge entspricht dem im SPLAT verwendeten Laser. [45]

feststellen

- Das Streulicht hat die größte Intensität in Vorwärtsrichtung
- Je größer das Verhältnis von Wellenlänge zu Partikelgröße ist,
  - desto geringer ist die Intensität des gestreuten Lichts und
  - desto größer ist der Raumwinkel in den der Großteil des gestreuten Lichts abgegeben wird

Details zur Theorie und der praktischen Berechnung sind in Vetter, [56] beschrieben.

Abbildung 2.9 zeigt beispielhaft die nach Mie berechnete winkelabhängige Streulichtverteilung von PSL (Polystyrol-Latex) Partikeln unterschiedlicher Durchmesser für grünes Licht. PSL Partikel lassen sich kugelförmig synthetisieren und sind in verschiedenen Größen monodispers zu erhalten. Aufgrund ihrer genau bekannten Eigenschaften sind PSL Partikel daher die Referenz-Substanzen in der Partikelanalytik. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Partikel stammen von ThermoScientific aus der Produktreihe Duke Standards.

Für die Berechnung der Intensitätsverteilung wurde eine Wellenlänge von 532 nm verwendet, die der Wellenlänge des im SPLAT zum Einsatz kommenden Lasers entspricht. Die Intensitätsverteilung des Streulichts ist bei kugelförmigen Partikeln rotationsymmetrisch um den Laserstrahl.

Die meisten atmosphärischen Aerosolpartikel haben einen Durchmesser zwischen einigen Nanometern und einigen Mikrometern mit Maxima der Anzahlverteilung im Bereich

**Tabelle 2.2:** Übersicht über die verwendeten Bauteile zur Partikeldetektion

Hersteller Gerät	Beschreibung
Coherent Compass 315m	cw-Laser mit 532 nm Wellenlänge und 150 mW Leistung
Alphas Monopower	cw-Laser mit 405 nm Wellenlänge und 150 mW Leistung
Hamamatsu R1463	frontaler (head on) Photonenvervielfacher
Hamamatsu R6355	seitlicher (side on) Photonenvervielfacher
Optiforms E64-0308	elliptische Spiegel mit 64 mm Durchmesser
amsTechnologies Fused Fiber Optic Splitter	Laserfaser für 532 nm die das eingekoppelte Licht auf zwei Ausgänge gleichermaßen verteilt mit Sammellinsen an den Ausgängen

von 10 nm - 20 nm (bei Nukleationsereignissen) und bei etwa 100 nm [33]. Bereits um Partikel mit 100 nm Durchmesser optisch zu detektieren, ist es nötig intensives kurzwelliges Laserlicht zu benutzen und einen möglichst großen Raumwinkel des gestreuten Lichts zu erfassen. Um noch kleinere Partikel effizient zu erfassen, fehlen die technischen Voraussetzungen. Vor allem Lichtquellen die im Bereich harter UV-Strahlung bzw. weicher Röntgenstrahlung genug Energie liefern, um diese Partikel zu erfassen, sind nicht für den Einsatz in einem kleinen, mobilen Gerät praktikabel.

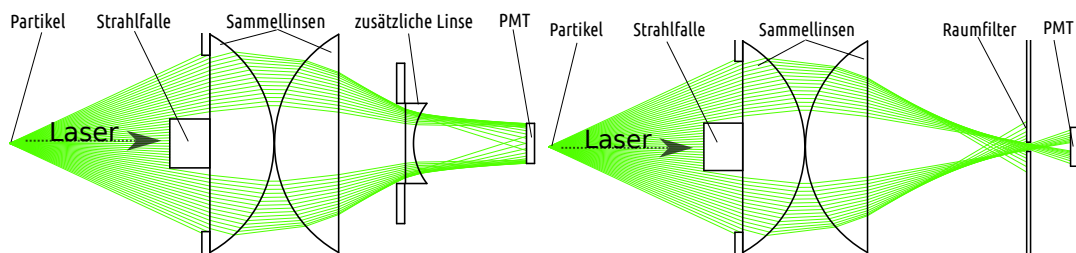
Im Folgenden wird die im SPLAT gewählte Art der optischen Partikeldetektion und deren Probleme beschrieben. Anschließend wird auf die im Rahmen dieser Arbeit umgesetzten Lösungen eingegangen und es werden die erzielten Verbesserungen vorgestellt.

### 2.3.2 Aufbau der optischen Partikeldetektion im SPLAT

Die Partikel werden durch Messungen des von ihnen gestreuten Lichts detektiert. Dazu sind neben dem Partikel drei Komponenten nötig,

1. Eine starke Lichtquelle, typischerweise ein cw-Laser.
2. Eine Sammeloptik für das gestreute Licht, entweder Spiegel oder Linsen.
3. Ein Lichtdetektor, normalerweise eine Photonenvervielfacher-Röhre (PMT).

Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht über die zur optischen Partikeldetektion im SPLAT verwendeten Bauteile. Als Lichtquelle kommt im SPLAT3 ein mit Dioden gepumpter Festkörper (DPSS) Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm zum Einsatz. Das Laserlicht wird in eine Glasfaser gekoppelt, die das Licht gleichmäßig auf zwei Ausgänge teilt. An den Faserenden sind austrittsseitig Sammellinsen angebracht. Der Laser liefert insgesamt etwa 150 mW Lichtleistung. Die Aufteilung erzeugt zwei Laserstrahlen mit einer Leistung zwischen 30 mW und 40 mW Lichtleistung. In der Detektionsregion hat der Laserstrahl einen Durchmesser von etwa 180  $\mu\text{m}$ .



(a) Schematischer Verlauf des Streulichts zum ersten PMT. Die zusätzliche konkave Linse weitet den Strahlengang auf, sodass es kollimiert zum Detektor gelangt.  
 (b) Schematischer Verlauf des Streulichts am zweiten PMT. Mit Raumfilter zur Unterdrückung von unerwünschtem Licht.

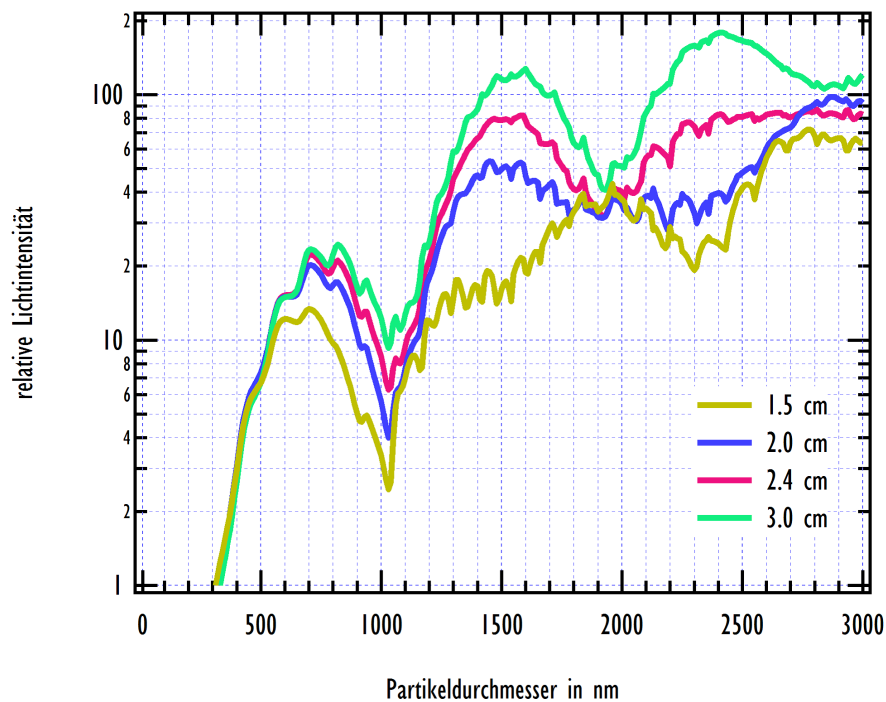
**Abbildung 2.10:** Übersicht über den Strahlengang im SPLAT3 zur Streulichtdetektion. Die Abbildungen wurden mithilfe einer eigenen, auf den speziellen Zweck hin optimierten Software zur Bestimmung von optischen Strahlengängen erstellt. Der erfasste Raumwinkel hängt vom Abstand des Streuzentrums zur Strahlfalle ab und beträgt etwa  $4^\circ$  bis  $20^\circ$ .

Die Sammlung des Streulichts kann auf verschiedene Arten geschehen:

- in Vorwärtsrichtung Lichts mithilfe einer Linse, erfasst einen Raumwinkelbereich von etwa  $4^\circ - 20^\circ$  vollständig.
- mithilfe eines elliptischem Spiegels, erfasst einen Raumwinkelbereich von etwa  $2^\circ - 178^\circ$  zu mehr als 60 %.
- Direkte Detektion in einem bestimmten Winkel, erfasst einen Raumwinkel ( $30^\circ - 32^\circ$ ) zu einem kleinen Teil.

Das gesammelte Licht wird typischerweise auf eine Lochblende fokussiert, die so als Raumfilter dient. Der Raumfilter verbessert das Signal zu Rausch-Verhältnis am Detektor, in dem er unerwünschtes Streulicht blockiert. Das unerwünschte Streulicht hat seinen Ursprung an den Fenstern, die der Laserstrahl durchquert, um in das evakuierte Instrument zu gelangen. Außerdem ist es äußerst schwierig bei einer Detektion in Vorwärtsrichtung den direkten Laserstrahl komplett abzdämpfen, ohne dabei den erfassten Raumwinkelbereich durch die Strahlfalle erheblich zu verkleinern. Denn sowohl der Raumfilter als auch der Detektor befinden sich bei dieser Anordnung auf der Achse des Laserstrahls.

Der im SPLAT verwendete Detektionsaufbau (Abbildung 2.10b) sammelt das am Partikel in Vorwärtsrichtung gestreute Licht. Dabei wird das Streulicht mit einer Sammellinse auf einen Raumfilter fokussiert, hinter dem der PMT sitzt. Am Ende der Verstärkerröhre des PMT fließt eine messbare Menge an Strom, die damit einhergehende Spannungsschwankung wird gemessen und bei der Überschreitung eines definierten Grenzwertes als Partikelsignal gewertet. An den PMT liegt eine Spannung von etwa 1kV an. Das Messsignal wird vorverstärkt und von der Steuerelektronik des SPLAT verarbeitet. Die Steuerelektronik misst die Zeit, die zwischen der Detektion eines Partikels an beiden



**Abbildung 2.11:** Die Abbildung zeigt den theoretischen Verlauf der Streulichtmenge, die auf den Detektor fällt, in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser, für sphärische PSL Partikel, mit der Detektion in Vorwärtsrichtung (vgl. Abbildung 2.10b) und für verschiedene Abstände des Streuzentrums zur ersten Sammellinse.

Detektionsstufen vergeht. Davon ausgehend ermittelt sie den Zeitpunkt der Ablation des Partikels. Die genaue Funktionsweise der Steuerelektronik wird in Abschnitt 2.6.3 erläutert. Je mehr unerwünschtes Streulicht auf den Detektor fällt, desto größer muss das Streulichtsignal der Partikel sein, um zuverlässig erkannt zu werden. Die Streulichtintensität nimmt mit fallender Partikelgröße stark ab. Um möglichst kleine Partikel zu detektieren, gilt es daher das Signal zu Rausch-Verhältnis zu optimieren.

Für den im SPLAT verwendeten Aufbau zeigt Abbildung 2.11 den theoretischen Intensitätsverlauf des Streulichts von sphärischen PSL Partikeln unterschiedlicher Durchmesser am Detektor bei verschiedenen Abständen des Streuzentrums zur Sammellinse. Die Modellrechnungen zeigen, dass der Verlauf der Streulichtintensität bis zu einem Partikeldurchmesser von etwa 1300 nm nur gering durch den Abstand der Partikel zur Sammellinse beeinflusst wird. Dagegen laufen die theoretischen Werte für größere Partikel stark auseinander und ein Vergleich mit Messwerten erfordert die genaue Kenntnis der Partikelstrahlposition, die in der Regel nicht gegeben ist. Die Kurven zeigen, dass die Streulichtintensität bei dieser Geometrie (Abbildung 2.10b) bei 1000 nm ungefähr so klein ist wie bei 400 nm Teilchen.

Die Werte wurden mithilfe des Algorithmus von Bohren-Huffman [6, 56] zur Berechnung der räumlichen Streulichtverteilung nach Mie gewonnen. Dazu wurde der genannte

Algorithmus implementiert und in die verwendete Auswertungssoftware IGOR Pro (WaveMetrics, Lake Oswego, OR, USA) als externes Modul (XOP) integriert. Der Algorithmus berechnet anhand der Laserwellenlänge, des Partikeldurchmessers und des komplexen Brechungsindex des Partikels die zu erwartende winkelaufgelöste Streulichtverteilung. Anhand des geometrischen Aufbaus wurde der Raumwinkelbereich bestimmt, der von der Sammellinse erfasst wird und das entsprechende Intensitätsintegral gebildet. Wie erwartet zeigen die Ergebnisse in Abbildung 2.11, einen starken Abfall der gesammelten Lichtintensität bei abnehmendem Partikeldurchmesser. Die theoretischen Ergebnisse erklären auch den Verlauf der experimentell ermittelten Detektionseffizienzen [29] (vgl. Abbildung 2.13) des SPLAT. Die niedrige Detektionseffizienz bei Partikeln kleiner als 400 nm und bei Partikeln um 1000 nm sind eindeutig auf einen Mangel an Streulicht zurückzuführen. Dieser Umstand war für die Partikel um 1000 nm bisher nicht bekannt. Stattdessen wurde die geringe Detektionseffizienz fälschlicherweise auf eine ungenaue Fokussierung des Partikelstrahls zurückgeführt[29].

Im Folgenden Abschnitt wird auf die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Änderungen an der optischen Detektion eingegangen, deren Ziel vor allem die Senkung des unteren Detektionslimits war.

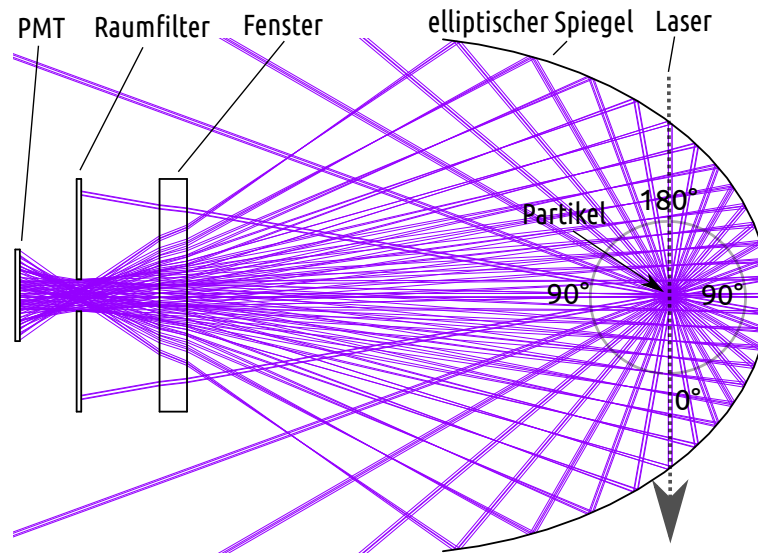
### 2.3.3 Optimierung der optischen Detektion des SPLAT

Aus Platzgründen ist es nicht möglich den PMT am ersten Laser bis kurz hinter den Raumfilter zu schieben. Daher ist der PMT schräg zur optischen Achse an den Rezipienten angebracht. Dieser Aufbau hat zur Folge, dass das Streulicht mit verminderter Intensität auf die aktive Fläche des PMT trifft und so der effektive Detektionsbereich verkleinert ist. Zu sehen ist das daran, dass die erste Detektionsstufe eine deutlich niedrigere Detektionsrate aufweist, als die zweite Stufe. Bei gleicher Effizienz würde man es andersherum erwarten, da der Partikelstrahl an der ersten Stufe noch schmaler ist.

Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit der ursprüngliche PMT durch einen Side-On PMT ersetzt. Dessen aktive Fläche befindet sich an seiner Seite. Das erlaubt es den PMT so zu montieren, dass das Streulicht senkrecht auf seine aktive Fläche trifft. Des Weiteren musste eine zusätzliche konkave Linse in den Strahlengang gebracht werden, damit das Streulicht gleichmäßig die aktive Fläche des neuen PMT ausleuchtet (Abbildung 2.10a). Die Detektionshäufigkeit von Partikeln an der ersten Stufe konnte mit dieser Maßnahme etwa verdoppelt werden.

Um kleinere Partikel detektieren zu können wurden drei Veränderungen am SPLAT vorgenommen, die alle auf eine Verbesserung der Streulichtintensität bzw. des Signal zu Rausch-Verhältnisses hinwirken.

1. Entfernung der zum Aufteilen des Laserstrahls verwendeten Glasfaser. Stattdessen Einsatz eines zusätzlichen Lasers mit einer Wellenlänge von 405 nm.
2. Einsatz von schräg zur optischen Achse eingebauten Fenstern und von mehreren Lochblenden zur Minimierung des unerwünschten Streulichts.
3. Einsatz von elliptischen Spiegeln zur Vergrößerung des erfassten Raumwinkelbereichs.

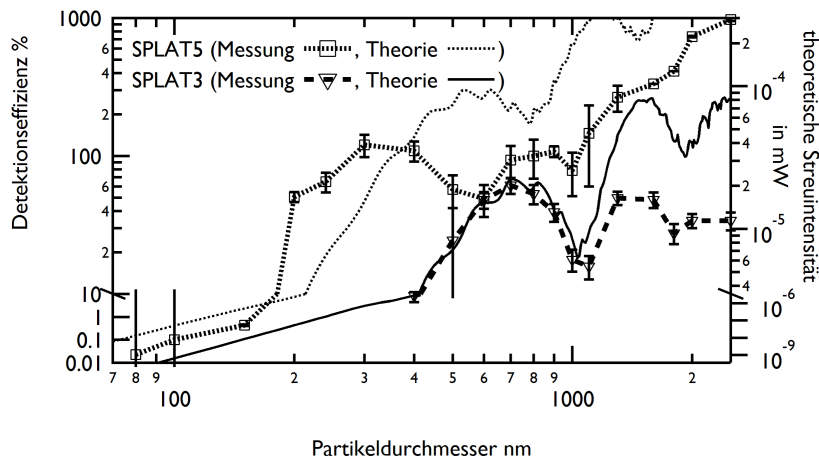


**Abbildung 2.12:** Die Abbildung zeigt schematisch den Aufbau der Streulichtdetektion im SPLAT5 und dem zu erwartenden Strahlengang. Durch den Einsatz des elliptischen Spiegels kann ein Raumwinkel von  $2^\circ$  bis  $178^\circ$  erfasst werden.

Durch Verwendung zweier Laser ohne Kopplung in eine Glasfaser wurde die Laserintensität in der Detektionsregion um den Faktor 3-4 erhöht. Gleichzeitig wurde das Hintergrundrauschen durch unerwünschtes Streulicht auf ein Niveau von etwa 80 mV an den PMT gesenkt. Der neue Detektionsaufbau orientiert sich in Bezug auf die Laserstrahlführung an [64]. Die Bauteile sind so angeordnet, dass die Partikel den Laserstrahl am ersten Fokuspunkt des elliptischen Spiegels durchfliegen. Das gestreute Licht wird am Spiegel auf den zweiten Fokuspunkt reflektiert. Dieser liegt innerhalb einer Lochblende (Durchmesser 1 mm). Dahinter sitzt ein PMT zur Detektion des Streulichts (Abbildung 2.12).

Zur Simulation der Strahlengänge wurde eine eigene Software geschrieben, durch die Strahlengänge schnell und sehr frei geplant bzw. optimiert werden können. Diese Software wurde verwendet, um die optimalen Abstände und Anordnungen der optischen Elemente zu ermitteln. Die in Abbildungen gezeigten Strahlengänge wurden mit dieser Software erstellt. Die Software wurde in Javascript implementiert. Sie berechnet den Gang einzelner Lichtstrahlen, in einem vorgegebenen optischen Aufbau in zwei Dimensionen. Der Strahlengang wird ausgehend von der Quelle inkrementell von Grenzfläche zu Grenzfläche berechnet. Der jeweilige Brechungs- bzw. Reflektionswinkel wird dabei analytisch berechnet. Die Ergebnisse werden direkt, als interaktive Vektorgrafik dargestellt.

Abbildung 2.13 zeigt die größenabhängige Detektionseffizienz des SPLAT, einmal mit Streulichtdetektion in Vorwärtsrichtung (SPLAT3) und einmal mit elliptischen Spiegeln (SPLAT5) jeweils mit der neuen aerodynamischen Linse. Dazu sind die nach der Mie Theorie berechneten Streulichtintensitäten eingezeichnet. Die konkreten Messungen wurden im Rahmen der Diplomarbeit von Eva Woltmann ausgeführt. Hierbei wurden PSL

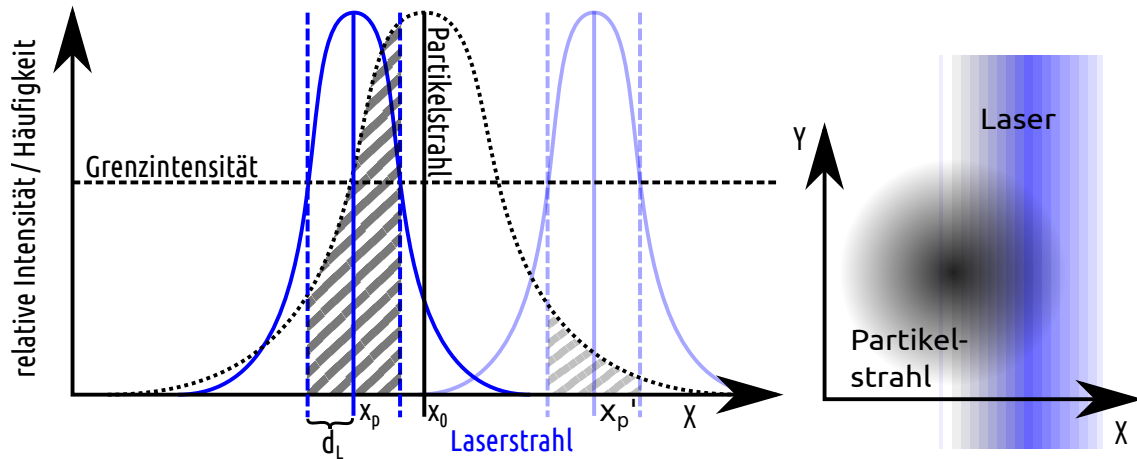


**Abbildung 2.13:** Detektionseffizienz Messungen von PSL Partikeln im SPLAT3 und SPLAT5-Aufbau. Die Werte ab  $1,1 \mu\text{m}$  weichen systematisch nach oben ab, die Ursache hierfür ist unklar, infrage kommen ein Defekt am Referenzgerät oder kleinere Partikel ( $<300 \text{ nm}$ ) die nur vom SPLAT5 detektiert werden. Die Fehlerbalken entsprechen den Schwankungen der Messwerte. Eine ausführliche Beschreibung der Versuche findet sich in [63].

Partikel bekannter Größe in das SPLAT eingebracht und die an den Detektionsstufen ermittelte Anzahl an Partikeln über ein externes Partikelzählgerät in eine Detektionseffizienz umgerechnet. Nähere Details zum Versuchsaufbau und zur Durchführungen finden sich in der Diplomarbeit von Frau Woltmann [63].

Der Verlauf der Detektionseffizienz im SPLAT3 lässt sich sehr gut mithilfe der Mie-Theorie erklären. Die Abweichung im Bereich der großen Partikel (ab  $1,6 \mu\text{m}$ ) ist auf eine vergrößerte Partikelstrahlbreite zurückzuführen, die die Detektionseffizienz senkt (siehe nächsten Abschnitt). Das SPLAT5 zeigt deutlich bessere Detektionseffizienzen als das SPLAT3. Der Verlauf zeigt wie erwartet keine gute Übereinstimmung mit der theoretischen Streulinienintensität, da diese insgesamt sehr hoch liegt und ab einem Durchmesser von etwa  $300 \text{ nm}$  keinen großen Einfluss mehr auf die Detektionshäufigkeit haben sollte. Ab etwa  $1,1 \mu\text{m}$  weichen die Messwerte des SPLAT5 deutlich nach oben ab, die Ursachen hierfür sind unbekannt, möglich wäre ein Defekt am Referenzgerät oder auch kleinere Partikel ( $<300 \text{ nm}$ ) die nur das SPLAT5 detektiert. Um diesen Umstand zu ergründen sind weiterführende Messungen mit anderen externen Referenzgeräten nötig. Insgesamt lässt sich aber im neuen Aufbau die gewünschte sehr gute Detektionseffizienz über einen weiten Partikelgrößenbereich insbesondere im Bereich bis  $500 \text{ nm}$  und um  $1000 \text{ nm}$  feststellen. Weitere Optimierungsmöglichkeiten sind noch im Bereich der Unterdrückung von unerwünschtem Streulicht und in der Verwendung von intensiverem Laserlicht zu finden.

Nachdem nun die Grundlagen der optischen Detektion bekannt sind, wird im Folgenden Abschnitt die Charakterisierung der aerodynamische Linse zusammen mit den Verbesserungen im Bereich der optischen Partikel detektion vorgestellt.



**Abbildung 2.14:** Schematische Darstellung der Überlappung von Partikelstrahl (schwarz) und Laserstrahl (blau). Die Grenzintensität bestimmt, ab welcher Lichtintensität Partikel genügend Licht streuen, um detektiert zu werden. Alle Partikel innerhalb der effektiven Laserstrahlbreite ( $\pm d_L$ ) werden detektiert (grau schraffiert). Für die Untersuchung der Partikelstrahleigenschaften wird die relative Position des Laserstrahls ( $x_p, x'_p$ ) zum Partikelstrahl ( $x_0$ ), durch ein Verkippen der Linse, systematisch in kleinen Schritten verändert. Dadurch wird jeder Bereich des Partikelstrahls mehrmals erfasst. Das linke Bild verdeutlicht die Integrationsrichtungen, der Laser verläuft in y-Richtung und die Partikel fliegen in z Richtung.

### 2.3.4 Charakterisierung des Partikelstrahls und der Partikeldetektion mithilfe des Autoscans

Die optische Partikeldetektion ist essentiell für einen effizienten Betrieb des SPLAT. Nur durch eine gute Detektion der Partikel ist es möglich wiederholt gezielt zu ablatieren. Die Detektionseffizienz wird daher in diesem Kapitel genauer behandelt. Zunächst werden die, der Auswertung zugrunde liegenden Annahmen vorgestellt und daraus die Beziehung der Detektionseffizienz von der Partikelstrahlbreite und der effektiven Laserstrahlbreite abgeleitet. Diese Beziehung wird anschließend verwendet, um mithilfe umfangreicher Messungen, die Partikelstrahlbreite und die effektive Laserstrahlbreite in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser zu bestimmen. Die im Folgenden verwendeten Messwerte mit der neuen aerodynamischen Linse, wurden im Rahmen der Diplomarbeit von Eva Woltmann [63] unter Anleitung des Autors dieser Arbeit gewonnen.

#### 2.3.4.1 Theorie zur Bestimmung von Partikelstrahlbreite und effektiver Laserstrahlbreite

Die in Abschnitt 2.2.4 vorgestellte Methode, des systematischen und automatischen Abfahrens von vorgegebenen Positionen der aerodynamischen Linse, dient primär zur Bestimmung der optimalen Messposition. Darüber hinaus lassen sich aus den Messwerten unter der Annahme einiger physikalisch sinnvoller Bedingungen folgende Parameter ermitteln:

- die Partikelstrahlbreite (sie bezeichnet die physikalische Ausdehnung des Partikelstrahls senkrecht zur Flugrichtung der Partikel)
- die Divergenz des Partikelstrahls
- die effektive Laserstrahlbreite (sie bezeichnet die Größe des Bereichs, indem die Lichtintensität hoch genug ist, um ein detektierbares Streulichtsignal zu erzeugen)
- die minimale Laserenergie, die auf ein Partikel fallen muss, um ein detektierbares Streulichtsignal zu erzeugen.

Die zugrunde liegenden Annahmen lauten:

1. Der Partikelstrahl hat radial ein gaussförmiges Profil.
2. Auf dem Weg zur Detektionsregion gehen keine Partikel verloren.
3. Das Profil des Laserstrahls hat eine steigende und eine fallende Flanke. Dazwischen bleibt die Lichtintensität oberhalb der Grenzintensität.

Die erste Annahme gilt aufgrund des rotationssymmetrischen Aufbaus der aerodynamischen Linse als plausibel. Die zweite Annahme gilt nur für einen gewissen Größenbereich, da der Partikelstrahl für kleine Partikel eine zu große Divergenz hat, um ohne Verluste durch die Öffnungen der differentiellen Pumpstrecke zu gelangen und die großen Partikel impaktieren bereits an den Blenden der aerodynamischen Linse. Die dritte Annahme ist allgemein gültig, wenn eine homogene Lichtquelle verwendet wird, denn es wird explizit keine spezielle Form des Laserprofils angenommen.

Aus Annahme 1. und 2. ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Verteilung der Partikel senkrecht zur Fokusachse der aerodynamischen Linse einer 2D Normalverteilung um den Punkt  $(x_0, y_0)$  entspricht. Die 1. Annahme bestimmt dabei die Form der Verteilung (Gauss-Glockenkurve) mit der Breite  $\sigma$  und die 2. Annahme gibt die Normierung der Verteilung vor. Es ergibt sich folgende Gleichung für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $p(x, y)$  eines Partikels am Ort  $x, y$ .

$$p(x, y) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{(x-x_0)^2+(y-y_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.18)$$

Somit lässt sich der Anteil der Partikel ( $n$ ) die an einer Position  $(x_p, y_p)$  gesehen werden über die Integration von Gleichung 2.18 beschreiben. Die Integration in x-Richtung verlaufe senkrecht zum Laserstrahl, so sind die Integrationsgrenzen durch die effektive Laserstrahlbreite ( $\pm d_L$ ) gegeben. Die y-Richtung entspreche der Laserstrahlrichtung, in der der Laser im Prinzip eine unendliche Ausdehnung hat und so die Integration von  $-\infty$  bis  $+\infty$  verläuft.

$$\begin{aligned}
n(x_p, y_p) &= \int_{x_p-d_L}^{x_p+d_L} \int_{-\infty}^{+\infty} p(x, y) dy dx \\
n(x_p) &= \frac{1}{2} \left( \operatorname{erf} \left( \frac{x_p + d_L - x_0}{\sqrt{2}\sigma} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{x_p - d_L - x_0}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right) \quad (2.19)
\end{aligned}$$

Abbildung 2.14 gibt eine schematische Übersicht über den Zusammenhang von Partikelstrahl und Laserstrahl. Durch den Autoscan wird die Position systematisch in  $x$  Richtung variiert und für jede Position die Anzahl an optisch detektierten Partikel gemessen. Gleichzeitig wird mit einem externen Referenzgerät die Partikelkonzentration des beprobten Aerosols bestimmt. Durch Normieren auf die Anzahl an Partikeln, die in das Gerät eingetreten sind, lässt sich so die Detektionrate  $n(x, y)$  für jede Position bestimmen. Der Verlauf der Detektionsrate in Abhängigkeit von  $x$  gibt nach Gleichung 2.19 neben der optimalen Messposition  $x_0$  auch die Partikelstrahlbreite  $\sigma$  und die effektive Laserstrahlbreite  $d_L$ .

Die effektive Laserstrahlbreite bezeichnet den Abstand den ein Partikel vom Zentrum des Laserstrahls entfernt sein darf, um gerade noch detektiert zu werden. Die einzige Annahme, die bis hier über den Laserstrahl gemacht wurde, besagt lediglich, dass das Laserprofil die Grenzintensität einmal überschreitet und irgendwann wieder darunter fällt.

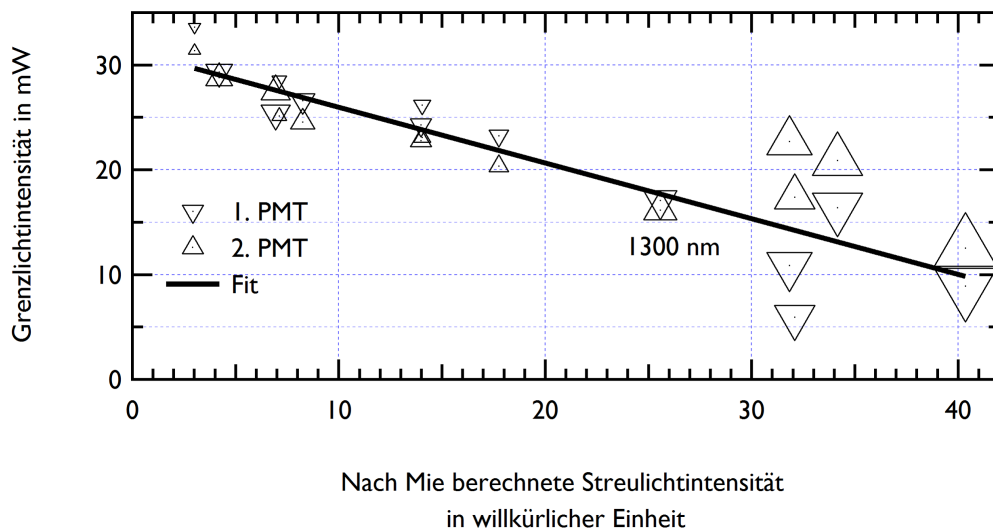
Kennt man die Eigenschaften des Laserstrahls wie Strahlform (Gauss Kurve), Strahlbreite und Intensität, lässt sich die Grenzlichtintensität  $I_G$  angeben, die auf ein Partikel fallen muss, damit die gestreute Lichtmenge groß genug ist, um detektiert zu werden. Macht man folgende Annahmen

1. Der Laserstrahl hat ein gaussförmiges Energieprofil.  
(Das ist z.B. für aus Glasfasern austretende Laserstrahlen meist der Fall.)
2. Der  $\frac{1}{e}$ -Durchmesser des Laserstrahls  $d_{Le}$  ist bekannt.  
(Er bezeichnet die Entfernung, bei der die Intensität auf  $1/e$  abgefallen ist und liegt im SPLAT3 bei etwa  $180 \mu\text{m}$ .)
3. Die Intensität  $I_L$  der Laser ist bekannt.  
(Im SPLAT3 beträgt sie etwa  $40 \text{ mW}$ .)

Dann ist die Grenzintensität gegeben durch

$$I_G = I_L e^{-\frac{d_L}{d_{Le}}} \quad (2.20)$$

Die Grenzlichtintensität für Partikel unterschiedlicher Größe sollte sich antiproportional zu ihrer theoretisch nach Mie berechneten Menge an Streulicht verhalten. Abbildung 2.15 zeigt ein Streudiagramm von den mit Gleichung 2.20 aus den effektiven Laserstrahlbreiten berechneten Grenzintensitäten mit den nach Mie berechneten Streulichtintensitäten. Bis etwa  $1,3 \mu\text{m}$  zeigen die Ergebnisse eine gute Korrelation und wie

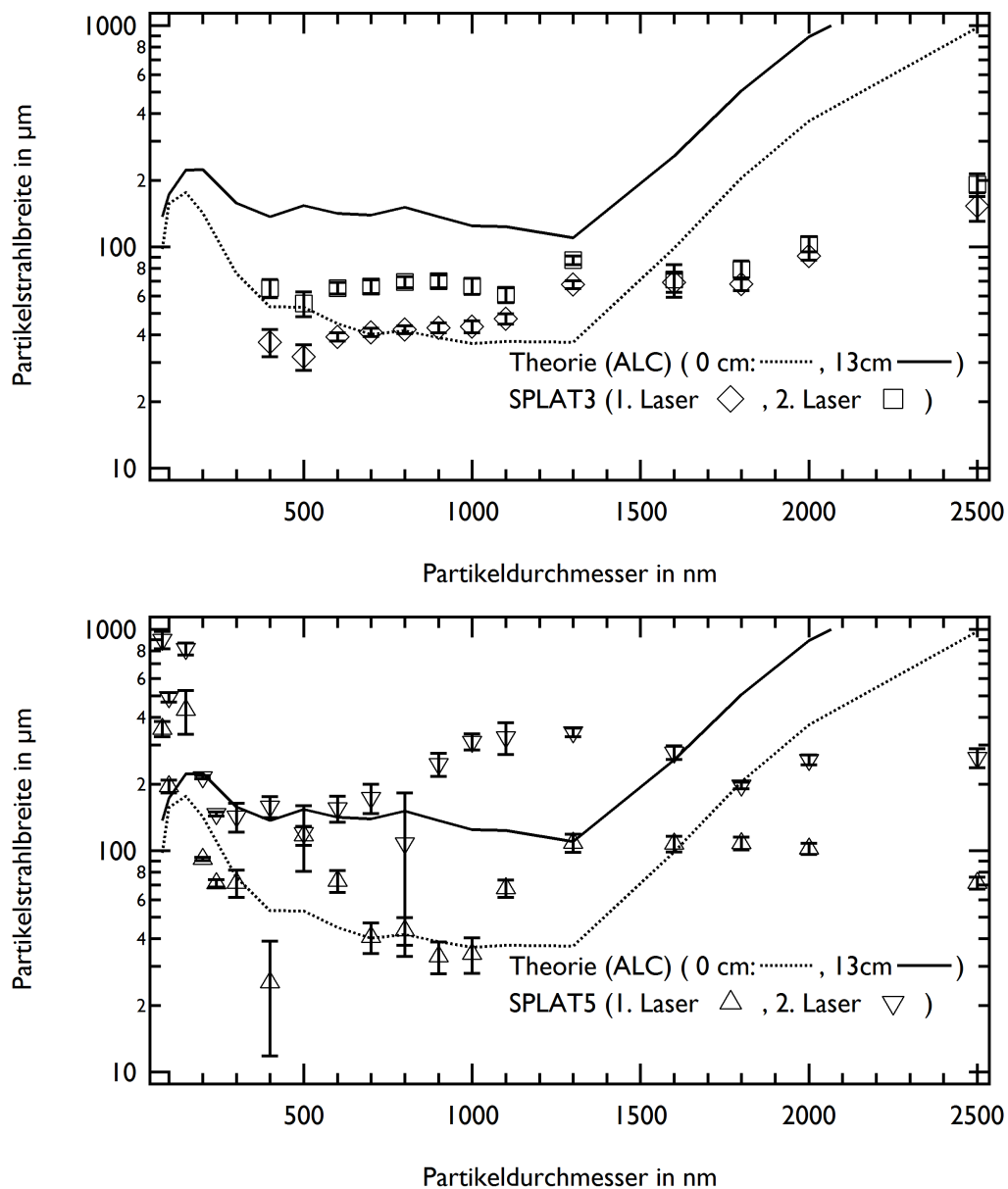


**Abbildung 2.15:** Von Autoscan Messungen abgeleitete Grenzlichtintensitäten (Lichtintensität die auf ein Partikel fallen muss, damit es vom PMT detektiert wird) aufgetragen gegen die nach Mie berechneten Streulichtintensitäten, für verschiedene Partikelgrößen (Markergröße). Die Werte folgen dem erwarteten linearen Zusammenhang ( $r^2 = 0.92$ ; ohne  $1,6 \mu\text{m} - 2,0 \mu\text{m}$ ) bis zu einem Partikeldurchmesser von etwa  $1,3 \mu\text{m}$ . Die Abweichungen insbesondere bei den großen Partikeln lassen sich durch kleine Variationen des Abstands vom Partikelstrahl zur Sammellinse und durch Abweichungen des tatsächlichen Partikeldurchmessers erklären.

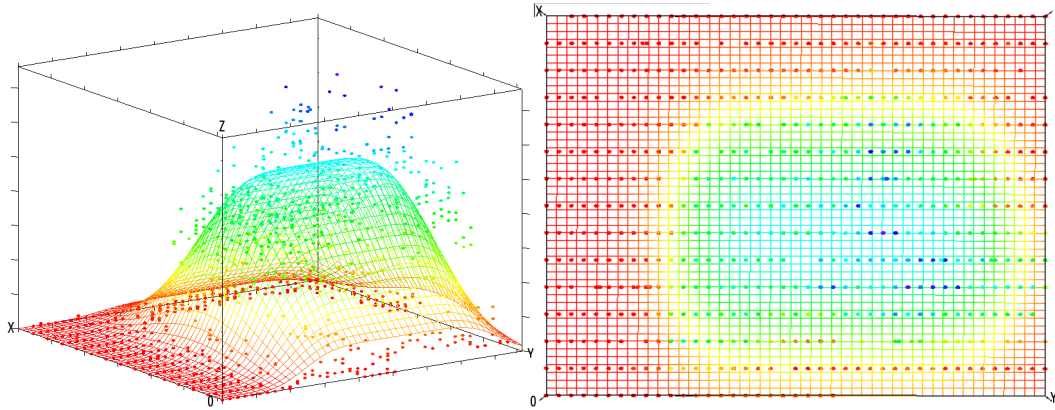
erwartet eine lineare Abhängigkeit. Die Abweichungen der Werte für größere Partikel sind vermutlich auf Ungenauigkeiten in der Partikelgröße und im Abstand zur Sammellinse zurückzuführen. Denn wie Abbildung 2.11 gezeigt hat, ist die Menge an gesammeltem Streulicht für Partikel größer als  $1,3 \mu\text{m}$  sehr stark von diesem Abstand abhängig.

Die Divergenz des Partikelstrahls kann durch den Vergleich der Partikelstrahlbreite an den beiden Detektionsstufen und deren Abstand zueinander ermittelt werden.

Abbildung 2.16 zeigt eine Übersicht über die an den Detektionsstufen des SPLAT3 und SPLAT5 ermittelte Partikelstrahlbreite in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Zusätzlich ist der mithilfe des Aerosol-Lens-Calculator (ALC) berechnete Verlauf der Partikelstrahlbreite in 0 cm und 13 cm Entfernung zum Ausgang der Linse eingezeichnet. Der ALC wird im nächsten Abschnitt genauer beschrieben und die hier verwendeten Daten erläutert. Die Messwerte zeigen eine relativ konstante Partikelbreite von etwa  $40 \mu\text{m}$  nach 3 cm im Partikelgrößenbereich von  $400 \text{ nm}$  bis  $1 \mu\text{m}$  und dann steigende Werte bis hin zu etwa  $150 \mu\text{m}$  für Partikel mit einem Durchmesser von  $2,5 \mu\text{m}$ . Die Messwerte im SPLAT3 am zweiten Laser und im SPLAT5 am ersten Laser, die beide in einen Abstand von etwa 6 cm sitzen, zeigen im Rahmen der Fehler eine gute Übereinstimmung. Allerdings weisen die Messwerte im SPLAT5-Aufbau größere Schwankungen auf. Die zum einen auf die bereits erwähnten Probleme mit der externen Referenz (vgl. Abbildung 2.13) zurückgehen und zum anderen durch den Einfluss der elliptischen Spiegel bedingt sind, da deren Sam-



**Abbildung 2.16:** Von Autoscan Messungen abgeleitete Partikelstrahlbreite in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser für SPLAT3 (oben) und SPLAT5 (unten). Die Abstände zum Ausgang der aerodynamischen Linse betragen etwa 3 cm und 6 cm im SPLAT3 und 6 cm und 13 cm im SPLAT5. Die Fehlerbalken entsprechen den Unsicherheiten der Anpassungen. Die eingezeichneten Linien zeigen die Partikelstrahlbreite wie abgeleitet von Rechnungen mit dem Aerosol-Lens-Calculator (ALC) [59] am Ausgang der Linse und in 13 cm Abstand (Details s. Abschnitt 2.3.4.2).



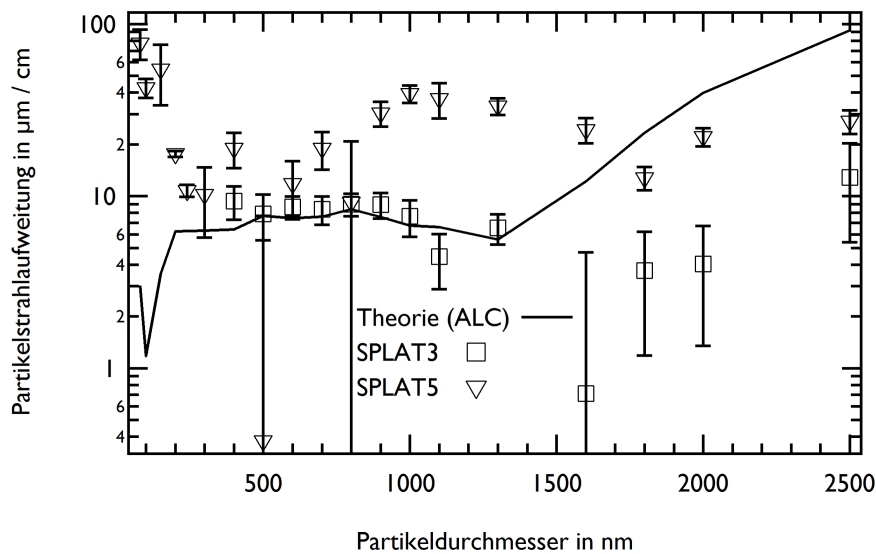
**Abbildung 2.17:** Beispielhafter 2D-Fit für einen Autoscan-Durchlauf mit PSL Partikeln (600 nm) im SPLAT5-Aufbau (links: Übersicht; rechts: Draufsicht entlang Z). Die X- und Y-Achse entsprechen der Position, der aerodynamischen Linse. Auf der Z-Achse und farblich codiert ist die Anzahl an detektierten Partikeln pro Linseposition (pro Messposition ein Punkt insgesamt 615) aufgetragen. Das Gitterprofil entspricht einem Fit der Messwerte unter Verwendung der Gleichung 2.21.

meleffizienz vom Abstand der Partikel zum Fokuspunkt des Spiegels abhängt. Damit ist die Bedingung, dass die Partikel unabhängig von der y-Richtung detektiert werden, nicht mehr gegeben. Im eindimensionalen Fit führt das zu einer künstliche Verbreiterung des Partikelstrahls. Dieser Effekt ist umso größer je mehr Partikel außerhalb des Fokusbereichs liegen und tritt aufgrund der Strahldivergenz am zweiten Spiegel stärker auf als am ersten. Dieser Umstand kann durch die Einführung einer effektiven Fokusbreite  $f_L$  als Integrationsgrenze in y-Richtung berücksichtigt werden.

$$\begin{aligned}
 n(x, y) &= \int_{-d_L - f_L}^{d_L + f_L} \int p(x, y) dy dx \\
 n(x_p, y_p) &= \frac{1}{4} \left( \operatorname{erf} \left( \frac{x_p + d_L - x_0}{\sqrt{2}\sigma} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{x_p - d_L - x_0}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right) \\
 &\quad \cdot \left( \operatorname{erf} \left( \frac{y_p + f_L - y_0}{\sqrt{2}\sigma} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{y_p - f_L - y_0}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right) \quad (2.21)
 \end{aligned}$$

Abbildung 2.17 stellt beispielhaft den Verlauf einer Autoscanmessung von PSL Partikeln mit einem Durchmesser von 600 nm vor, die mithilfe von Gleichung 2.21 angefitet wurde.

Allerdings muss, um solch einem zweidimensionalen Fit durchführen zu können, deutlich mehr Messzeit verwendet werden als für einen eindimensionalen Fit, um eine entsprechende statistische Genauigkeit zu erlangen. Da das den zeitlichen Rahmen der Diplomarbeit von Frau Woltmann überschritten hätte, wurde hierauf verzichtet und die Auswertung der Messwerte mit Gleichung 2.19 durchgeführt.



**Abbildung 2.18:** Mit Autoscan Messungen ermittelte Partikelstrahlaufweitung im SPLAT3 und im SPLAT5 in Abhängigkeit der Partikelgröße. Die Fehlerbalken entsprechen den Unsicherheiten der Anpassungen. Die durchgezogene Linie zeigt die Partikelstrahlaufweitung, die unter den in Abschnitt 2.3.4.2 genannten Einschränkungen mit dem Aerosol-Lens-Calculator [59] berechnet wurden.

Abbildung 2.18 zeigt die, aus den Messwerten von Abbildung 2.16, gewonnenen Partikelstrahldivergenzen. Die Ergebnisse für das SPLAT3 und das SPLAT5, bei denen die selbe aerodynamische Linse eingebaut ist, sind im Bereich bis 800 nm vergleichbar. Ab 900 nm weichen die Ergebnisse des SPLAT5 systematisch nach oben ab. Wie beschrieben ist dieser Effekt ein Artefakt aus der 1D Anpassung der Messwerte mithilfe von Gleichung 2.19, bei der die Fokusbreite des Spiegels nicht berücksichtigt wird und es so einer scheinbaren Erhöhung der Partikelstrahlbreite am zweiten Laser kommt. Des Weiteren lässt sich feststellen, dass die vom ALC berechneten Partikelstrahlbreiten im Bereich bis 1600 nm gut mit den Messwerten übereinstimmen, aber die Divergenz für größere Partikel deutlich überschätzt wird.

Der folgende Abschnitt stellt den ALC kurz vor und beschreibt wie er im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde.

### 2.3.4.2 Aerosol Lens Calculator

Wang und McMurry [59] haben aufbauend auf zahlreichen numerischen Simulationen ein Computerprogramm (ALC Aerosol-Lens-Calculator) in Microsoft Excel entwickelt. Der ALC ermöglicht es die Eigenschaften von aerodynamischen Linsen abzuschätzen bzw. die Geometrie neuer Linsen mit gewünschten Eigenschaften zu berechnen. Das Programm wurde auch beim Design der neuen im SPLAT3 und SPLAT5 eingesetzten Linse verwendet [21]. Es enthält von Simulationen abgeleitete Parametrierungen und berechnet von Blende zu Blende iterativ die Partikelstrahleigenschaften.

Die Rechnungen des ALC sollen mit den aus den Messwerten abgeleiteten Partikelstrahleigenschaften verglichen werden, um zu entscheiden wie physikalisch sinnvoll die Ergebnisse der Autoscan Messungen sind. Der ALC gibt direkt eine Abschätzung über die zu erwartende Partikelstrahlbreite und Divergenz einer Linse aus. Leider liegen die in dieser Arbeit bestimmten Werte deutlich unter den Ergebnissen des ALC. Eine Erklärung ist, dass der ALC den Einfluss der Beschleunigungsdüse stark überschätzt.

Die dem ALC zugrunde liegenden numerischen Simulation berechnen zunächst den Gasfluss innerhalb der Linse und simulieren anschließend die Bewegung einzelner Partikel im berechneten Strömungsfeld. Die Kraft die auf ein sphärisches Partikel in einem Gasstrom ausgeübt wird, hängt dabei vom Druck bzw. der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle ab. Das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge der Gasmoleküle zur Partikelgröße wird Knudsenzahl  $K_n$  genannt. Im Bereich kleiner Knudsenzahlen ( $K_n \ll 1$ ) wird der Kraftübertrag vom Gas auf das Partikel mit den Navier-Stokes Gleichungen beschrieben. Wobei die Kraft proportional zum Durchmesser der Partikel ist.

Für Knudsenzahlen im Bereich von 1 hat Cunningham einen Korrekturfaktor entwickelt, der in Simulationen gemeinhin zur Anwendung kommt. Alternativ dazu lässt sich die Kraft auch aus der kinetischen Gastheorie herleiten [16]. Bailey et al. [3] haben diese und weitere Theorien zum Zusammenhang zwischen der wirkenden Kraft und dem Partikeldurchmesser im Bereich von Knudsenzahlen zwischen 0 und 1 untersucht und sind zu dem Ergebnis gekommen, dass der von der kinetischen Gastheorie abgeleitete Zusammenhang oberhalb einer Knudsenzahl von etwa 0,1 viel geringere Fehler aufweist als die auf Navier-Stokes basierenden Näherungen. Die Knudsenzahl innerhalb der Linse bewegt sich zwischen etwa 2 zu Beginn der Linse und etwa 4000 an deren Ende [66].

Da die Autoren des ALC die Navier-Stokes Gleichung in Verbindung mit der Korrektur nach Cunningham benutzen, sind die Abschätzungen des ALC für die Partikelstrahlaufweitung an der letzten Düse mit relativ großen Fehlern behaftet. Deshalb werden die Messwerte nicht mit der vom ALC abgeschätzten und ausgegebenen Partikelstrahldivergenz verglichen, sondern die Divergenz des Partikelstrahls aus der mit dem ALC berechneten Breite an der letzten und vorletzten Blende vor der Düse bestimmt.

Wie in Abbildung 2.18 gezeigt, stimmen die auf diese Art gewonnenen Werte mit den, von den Messwerten abgeleiteten Divergenzen zumindest für den SPLAT3-Aufbau unterhalb von 1300 nm gut überein. Auch für den direkten Vergleich der ALC-Ergebnisse mit den gemessenen Partikelstrahlbreiten (Abbildung 2.16) wurde die Breite des Partikelstrahls am Ausgang der aerodynamischen Linse mit der vom ALC berechneten Breite an der vorletzten Blende abgeschätzt.

Auf diese Art kann der Verlauf der Messwerte zwischen 100 nm und 1,6  $\mu\text{m}$  relativ gut mit dem ALC erklärt werden. Partikel kleiner als 100 nm sind schlechter und Partikel größer als 1,6  $\mu\text{m}$  besser fokussiert als mit dem ALC berechnet. Die Abweichung der kleinen Partikel kann vermutlich mit der Geometrie der ersten Vakuumkammer erklärt werden. Für die Simulationen wurde angenommen, dass hinter der letzten Düse ein Rohr mit gleichem Durchmesser wie vor der Düse verläuft. Diese Annahme trifft in unserem Aufbau nicht zu. Hier liegt die Düse mitten im Gerät und die Stromlinien des Gastroms werden viel breiter bzw. zeigen direkt zur Pumpe.

Nachdem die Partikel in das SPLAT überführt und ihre Geschwindigkeit bestimmt

wurde, und die dahinter liegenden physikalischen Prozesse und Abhängigkeiten etwas näher betrachtet wurden, wird im nächsten Abschnitt die Ablation der Partikel mit der anschließenden Analyse der entstehenden Ionen beleuchtet.

### 2.3.5 Diskussion der Ergebnisse

Umfangreiche Messungen haben ergeben, dass Gleichung 2.19 geeignet ist den Verlauf der Autoscan Messwerte zu beschreiben. Der Vergleich mit theoretischen Rechnungen nach Mie und mit dem ALC zeigt, dass die beiden Fitparameter Laserstrahlbreite und Partikelstrahlbreite auf physikalischen Gesetzmäßigkeiten beruhen. Damit wurde eine sehr wertvolle Methode gefunden, um den Partikelstrahl und die optische Detektion im SPLAT zu charakterisieren. Der Aufwand für den Benutzer die über 600 Messpositionen pro Partikelgröße systematisch abzufahren, wurde durch die Einführung der Schrittmotoren und des Autoscans auf das Wechseln der Partikelgröße reduziert.

Die Auswertung der Messungen belegt, dass die neue aerodynamische Linse des SPLAT wie gewünscht einen weiten Partikelgrößenbereich von etwa 200 nm bis 2  $\mu\text{m}$  zu einem Partikelstrahl fokussiert, der sehr fein ist ( $1\sigma$  von etwa 100  $\mu\text{m}$  in 6 cm Entfernung), und insbesondere eine geringe Divergenz von etwa 10  $\mu\text{m}/\text{cm}$  (57 mrad) aufweist. Für die Messungen mit dem SPLAT5 Aufbau ist die Fokusbreite der elliptischen Spiegel zu berücksichtigen. Insgesamt ist darauf zu achten, dass die vermessene Partikelgröße möglichst monodispers ist und das externe Referenzgerät zuverlässig funktioniert.

Eine Weiterentwicklung der Methode könnte auch die Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse bestimmen, indem der Laserstrahl so breit und intensiv ausgelegt wird, dass die effektive Laserbreite den gesamten Partikelstrahl umfasst.

## 2.4 Partikelablation

Die gezielte Ablation von frei fliegenden Partikeln mithilfe eines kurzen Laserpulses, erfordert ein hohes Maß an zeitlicher und räumlicher Präzision. Wird ein Partikel von einem Laserpuls getroffen, laufen verschiedene Prozesse gleichzeitig ab, an deren Ende das Partikel wenn möglich ganz oder teilweise verdampft und die Dampfmoleküle ionisiert sind. Der folgende Abschnitt gibt eine kurze Übersicht über bekannte Wege zur Ionenbildung. Anschließend wird der im SPLAT verwendete Aufbau vorgestellt.

### 2.4.1 Laserablation einzelner Aerosolpartikel

Das Ziel der Partikelablation ist es, die Partikel möglichst vollständig zu verdampfen und zu ionisieren. Die dazu notwendigen Energiedichten werden mithilfe eines kurzwelligen hochenergetischen Laserpulses erreicht. Um abschätzen zu können welche Energie nötig ist, um aus Partikeln gasförmige Ionen zu erzeugen, sind je nach Partikeltyp verschiedene Vorgehensweisen möglich.

Für trockene Salzpartikel entspricht die Gitterenthalpie einem guten Referenzwert. Sie ist definiert als die bei der Bildung eines Ionengitters (Salz) aus den gasförmigen

Elementen frei werdende Energie. Kochsalz (NaCl) hat zum Beispiel eine Gitterenergie von 778 kJ/mol und eine Dichte von 2,17 g/cm<sup>3</sup>. Um ein Kochsalzpartikel mit einem Durchmesser von 1 µm zu verdampfen müssen dementsprechend rund 15 nJ aufgewendet. Bezogen auf die Querschnittsfläche des Partikels sind das etwa 1,9 J/cm<sup>2</sup>. Bei einer Pulsdauer von 8 ns entspricht das einer Leistungsdichte von etwa  $2,4 \cdot 10^8$  W/cm<sup>2</sup>. Der Durchmesser des Ablationslasers im Fokuspunkt liegt bei etwa 300 µm. So ist rein energetisch betrachtet pro Puls eine Energie in der Größenordnung von 1,3 mJ nötig, um das Kochsalzpartikel quantitativ in gasförmige Ionen zu überführen. Diese Energie beschreibt eine obere Grenze, da für die Abschätzung die Oberflächenenergie nicht berücksichtigt wurde. Die Oberflächenenergie muss das Partikel aufbringen, um seine Oberfläche zu bilden. Sie reduziert die zur Lösung des Ionengitters nötige Energie. Neben der energetischen Betrachtung muss noch die Absorptionsfähigkeit des Partikels berücksichtigt werden. Sie liegt z.B. für Kochsalz und Licht der Wellenlänge 193 nm bei etwa 90 % [60].

Für Substanzen die kein Ionengitter bilden, kann die benötigte Energie mit der Summe aus Verdampfungsenthalpie und Ionisationsenergie abgeschätzt werden. Sie liegt ebenfalls im Bereich von einigen Millijoule pro Schuss.

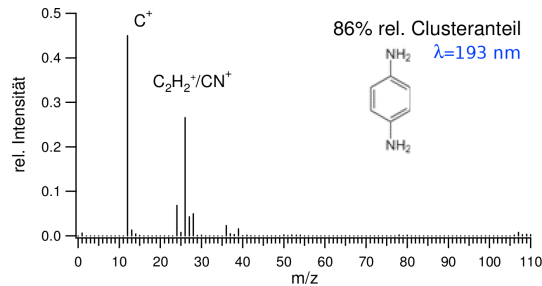
Um die nötigen Leistungsdichten zu erreichen wird der Laserstrahl fokussiert. Dabei gilt es einen Kompromiss zu finden zwischen einer möglichst hohen Energiedichte und der Ablationseffizienz des Systems. So erhöht ein geringerer Laserfokussdurchmesser einerseits die Energiedichte führt aber andererseits zu einem kleineren Bereich in dem Partikel erfolgreich ablatiert werden können.

Die Prozesse die während der Ablation eines Partikels ablaufen sind noch nicht vollständig verstanden. Der Verdampfungsschritt lässt sich gut mit thermischen Prozessen erklären [39, 49]. Durch die Lichtquanten werden im Partikel Schwingungszustände und Elektronen angeregt. Die Laserpulsdauer von einigen Nanosekunden ist dabei deutlich länger, als die Zeit, die die angeregten Elektronen benötigen, um ihre Energie an das Atomgitter weiter zugeben (einige Picosekunden). So wird ein Großteil der absorbierten Energie in Wärme umgewandelt, die zu einem Verdampfen des Partikels führt.

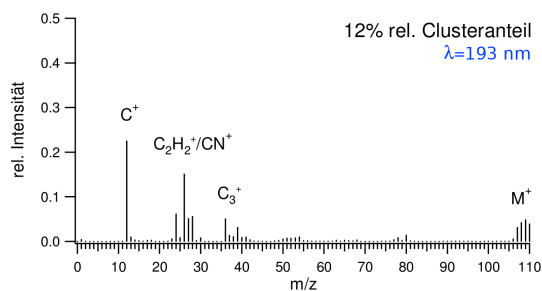
Der Prozess der Ionisation ist dagegen noch deutlich weniger gut erforscht. Bekannte Mechanismen sind Photoionisation von angeregten Molekülen, thermische Ionisation, multiphotonen Ionisation oder Resonanz verstärkte multiphotonen Ionisation (REMPI) [13, 28, 68]. Dabei beziehen sich die Modelle meist auf theoretische Überlegungen und Simulationen oder auf Experimente an Oberflächen die deutlich größer sind als der Laserstrahldurchmesser [49]. Direkte Untersuchungen zu den Mechanismen, die während der Ablation von Partikeln mit einem Durchmesser von weniger als einem Mikrometer ablaufen, sind experimentell nur schwer zu bewerkstelligen.

Besonders problematisch für die spätere Auswertung der Einzelpartikeldaten ist die fehlende Reproduzierbarkeit des Ablationsprozesses, die durch wechselnde Ablationsbedingungen hervorgerufen wird. Es variiert zum einen das Laserstrahlprofil und zum anderen die Position der Partikel innerhalb des Ablationslaserpulses von Schuss zu Schuss. Daher ist die Energiemenge die auf die Partikel einwirkt nicht konstant.

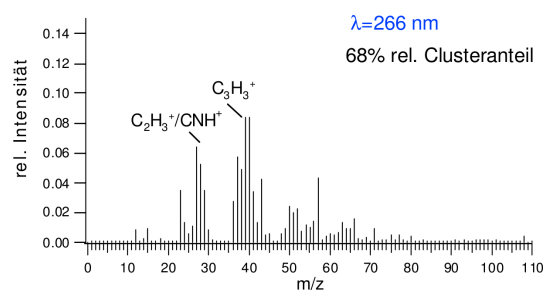
Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem in der Diplomarbeit von Friederike Freutel [20], sowie in der Diplomarbeit von Anja Roth [48] der Einfluss von unterschiedlichen Energiedichten und Wellenlängen auf den Ablationsprozess und die daraus resultie-



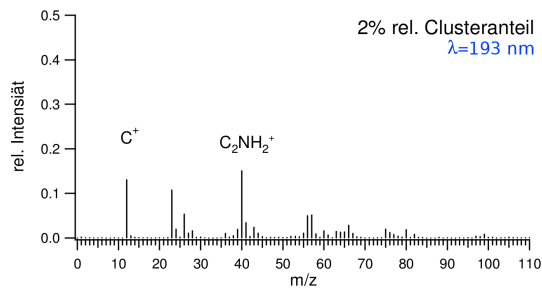
(a) Häufigster Typ von Massenspektren für Phenyldiamin bei 193 nm.



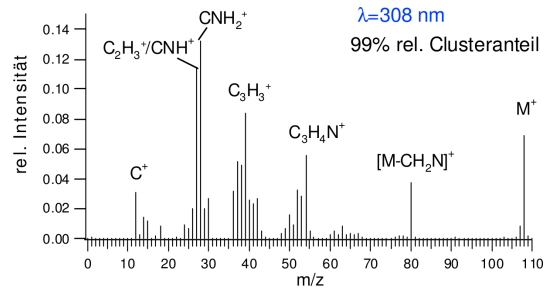
(b) Zweit häufigster Typ von Massenspektren für Phenyldiamin bei 193 nm.



(c) Häufigster Typ von Massenspektren für Phenyldiamin bei 266 nm.



(d) Dritt häufigster Typ von Massenspektren für Phenyldiamin bei 193 nm.



(e) Häufigster Typ von Massenspektren für Phenyldiamin bei 308 nm.

**Abbildung 2.19:** Übersicht über verschiedene Typen von Massenspektren für Phenyldiaminpartikel. Bei gleichen Ablationsbedingungen (links) und bei einer Veränderung der Laserwellenlänge (rechts)[48]. Es wurden mehrere hundert Partikel je Laserwellenlänge ablatiert und die erhaltenen Massenspektren nach Ähnlichkeit zusammengefasst, die Prozentsätze geben an wie viele Spektren jeweils zu einem Typ sortiert wurden.

renden Massenspektren untersucht. Beide Diplomandinnen führten unter der Betreuung des Autors Messungen am SPLAT durch und nutzten zur Auswertung der Messwerte die in dieser Arbeit entwickelten Softwareprodukte.

Es wurden Partikel aus verschiedenen organischen Substanzen untersucht. Dazu wurden von jeder Substanz mehrere Hundert Spektren aufgenommen und die erhaltenen Spektren nach Ähnlichkeit sortiert. Qualitativ lässt sich aus den Messungen zusammenfassend ableiten, dass die Fragmentierung organische Substanzen sowohl mit der eingestrahlten Leistungsdichte als auch bei einer kürzeren Wellenlänge des Lasers zunimmt (vgl. Clusteranteil in Abbildung 2.19). Des Weiteren zeigen die Arbeiten, dass es nicht möglich ist bei konstanten äußeren Bedingungen (Substanz, Wellenlänge, Energie) reproduzierbar die gleichen Massenspektren zu erhalten. So konnten bei allen gemessenen Substanzen jeweils mehrere Typen von Massenspektren beobachtet werden, die sich im Grad der Fragmentierung des Analyten unterschieden. Die Trefferrate, die das Verhältnis der Anzahl an Schüssen zur Anzahl an Massenspektren wiedergibt, ist mit einer Laserwellenlänge von 193 nm ( $ArF^*$ -Laser) am größten. Dies geht allerdings auf Kosten des chemischen Informationsgehalts. So kann bei 193 nm in vielen Fällen kein Unterschied mehr zwischen Spektren organischer Substanzen und Spektren von Rußpartikeln festgestellt werden. Daher ist die Laserwellenlänge je nach Einsatzzweck sorgfältig zu wählen.

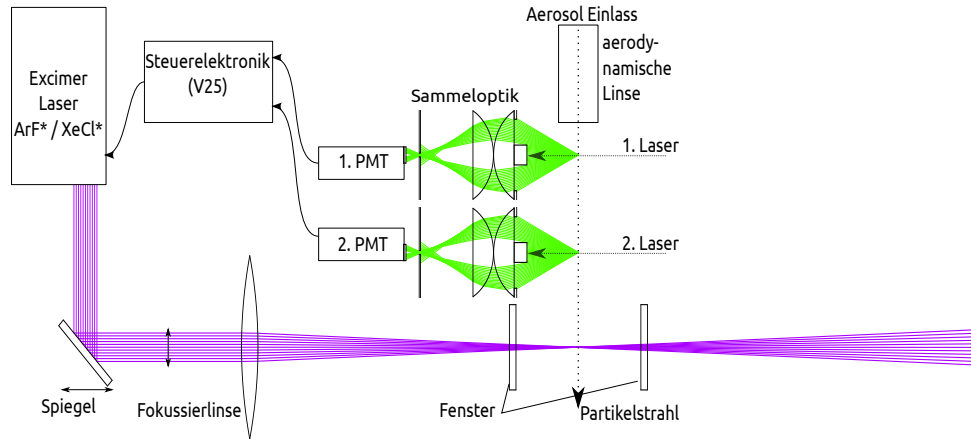
Im Folgenden wird der Aufbau der Ablation des SPLAT vorgestellt.

#### 2.4.2 Aufbau der Ablation des SPLAT

Das SPLAT verwendet zur Ablation einen Excimerlaser (Lambda Physik, Optex). Die Wellenlänge lässt sich durch die Wahl des Gasgemisches einstellen. Benutzt man eine Mischung aus Argon und Fluor, liegt die Wellenlänge des Lasers bei 193 nm und das angeregte Dimer ist  $ArF^*$ . Bei einer Mischung aus Xenon und Chlorwasserstoff bildet sich das angeregte Dimer  $XeCl^*$ , das bei seinem Zerfall Licht mit einer Wellenlänge von 308 nm ausstrahlt. Die Laserpulsdauer beträgt jeweils etwa 8 ns und die Pulsenergie beträgt bei  $ArF^*$  etwa 10 mJ und bei  $XeCl^*$  etwa 5 mJ. Die Gasgemische wurden fertig konfektioniert von AirLiquide bezogen und liegen in 10 l Druckflaschen vor.

Der Laser wird von der Steuerelektronik des SPLAT ausgelöst. Der aus dem Gehäuse tretende Laserstrahl hat eine Dimension von 7 mm x 4 mm. Das UV-Licht wird über einen Spiegel um 90° umgelenkt und durch eine Quarzglas Linse mit einer Brennweite von 300 mm in die Ablationsregion fokussiert. Der Strahldurchmesser in der Ablationsregion liegt bei etwa 300 µm. Abbildung 2.20 zeigt schematisch die Bauteile des SPLAT, die nötig sind, um einzelne Aerosolpartikel gezielt zu ablatieren. Im Rahmen der Arbeit wurde dabei die Möglichkeit der Verwendung eines anderen Gasgemisches und der Einbau einer Irisblende in den Strahlengang des Lasers genutzt, um gezielt die Wellenlänge beziehungsweise die Energiedichte des Lasers zu variieren. Zur Justage lässt sich die Position des Ablationslaserstrahls über ein Verschieben des Umlenkspiegels verändern.

Der nächste Abschnitt beschäftigt sich mit der Detektion der durch die Ablation gebildeten Ionen und mit der Bestimmung ihres m/z-Wertes.



**Abbildung 2.20:** Schematische Übersicht über die nötigen Bauteile zur Ablation von einzelnen Partikeln im SPLAT. Nachdem ein Partikel an zwei cw-Laserstrahlen detektiert wurde, erhält der Ablationslaser von der Steuerelektronik (V25) zur richtigen Zeit das Auslösesignal für den Laserlichtpuls. Die Position des Ablationslaserstrahls lässt sich durch Verschieben des Umlenkspiegels variieren.

## 2.5 Flugzeitmassenspektrometrie

Um Informationen über die chemische Zusammensetzung der ablatierten Aerosolpartikel zu erhalten, werden die entstandenen Ionen analysiert. Für die Einzelpartikelanalyse bietet sich die Flugzeitmassenspektrometrie an. Dazu findet die Ablation der Partikel innerhalb eines starken elektrischen Feldes  $E$  statt, das die Ionen beschleunigt. Danach durchfliegen die Ionen eine "lange" feldfreie Strecke  $s_{tof}$  und treffen schließlich auf einen Detektor. Die Gesamtdauer  $t_{tof}$  wird bestimmt durch die Zeit, die die Ionen benötigen, um die "lange" Strecke zurückzulegen. Es folgt eine kurze Herleitung von  $t_{tof}$ , auf die im weiteren Text zurückgegriffen wird.

Das initiale elektrische Feld wird zwischen zwei Elektroden erzeugt, die sich in einem Abstand  $d_G$  zueinander befinden und zwischen denen die Spannungsdifferenz  $\Delta U$  anliegt.

$$E = \frac{\Delta U}{d_G} \quad (2.22)$$

Die Ionen erfahren somit direkt nach ihrer Entstehung eine beschleunigende Kraft  $F_E$ , die proportional zur Ladung  $ze$  des Ions und zur Feldstärke ist.

$$F_E = zeE = ze \frac{\Delta U}{d_G} \quad (2.23)$$

Die aus der auf das Ion wirkenden Kraft resultierende Beschleunigung  $a$  ist dementsprechend proportional zur Feldstärke und zum Verhältnis der Ladung und der Masse  $m$  des Ions.

$$a = \frac{F}{m} = \frac{ze}{m} E = \frac{ze}{m} \frac{\Delta U}{d_G} \quad (2.24)$$

Die Ionen erfahren solange eine Beschleunigung bis sie eine Elektrode erreicht haben. Dabei legen sie den Weg  $s_B$  zurück. Die Zeit  $t_b$ , die sie benötigen um diese Strecke zurückzulegen ,

$$t_B = \sqrt{\frac{2s_B}{a}} \quad (2.25)$$

entspricht der Dauer ihrer Beschleunigung. Ihre Geschwindigkeit  $v_B$  am Ende der Beschleunigung ist gegeben durch

$$v_B = \sqrt{2as_B} \quad (2.26)$$

Entsteht das Ion in der Mitte zwischen den beiden Elektroden  $s_B = \frac{d_G}{2}$ , so ergibt sich die einfache Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Ionen und ihrem  $m/z$ -Wert.

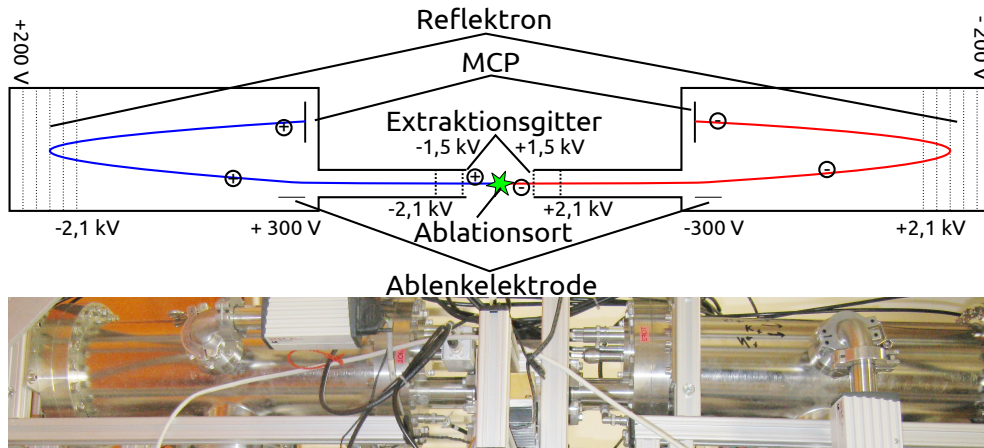
$$v_B = \sqrt{\frac{z}{m}e\Delta U} \quad (2.27)$$

Bestimmt man die Zeit  $t_{tof}$  die ein Ion benötigt, um eine vorgegebene Strecke  $s_{tof}$  bei dieser Geschwindigkeit zurückzulegen, so ist sie proportional zur Quadratwurzel von dessen  $m/z$ -Wert.

$$t_{tof} = \frac{s_{tof}}{v_B} = \sqrt{\frac{m}{z}e} \frac{s_{tof}}{\sqrt{\Delta U}} \quad (2.28)$$

Über diesen Zusammenhang ist es möglich aus dem zeitabhängigen Verlauf des Signals eines Detektors, der in der Flugbahn der Ionen liegt, Rückschlüsse auf die Art der entstandenen Ionen zu ziehen. Als Ionendetektoren werden überwiegend Multikanalplatten (MCP multi-channel-plate) benutzt. Beim Auftreffen eines Ions wird innerhalb eines MCP eine Elektronenkaskade ausgelöst. Der so entstehende Strom ist proportional zur Menge an einschlagenden Ionen und zu deren kinetischer Energie. Dessen zeitlicher Verlauf entspricht dem Flugzeitspektrum der Ionen. Dieses Signal wird typischerweise über einen Vorverstärker an die Datenaufnahme geleitet. Als Startpunkt der Zeitmessung wird in der Regel das Auslösesignal für den Ablationlaser verwendet, da die Auslöseverzögerung des Ablationslasers und die Beschleunigungszeit der Ionen vernachlässigbar gegenüber der gesamten Flugzeit der Ionen ist. Eine genauere Betrachtung und Abschätzung der verschiedenen Zeiten die für die  $m/z$ -Kalibration wichtig sind, findet sich in Abschnitt 2.5.2.

Die Auflösung eines Massenspektrometers ist definiert als der  $m/z$ -Wert der sich gerade noch von seinem Nachbarwert trennen lässt. Im Flugzeitmassenspektrometer hängt die Auflösung vom Gradienten der Geschwindigkeitsverteilung, der initialen Energieverteilung und dem Entstehungsort der Ionen ab. Um den Einfluss der anfänglichen Energieverteilung auszugleichen und die Auflösung des Massenspektrometers zu erhöhen kann ein Reflektron benutzt werden. In einem Reflektron wird ein elektrisches Feld erzeugt, dass die Ionen entgegen ihrer initialen Flugrichtung beschleunigt. In dieser Richtung kehrt sich die Bewegung der Ionen um  $180^\circ$  und sie treten wieder aus dem Reflektron aus. Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Beschleunigung im Reflektron werden



**Abbildung 2.21:** Aufbau (oben) des bipolaren Massenspektrometers im SPLAT, darunter eine Fotografie der beiden Flugröhren. Die Ablation findet zwischen zwei Gitterelektroden statt, die die Ionen beschleunigen. An den Ablenkelektroden werden die Ionen kurz in Richtung MCP beschleunigt. Im Reflektion wird die Geschwindigkeitskomponente parallel zur Extraktionsachse invertiert. Der zeitliche Verlauf des durch die auftreffenden Ionen am Detektor (MCP) erzeugten Stroms entspricht dem Flugzeitmassenspektrum. Die Angegebenen Potentiale sind bezogen auf Masse.

nicht beeinflusst. Die Aufenthaltsdauer im Reflektion ist abhängig von der kinetischen Energie der Ionen. So lassen sich Unterschiede im Entstehungsort für Ionen gleicher Sorte ausgleichen.

Die zunächst in der Einzelpartikelanalyse eingesetzten Geräte erfassten pro Schuss nur die Ionen einer Polarität [40]. Heute werden standardmäßig positive und negative Ionen gleichzeitig erfasst [27].

Im Folgenden werden zunächst die im SPLAT verwendeten Flugzeitmassenspektrometer vorgestellt, anschließend wird auf die Massenkalkulation näher eingegangen.

### 2.5.1 Aufbau der Massenspektrometer im SPLAT

Im SPLAT kommen zwei identische Flugzeitmassenspektrometer (R. M. Jordan, C-1452) zur simultanen Detektion von positiven und negativen Ionen zum Einsatz. Die Beschleunigung der Ionen erfolgt in zwei Stufen, auch Wiley-McClaren Anordnung genannt [62]. Als Elektroden dienen feine Kupfergitter, die den Großteil der Ionen passieren lassen. Zwischen den Extraktionselektroden liegt eine Potentialdifferenz von etwa 3 kV an. Die Ionen durchlaufen dementsprechend in der ersten Stufe je nach Ablationsort eine Potentialdifferenz von etwa 1,5 kV. Die beiden Extraktionsgitter liegen dabei ca. 10 mm auseinander. Hinter ihnen befindet sich in einem Abstand von etwa 10 mm je eine weitere Elektrode mit einer zusätzlichen Potentialdifferenz von etwa 600 V (vgl. Abb 2.21). Insgesamt haben die Ionen nach dem Passieren der zweiten Elektrode eine Potentialdifferenz von etwa 2,1 kV durchlaufen. Für einfach geladene Ionen entspricht die kinetische Energie  $E_{kin}$  somit etwa 2,1 keV. Daraus ergeben sich mit der Beziehung  $E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$

unterschiedliche Geschwindigkeiten  $v$  für Ionen unterschiedlicher Masse  $m$ . Ein Lithiumion mit der Masse 7 amu hätte eine Geschwindigkeit von etwa  $24 \frac{cm}{\mu s}$  und ein Bleiion der Masse 208 amu von etwa  $4,4 \frac{cm}{\mu s}$ . Für eine Flugstrecke von einem Meter benötigt das Lithiumion etwa  $4,1 \mu s$  und das Bleiion etwa  $22,7 \mu s$ . Beim Durchtritt durch die zweite Gitterelektrode haben die Ionen ihre Endgeschwindigkeit erreicht und werden durch eine Spannung von etwa 300 V, die senkrecht zur Flugrichtung anliegt abgelenkt. Diese Ablenkung bewirkt, dass die Ionen vom Reflekttron auf den Detektor und nicht zurück in die Ablationsregion reflektiert werden. Bis zum Reflekttron legen die Ionen eine Strecke von etwa 51 cm zurück. Das Reflekttron besteht aus mehreren Ionenlinsen, die ein elektrisches Feld (etwa 2,3 kV über 9 cm) entgegen der Hauptflugrichtung der Ionen aufbauen. Nach dem Verlassen des Reflekttrons legen die Ionen eine weitere Flugstrecke von etwa 33 cm zurück, ehe sie auf den Detektor treffen. Als Detektor kommen zwei hintereinander geschaltete MCPs, deren Verstärkung sich multipliziert, zum Einsatz (Burle, Long-Life MCP), die um  $45^\circ$  zu einander verdreht sind und einen Durchmesser von 32,7 mm aufweisen. Der Durchmesser der aktiven Fläche beträgt 25 mm und die Dicke etwa 0,43 mm.

Damit die Elektronenkaskade beim Auftreffen von Ionen entsteht, muss ein MCP mit einer Spannungsdifferenz von etwa +1 kV betrieben werden. Im SPLAT dementsprechend +2 kV, da jeweils zwei MCP hintereinander zum Einsatz kommen. Für die positiven Ionen, die auf etwa -2,2 kV beschleunigt wurden, muss hinter den MCPs eine Spannung um 0 V anliegen. Die negativen Ionen sind dagegen bereits bei einem Potential von etwa +2 kV unterwegs und hinter den MCP muss eine Spannung von etwa +4 kV anliegen. Zum Schutz der nachliegenden Elektronik muss daher das Signal der negativen Ionen durch einen Auskoppelkondensator geleitet werden. Der Kondensator überträgt nur die zeitliche Veränderung des Messsignals aber nicht dessen Gleichstromanteil. Die Messsignale der beiden Detektoren werden jeweils von einem Vorverstärker (entwickelt von MPI-Chemie, Elektronik) aufgenommen, verstärkt und schließlich von einer Speicheroszilloskopkarte (Acqiris DC240) im Messrechner mit einer Zeitauflösung von zwei Nanosekunden erfasst. Die Massenauflösung der Flugzeitspektrometer liegt bei etwa  $250 \frac{m}{\Delta m}$ .

Besondere Schwierigkeiten bei der Auswertung der Daten macht die Umrechnung der Flugzeitspektren in Massenspektren. Der folgende Abschnitt erläutert daher die Zusammenhänge der Massenkalkulation im Detail.

### 2.5.2 Massenkalkulation von Flugzeitspektren

Wie die Herleitung der Ionenflugzeit zeigt (Gl. 2.28), sind die Flugzeiten der verschiedenen Ionen bei gleichbleibenden äußeren Bedingungen proportional zu  $\sqrt{\frac{m}{z}}$ . Daher lassen sich die Flugzeiten der Ionen, die bei der Ablation eines Partikels entstehen, durch die allgemeine Formel

$$t_{Tof} = a + b\sqrt{\frac{m}{z}} \quad (2.29)$$

beschreiben. Kennt man die Flugzeiten und die  $\frac{m}{z}$ -Werte der Ionen lassen sich die Koeffizienten  $(a, b)$  direkt berechnen. Da in der Einzelpartikelanalyse aber zumeist Partikel

unbekannter Zusammensetzung analysiert werden, ist hier die Massenkalkulation nicht ohne Weiteres abzuleiten.

Außerdem ergeben sich von Partikel zu Partikel Unterschiede im Abschussort, in der anfänglichen Verzögerung bis die Ionen gebildet sind und in der initial Geschwindigkeit, die die Moleküle bereits vor der Ionisation aufweisen. Zudem wird die beschleunigende Spannung durch die entstehenden Ionen und freigesetzten Elektronen beeinflusst. Daher muss idealerweise für jedes Partikel eine eigene Massenkalkulation erfolgen.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur Bestimmung der Massenkalkulation wird in Abschnitt 4.4 zusammen mit der entwickelten Auswertungssoftware vorgestellt.

Da die Massenkalkulation für die Auswertung der SPLAT Daten ein nicht unerhebliches Problem darstellte, wird im Folgenden die Flugzeit der Ionen im Detail untersucht, um anschließend einfache Simulationen durchzuführen, die Aufschluss über den Einfluss der verschiedenen Störfaktoren liefern.

### 2.5.3 Detaillierte Ionenflugzeitberechnung

Der Startpunkt der Flugzeitmessung ist durch das Auslösesignal für den Ablationslaser gegeben. Die gemessene Flugzeit der Ionen wird daher durch mehrere Faktoren bestimmt.

1. Die Auslöseverzögerung bis der Laser schießt.
2. Die Dauer bis sich das Ion bildet (beinhaltet die Zeit bis Partikel verdampft ist).
3. Die Anfangsgeschwindigkeit des Ions.
4. Die Beschleunigung, die das Ion erfährt, die abhängig von den angelegten elektrischen Feldern und dem Entstehungsort ist.
5. Die Länge der Wegstrecke, die das Ion zurücklegt, bis es auf den Detektor trifft.

Die Auslöseverzögerung ist für alle Ionen eines Partikels gleich. Die Bildungsdauer der Ionen hängt von der Laserintensität, Ionisierungsenergie, Gitterenergie und weiteren Faktoren ab. Für die Massenkalkulation wird davon ausgegangen, dass die Bildungsdauer für alle Ionen eines Partikels gleich bzw. relativ zur Gesamtflugzeit vernachlässigbar ist.

Die Gesamtbeschleunigung, die ein Ion in einer vorgegebenden Geometrie mit festen elektrischen Feldern erfährt, hängt von dessen Masse, Ladung, Entstehungsort und initialer Bewegung ab.

Die Wegstrecke, die die Ionen nach der Beschleunigung zurücklegen, ist konstant bis auf die Strecke im Reflektoren, die wieder proportional zur Geschwindigkeit der Ionen ist.

Durch Unterschiede im Entstehungsort und der initialen Bewegung haben die Ionen gleichen  $m/z$ -Werts leicht verschiedene Geschwindigkeiten. Es kommt zu einer Geschwindigkeitsverteilung und einer Verbreiterung der Ionenwolke, wodurch sich auch der zeitliche Verlauf des Signals am Detektor verbreitert.

Die gemessene Flugzeit der Ionen  $t_{ToF}$  kann als die Summe mehrerer Zeiten betrachtet werden.

$$t_{Tof}\left(\frac{m}{z}\right) = t_{trig} + t_{IB} + t_{acc}\left(\frac{m}{z}\right) + t_{fff}\left(\frac{m}{z}\right) + t_{ref}\left(\frac{m}{z}\right) \quad (2.30)$$

Die verschiedenen Summanden sind die Auslöseverzögerung  $t_{trig}$ , die Ionenbildungsdauer  $t_{IB}$ , die Zeit bis zum Verlassen der Ionisations- und Beschleunigungsregion  $t_{acc}$ , die Flugzeit im feldfreien Raum  $t_{fff}$  und die Zeit im Reflekttron  $t_{ref}$ . Für die Auswertung werden die ersten beiden Zeiten als konstant für alle Ionen eines Partikels angesehen. Die Auslöseverzögerung liegt im Bereich von etwa 100 ns und die Dauer des Ablationsprozesses ist etwa solange wie der Laserpuls (8 ns). Die anderen Zeiten hängen vom  $m/z$ -Wert der Ionen ab und werden im Folgenden hergeleitet.

### 2.5.3.1 Beschleunigte Bewegung

Ein Ion der Masse  $m$  und der Ladung  $ze$  entsteht am Punkt  $s_0$  mit einer Geschwindigkeit  $v_0$  in Extraktionsrichtung. Es liegt ein elektrisches Feld der Spannung  $U_0$  zwischen zwei Gitterelektroden mit dem Abstand  $d_G$  an. Die Elektrode, die das Ion abstößt sitzt an  $s = 0$ . Gesucht ist nun die Zeit  $t_{acc}$  bis das Ion  $d_G$  erreicht. Dazu muss die Bewegungsgleichung aufgestellt und nach  $t$  aufgelöst werden.

$$s_{acc}(t) = s_0 + v_0 t + 0.5 a t^2 \quad (2.31)$$

$$t(s) = -\frac{v_0}{a} \pm \sqrt{\frac{2(s_{acc} - s_0)}{a} + \left(\frac{v_0}{a}\right)^2} \quad (2.32)$$

Setzt man Gleichung 2.24 in Gleichung 2.32 ein, so erhält man die Beschreibung der Zeit in Abhängigkeit vom Ort des Ions ( $s_{acc}$ ). Da der Zeitpunkt, an dem das Ion bis zur Gitterelektrode gelangt von Interesse ist, setzen wir  $s_{acc} = d_G$  und erhalten  $t_{acc}$

$$t_{acc} = -\frac{v_0 d_G}{U_0} \frac{m}{ze} \pm \sqrt{\frac{2(d_G - s_0) d_G}{U_0} \frac{m}{ze} + \left(\frac{v_0 d_G}{U_0}\right)^2 \left(\frac{m}{ze}\right)^2} \quad (2.33)$$

Neben der Zeit bis zum Ende der Beschleunigungsregion wird die Geschwindigkeit des Ions  $v_{acc}$  am Ende der Beschleunigungsstrecke benötigt.

$$v_{acc} = v_0 + a t_{acc} \quad (2.34)$$

$$v_{acc} = v_0 + \frac{ze U_0}{m d_G} t_{acc} \quad (2.35)$$

Setzt man Gleichung 2.33 ein, so ergibt sich:

$$v_{acc} = \sqrt{2\left(1 - \frac{s_0}{d_G}\right) U_0 \frac{ze}{m} + v_0^2} \quad (2.36)$$

### 2.5.3.2 Bewegung im feldfreien Raum

Die Zeit  $t_{fff}$  die das Ion braucht um eine Strecke  $s_{ff}$  im feldfreien Raum zurückzulegen, ist einfach zu berechnen, da sich seine Geschwindigkeit nicht ändert.

$$t_{fff} = \frac{s_{ff}}{v_{acc}} \quad (2.37)$$

$$t_{fff} = \frac{s_{ff}}{\sqrt{2(1 - \frac{s_0}{d_G})U_0 \frac{ze}{m} + v_0^2}} \quad (2.38)$$

### 2.5.3.3 Bewegung im Reflektron

Auch die Zeit im Reflektron lässt sich direkt angeben. Das Ion erfährt im elektrischen Feld des Reflektrons  $\left(\frac{U_{ref}}{d_{ref}}\right)$  eine konstante Beschleunigung  $\left(a = \frac{ze}{m} \frac{U_{ref}}{d_{ref}}\right)$ . Die Geschwindigkeit des Ions beim Verlassen des Reflektrons ist gerade  $-v_{acc}$  ist und hat sich um insgesamt  $2v_{acc}$  verändert.

$$t_{ref} = \frac{2v_{acc}}{a} \quad (2.39)$$

$$t_{ref} = 2v_{acc} \frac{m}{ze} \frac{d_{Ref}}{U_{ref}} \quad (2.40)$$

$$t_{ref} = 2\sqrt{2(1 - \frac{s_0}{d_G})U_0 \frac{ze}{m} + v_0^2} \left(\frac{m}{ze}\right)^2 \frac{d_{Ref}}{U_{ref}} \quad (2.41)$$

### 2.5.3.4 Anfangsgeschwindigkeit der Moleküle/Ionen

Das Material der Partikel wärmt sich unter dem Beschuss des Ablationslasers auf, schmilzt und verdampft. Theoretische Überlegungen [58] zeigen, dass die maximale Geschwindigkeit der freiwerdenden Gasmoleküle über die Gleichung

$$v_{max} = \frac{2v_s}{(\gamma - 1)} \quad (2.42)$$

abgeschätzt werden kann. Dabei bezeichnet  $v_s$  die Schallgeschwindigkeit im festen Material und  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$  das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Rechnet man mit typischen Werten ( $v_s = 3500 \frac{m}{s}$  und  $\gamma = 1,3$ ) ergibt sich eine Expansionsgeschwindigkeit der Gasmoleküle von  $21 \frac{km}{s}$ . Verteilt sich die Wärme im Partikel gleichmäßig, fliegen die Gasmoleküle in alle Richtungen zu gleichen Teilen und es kommt effektiv zu einem breiteren Signal am Detektor, aber zu keiner Änderung der Flugzeit. Erhitzen sich die Partikel dagegen ungleichmäßig, gibt es eine Vorzugsrichtung für die Bewegung der Gasmoleküle und damit eine Änderung der Flugzeit.

**Tabelle 2.3:** Übersicht über die verwendeten Spannungen und Abstände in Flugrichtung der Ionen. Die Abstände beziehen sich immer auf die Distanz zwischen den Elektroden. Der theoretische Startpunkt liegt somit bei 5 mm

Komponente	Länge in mm	Spannungsdifferenz in Flugrichtung in V
Extraktion	10	3000
Beschleunigung	10	600
1. Driftstrecke	510	0
Reflektron Vorstufe	10	-1200
Reflektron Hauptteil	70	-1000
Reflektron Endstufe	10	1200
2. Driftstrecke	330	0

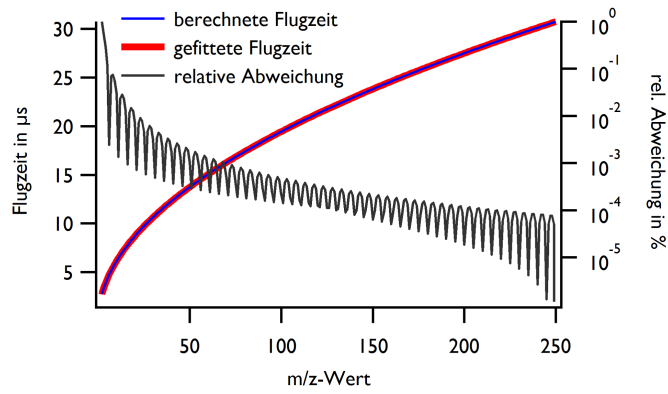
### 2.5.3.5 Simulation der Ionenflugzeit und Massenkalkulation

Die Flugzeit der Ionen wurde in einem eindimensionalen Modell simuliert, um den Einfluss der verschiedenen Randbedingungen auf die Massenkalkulationen abschätzen zu können. Die im SPLAT verwendeten Spannungen und Abstände konnten nur zum Teil exakt gemessen werden und wurden daher möglichst genau von vorhandenen Zeichnungen abgeschätzt. Tabelle 2.3 gibt die für die Simulation der Flugzeiten verwendeten Spannungen und Abstände wieder.

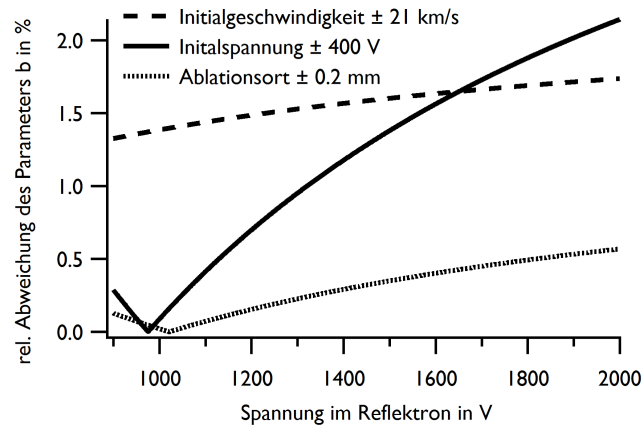
Die Gesamtflugzeit der Ionen wird schrittweise anhand der vorgenannten Gleichungen berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass die theoretischen Flugzeiten unterschiedlicher Ionen sehr gut mit Gleichung 2.29 beschrieben werden können (siehe Abbildung 2.22a).

Um den Einfluss verschiedener Ablationsbedingungen zu untersuchen, wird die Simulation mit je zwei verschiedenen Startwerten (z.B. +0.2 mm Ablationsort und -0.2 mm Ablationsort) durchgeführt und jeweils eine Anpassung der Ergebnisse nach Gleichung 2.29 zur Bestimmung der Kalibrationsparameter vollzogen. Gleichzeitig wird die Spannung im Reflektron variiert, um eine Einstellung mit minimalen Auswirkungen zu finden. Da insbesondere der Parameter  $b$  großen Einfluss auf die Massenkalkulation hat, werden die relativen Änderungen dieses Parameters gegen die veränderte Spannung im Reflektron aufgetragen (siehe Abbildung 2.22b).

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Auswirkungen einer Änderung im Ablationsort und in der Initialenbeschleunigung auf die Massenkalkulation durch eine geeignete Spannung im Reflektron nahezu eliminieren lassen. Dagegen zeigt sich eine relativ große Änderung der Massenkalkulation, wenn die Ionen bereits vor der Beschleunigung im Massenspektrometer, z.B. aufgrund des Ablationsprozesses, eine Geschwindigkeit aufweisen, deren Einfluss sich nicht durch die Spannung im Reflektron korrigieren lässt. Um diesen Effekt zu verringern, wäre ein verzögertes Anlegen des Extraktionspotentials nötig. Das ist im SPLAT momentan nicht möglich. Die starken Schwankungen der Massenkalkulation für die Massenspektren des SPLAT (etwa 1%) liegen vermutlich an einer Kombination der verschiedenen Einflüsse. Um weitergehende Einsichten zu erhalten, wäre es interessant, systematisch Laborversuche und Simulationen zu kombinieren. So sollte es beispielsweise möglich sein die Massenkalkulation beider Polaritäten gemeinsam zu betrachten.



(a) Theoretische Ankunftszeiten der Ionen am Detektor nach der in Tabelle 2.3 genannten Geometrie, dazu die nach Gleichung 2.29 ermittelte Fitfunktion und die relative Abweichung der Fitfunktion von den berechneten Werten.



(b) Relative Abweichung des Kalibrationsparameters  $b$  bei unterschiedlichen Initialwerten, in Abhängigkeit von der Spannungsdifferenz im Reflektron.

**Abbildung 2.22:** Simulationsrechnungen zur Flugzeit der Ionen im SPLAT.

Nachdem die Partikel erfolgreich in das Gerät überführt, detektiert und ablatiert wurden. Beleuchtet der abschließende Abschnitt dieses Kapitels die Steuerelektronik des SPLAT, die im Rahmen dieser Arbeit deutlich modifiziert wurde.

## 2.6 Steuerungselektronik des SPLAT

Die Steuerung des SPLAT erfolgt über ein im MPI für Chemie, Mainz entwickeltes Elektroniksystem (V25). Die Steuerelektronik hat mehrere Aufgaben

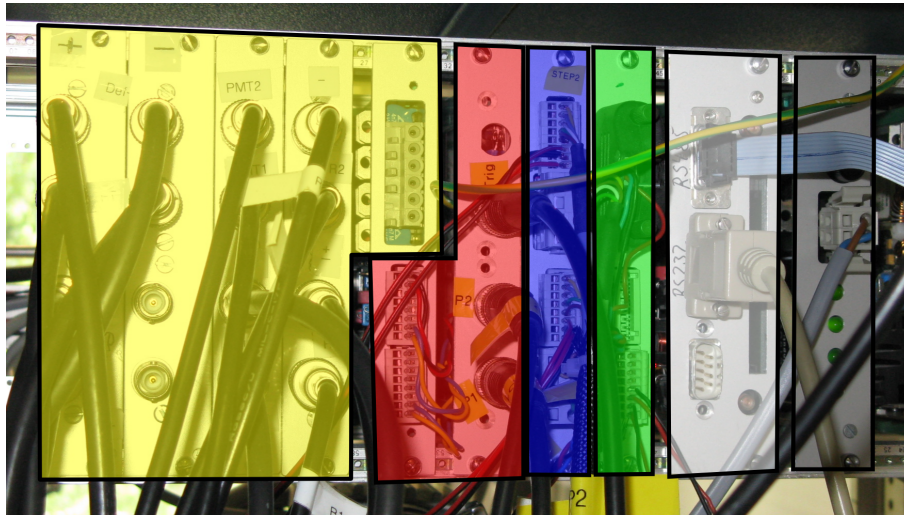
- Die Kommunikation mit den Turbopumpen.
- Die Überprüfung des Vakuums, um ggf. die Hochspannungen und die Turbopumpen abschalten zu können.
- Die Bereitstellung der nötigen Hochspannungen zur Versorgung der PMTs und MCPs sowie die Spannungen des ToF-MS.
- Die Verarbeitung der PMT-Signale und das Generieren eines entsprechenden Auslösesignals für den Ablationslaser.
- Die Steuerung der Schrittmotoren zur Veränderung der Position der aerodynamischen Linse.
- Bereitstellen einer Schnittstelle für den Benutzer, um Einstellungen zu überwachen und zu ändern.
- Kommunikation mit dem Messrechner zur Übermittlung der Partikelflugzeit und diverser Statusparameter, wie Temperatur der Pumpen, Position der Linse und Ähnlichem.

Das V25 System verfolgt einen modularen Ansatz, der es ermöglicht das System leicht anzupassen und zu erweitern. Zusätzlich lässt sich die Logik der Steuerung frei programmieren. Im Folgenden werden die im SPLAT verwendeten Module, so wie die Steuerlogik des SPLAT vorgestellt.

### 2.6.1 Basiseinheit V25

Im SPLAT sind mehrere Hochspannungsmodule (HV), eine Triggerkarte, zwei Schrittmotorsteuerungen und eine Analog-In-Karte zum Auslesen der Drucksensoren im Einsatz. Diese Module sind über eine Backplane mit der zentralen Recheneinheit der V25 verbunden. Die Recheneinheit der V25 steuert die Benutzerschnittstelle, die serielle (RS232) Verbindung zum Messrechner und die serielle Verbindung (RS485) zu den Turbopumpen. Abbildung 2.23 zeigt eine Übersicht über die in der V25 des SPLAT verbauten Module.

Das auf der Recheneinheit laufende Programm kann frei programmiert werden. So lassen sich beliebige Prozesse und Sicherheitsschaltungen realisieren, wie z.B. das systematische Abfahren bestimmter Schrittmotorpositionen. Dazu wird eine Textdatei erstellt

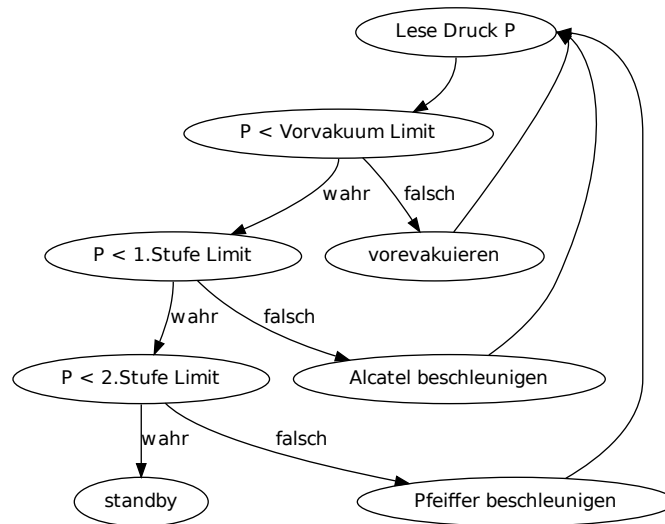


**Abbildung 2.23:** Übersicht über die in der V25 des SPLAT verbauten Module. Hochspannungskarten (gelb), Triggereinheit (rot), Schrittmotorsteuerung (blau), Analog-In-Karte zum Auslesen der Druckmessköpfe (grün), die V25-Recheneinheit (weiß) mit RS232 Schnittstelle (Mitte) zum Anschluss an den Messrechner und RS485 Schnittstelle (oben) zur Kommunikation mit den Turbopumpen und das Netzteil (grau).

und über die serielle Schnittstelle an die V25 übertragen. Die V25 kompiliert diese Datei und führt die enthaltenen Anweisungen aus. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Programm in großen Teilen umgeschrieben und auf die Betriebssystemversion 0805 umgestellt. Die Änderungen umfassen

- Anzeigen und Übertragen der gemessenen Partikel seit dem letzten Schuss (*ctls0*, *ctls1*)
- Ansteuerung der Schrittmotormodule (*Stepper1*, *Stepper2*, *Stepper3*)
- Autoscanfunktion mit drei Schrittmustern für 3 Stepper und der Zeitverzögerung bis zum Auslösen des Ablationslasers (*GateDownDiv*)
- Umwandlung von Schleifen zu einem ereignisgesteuerten Programmablauf, zur Verkürzung der Antwortzeiten der V25.
- Möglichkeit zur Ausschaltung der Vakuumkontrolle.
- Automatische Bestimmung der Mitte des Bewegungsraums (Nullposition) der einzelnen Schrittmotoren.

Neben den implementierten Komfortfunktionen ist es gelungen die Reaktionszeit der V25 deutlich zu verringern und die Geschwindigkeit der seriellen Schnittstelle von 9600 Bit/s auf 38400 Bit/s zu erhöhen. Die Änderungen waren nötig, da die V25 zu Beginn der Arbeit nur etwa 3-4 Partikelflugzeiten pro Sekunde an den Messrechner weitergeben



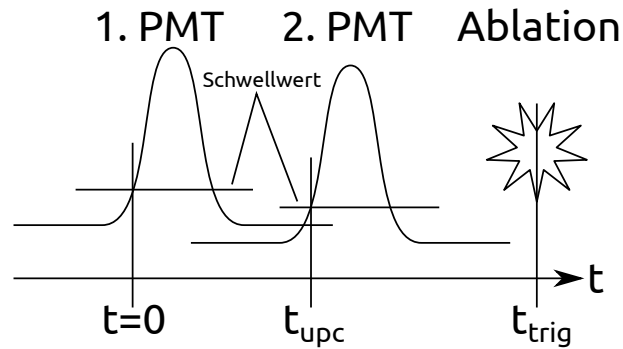
**Abbildung 2.24:** Die Abbildung zeigt das Steuerschema der Turbopumpen beim Evakuieren des Geräts. Der Druck an den Messköpfen wird regelmäßig (1 Hz) ausgelesen und abhängig von vorgegebenen Grenzwerten werden die Pumpen an den verschiedenen Druckstufen gestartet.

konnte und so die maximal mögliche Ablationsrate begrenzte. Durch die Optimierungen können nun mehr als 50 Flugzeiten pro Sekunde übertragen werden und die maximal mögliche Ablationsrate wird nun durch den Ablationslaser bestimmt, der etwa 10-15 Schüsse pro Sekunde abgeben kann. Hierin besteht ein signifikanter Fortschritt im Vergleich zur Vorgängerversion SPLAT3.

## 2.6.2 Pumpensteuerung des SPLAT

Die Turbopumpen des SPLAT besitzen zur Motorsteuerung jeweils einen eigenen Treiber. Über einen seriellen Bus (RS485) sind die Treiber der Pumpen mit der V25 verbunden. Außerdem sind zur Kontrolle des Vakuums drei Druckmessköpfe (Leybold, Ionivac ITR 90) am SPLAT angebracht. Die Messwerte werden über eine Analog-In-Karte ausgelesen und stehen der Programmlogik der V25 zur Verfügung. So kann das Evakuieren des SPLAT automatisch ablaufen. Abbildung 2.24 zeigt das Flussdiagramm der implementierten Prozedur zum Starten der Pumpen. Es wird regelmäßig der Druck und die Geschwindigkeit der Pumpen ausgelesen und abhängig von vorgegebenen Grenzwerten die Pumpen der einzelnen Druckstufen angeschaltet. Gleichzeitig erfasst die V25 von jeder Pumpe die Drehgeschwindigkeit, die Stromaufnahme und die Temperatur und übermittelt diese Daten an den Messrechner.

Der Nutzer kann die Hochspannungmodule erst einschalten wenn für die Pumpen der Status *“standby”* erreicht ist. Steigt der Druck innerhalb des Geräts plötzlich an, reagiert



**Abbildung 2.25:** Schematische Übersicht über die Triggerverarbeitung in der V25. Überschreitet das Signal des ersten PMT einen Schwellenwert wird eine Stoppuhr gestartet, die angehalten wird wenn das Signal des zweiten PMT ein Schwellenwert überschreitet. Der Zeitpunkt für die Ablation ( $t_{trig} = t_{upc}(1 + \frac{gatedowndiv}{gateupdiv})$ ) ergibt sich aus der Flugzeit  $t_{upc}$  des Partikels zwischen den beiden Detektionsstufen, auch upcount genannt und dem einstellbaren Verhältnis der Flugstrecken ( $\frac{gatedowndiv}{gateupdiv}$ ).

die Steuerelektronik mit dem Abschalten der Hochspannungen und der Turbopumpen, um elektrische Überschläge und ein Überhitzen der Pumpen zu vermeiden. Ist der Parameter *AutoStart* im V25 Menu gesetzt, läuft das Schema nach Abbildung 2.24 automatisch beim Start des SPLAT ab. Ansonsten kann es über das Menü (**Control mains**) mit dem Wert *start* angestoßen werden. Weitere Werte des Menüs sind *vent*, mit dem alle Turbopumpen ausgeschaltet werden und *ctrloff*, der die Vakuumpkontrolle ausschaltet, um z.B. die Hochspannungen bei belüftetem SPLAT zu testen.

### 2.6.3 Triggereinheit des SPLAT

Eine zentrale Komponente des SPLAT ist die Triggereinheit der V25 (rot in Abbildung 2.23). Dieses Modul wertet die vorverstärkten Signale der beiden PMTs aus und generiert das Auslösesignal für den Ablationslaser.

Den Zeitpunkt zum Auslösen des Ablationslasers bestimmt die Triggerkarte aus dem Verhältnis der Flugstrecke zwischen den beiden Detektionslasern und der Strecke vom zweiten Detektionslaser zum Ablationslaser (Abbildung 2.25). Dieses Verhältnis gibt der Benutzer durch die Werte *GateUpDiv* und *GateDownDiv* im Bedienmenü der V25 vor. Eine Übersicht über alle Einstellung der Triggereinheit findet sich in Tabelle 2.4.

Die Triggereinheit arbeitet mit einem FPGA (field-programmable-gatearray), der mit einer Taktrate von 20 MHz betrieben wird. Die Programmlogik des FPGA basiert im Wesentlichen auf Zählern, die pro Takt unter entsprechenden Rahmenbedingungen entweder genullt, um eins hochgezählt, um eins runtergezählt oder mit einem vorgegebenen Wert aus dem Speicher überschrieben werden können. Das Signal der PMTs wird zunächst von einem Comparator mit vom Benutzer festgelegten Schwellenwerten verglichen und je nachdem, ob es oberhalb oder unterhalb liegt als 1 oder 0 an den FPGA weitergereicht. Ein Zähler wird gestartet, wenn für zwei Takte der Schwellenwert am 1. PMT

überschritten wurde. Die Geschwindigkeit des Hochzählens wird vom Benutzer durch *gateupdiv* bestimmt. Überschreitet das Signal am 2. PMT den vorgegebenen Grenzwert, wird der Zähler wieder herunter gezählt, wobei die Geschwindigkeit nun von *gatedowndiv* bestimmt wird. Ist der Zähler wieder bei Null angelangt wird das Auslösesignal für den Ablationslaser generiert. Das Verhältnis von *gateupdiv* zu *gatedowndiv* entspricht so dem Verhältnis der beiden Teilstrecken zwischen den verschiedenen Laserstrahlen. In einem separaten Zähler wird die genaue Zeit (jeder Takt) gezählt, die vom Überschreiten am 1. PMT bis zum Überschreiten am 2. PMT vergeht. Diese Zeit wird über die serielle Schnittstelle der V25 nach außen an den Messrechner gegeben und kann wie beschrieben zur Bestimmung der Partikelgröße verwendet werden.

Der Benutzer gibt dabei mehrere Randbedingungen vor, die ebenfalls erfüllt sein müssen damit ein Auslösesignal generiert wird. Zunächst lässt sich die Partikelflugzeit mit den Parametern *TriggTmin* und *TriggTmax* auf ein Intervall begrenzen, das physikalisch sinnvollen Geschwindigkeiten der Partikel entspricht. Daneben wird noch das Zeitintervall *Gateset* definiert, innerhalb dessen höchstens ein Auslösesignal generiert werden soll. Pro *Gateset* Intervall wird für jeden PMT mitgezählt wie viele Signale oberhalb des Schwellenwerts liegen. Diese Partikelanzahlen werden am Ende einer *Gateset* Periode an den V25 übergeben (*Counts0*, *Counts1*) und die entsprechenden Zähler genullt. Die pro *Gateset* ermittelte Anzahl an Partikeln wird während einer Autoscan-Messungen zusammen mit der Position der Schrittmotoren an den Messrechner übergeben.

Im Rahmen der Arbeit wurde in enger Zusammenarbeit mit der elektronischen Werkstatt des MPI für Chemie, das Steuerprogramm des FPGA überarbeitet und die Kommunikation mit dem V25 beschleunigt. So konnten sporadische auftretende Aussetzer, die insbesondere bei einem kleinem *GateSet* auftraten, eliminiert und die maximale Rate, bei der alle Flugzeiten zuverlässig an den Messrechner übertragen werden, von etwa 3-4 Hz auf über 50 Hz erhöht werden.

#### 2.6.4 Hochspannungseinheit

Die Hochspannungen, die zum Betrieb des SPLAT nötig sind, werden von der V25 zur Verfügung gestellt. Alle Spannungen lassen sich über einen weiten Bereich frei wählen, sodass eine optimale Einstellung des Geräts möglich ist. Je nach benötigter Spannung sind verschiedene Module mit den Bereichen 0,2 kV - 1,25 kV, 0,4 kV - 2,5 kV und 0,8 kV - 5 kV verfügbar. Die Welligkeit der erzeugten Spannungen liegt unterhalb von einem Promille. Insgesamt stellt der V25 sechs Hochspannungen pro Flugrohr und zwei Hochspannungen zum Betrieb der PMTs zur Verfügung (vgl. Abbildung 2.21). Dabei ist der benötigte Platz sehr gering und die Verlustleistung so klein, dass keine aktive Kühlung erforderlich ist. In Tabelle 2.5 sind die von der V25 bereitgestellten Spannungen zusammengefasst.

#### 2.6.5 Schrittmotorsteuerung

Zur Vereinfachung der Justage des Partikelstrahls wurde die aerodynamische Linse des SPLAT mit Schrittmotoren ausgestattet. Die Motoren ermöglichen eine reproduzierbare

**Tabelle 2.4:** Übersicht über die im **Param\_Detect** Menü der V25 zu findenden Punkte.

Name	Zweck	typ. Wert
GateSet	Intervall in ms pro dessen eine Ablation stattfinden darf und auf das sich Counts0 und Counts1 beziehen	100
TriggTmin	minimaler zeitlicher Abstand zwischen einem Signal am ersten Laser und am zweiten Laser, um als valide Partikelflugzeit zu gelten	SPLAT3: 2000 SPLAT5: 10000
TriggTmax	maximaler zeitlicher Abstand zwischen einem Signal am ersten Laser und am zweiten Laser, um als valide Partikelflugzeit zu gelten	SPLAT3: 20000 SPLAT5: 30000
GateUpDiv	Bestimmt zusammen mit GateDownDiv das Verhältnis der Strecke zwischen den beiden Detektionslasern zur Strecke bis zum Ablationslaser.	55000
GateDownDiv	Bestimmt zusammen mit GateUpDiv das Verhältnis der Strecke zwischen den beiden Detektionslasern zur Strecke bis zum Ablationslaser.	56000
Counts0	Anzahl an detektierten Partikeln am ersten Detektionslaser innerhalb der letzten GateSet Periode.	5
Counts1	Anzahl an detektierten Partikeln am zweiten Detektionslaser innerhalb der letzten GateSet Periode.	5
Thresh0	Schwellenwert zur Erkennung der Partikel am ersten PMT.	164
Thresh1	Schwellenwert zur Erkennung der Partikel am zweiten PMT.	164
ctls0	Gesamtzahl Anzahl an detektierten Partikeln am ersten Laser seit dem letzten Ablationspuls.	0
ctls1	Gesamtzahl Anzahl an detektierten Partikeln am zweiten Laser seit dem letzten Ablationspuls.	0

**Tabelle 2.5:** Übersicht über die im SPLAT verwendeten Hochspannungen.

Name	Zweck	typ. Größe
Grid(+,-)	Extraktion der Ionen aus der Ablationsregion	400 V - 1500 V
FT(+,-)	Beschleunigung der Ionen	1800 V - 2200 V
Def(+,-)	Ablenkung der Ionen in Richtung Detektor	100 V - 300 V
R1(+,-)	Spannung am Beginn des Reflektrons	700 V - 1000 V
R2(-,+)	Spannung am Ende des Reflektrons	100 V - 300 V
MCP +	Spannung an der Vielkanalplatte (MCP) zur Detektion negativer Ionen	2900 V - 3200 V
MCP -	Spannung an der Vielkanalplatte (MCP) zur Detektion positiver Ionen	1900 V - 2200 V
PMT(1,2)	Versorgungsspannung der Photonenvervielfacher Röhren	800 V - 1100 V

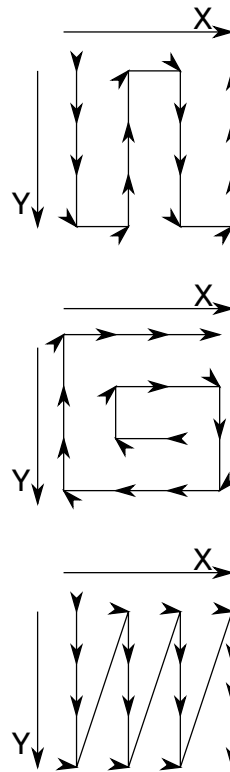
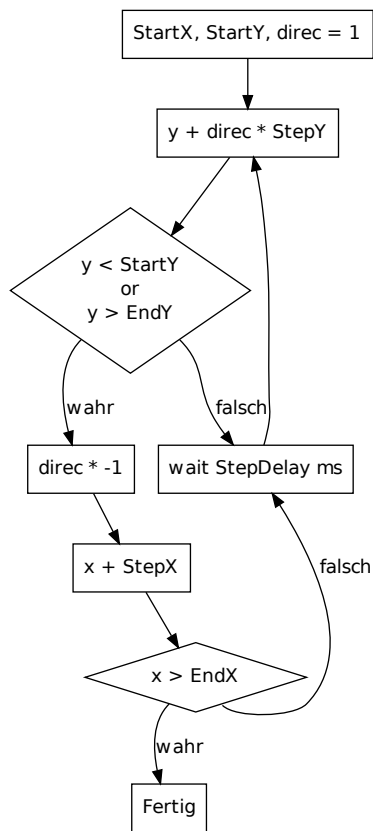
und automatisierbare Einstellung der Linse. Die Motoren drehen Feingewindeschrauben, die zuvor genutzt wurden, um die Linse manuell zu verkippen. Diese Schrauben haben eine Steigung von 500  $\mu\text{m}$  pro Umdrehung und die Motoren werden mit 800 Schritten pro Umdrehung angetrieben. Der theoretische Vorschub pro Schritt entspricht demnach 0,625  $\mu\text{m}$ . Für einen intensiven Autoscan reicht eine Schrittweite von etwa 50  $\mu\text{m}$  - 100  $\mu\text{m}$  aus.

Die Schrittmotoren ermöglichen es automatisiert die optimale Linsenposition zu ermitteln, an der der Partikelstrahl bestmöglich detektiert wird. Dazu wurde dem V25-Programm ein Menu hinzugefügt, in dem die Grenzen und Schrittweiten für die Motoren und die Dauer zwischen zwei Schritten angegeben werden.

Abbildung 2.26a zeigt schematisch den Ablauf eines Autoscans. Insgesamt wurden drei Bewegungsmuster implementiert, siehe Abbildung 2.26b. Es ergibt sich jeweils ein 2D Raster. Die V25 gibt nach jedem Schritt die aktuell angefahrne Position an den Rechner weiter.

Der Rechner schreibt die empfangenen Datensätze in separate Dateien, die sich in IGOR mit im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Routinen einlesen und auswerten lassen. Dazu wird der Befehl *autoload* ausgeführt, der automatisch die Daten der V25 und die Daten der externen Referenz einliest. Anschließend die Daten mittelt, auf die externe Referenz normiert und abschließend eine Kurvenanpassung nach 2.19 durchführt. Diese Prozedur benötigt zur Auswertung eines Autoscans wenige Sekunden. Zur Qualitätskontrolle können die Ergebnisse zusammen mit den Rohdaten in einer graphischen Benutzeroberfläche dargestellt werden. Abbildung 2.27 zeigt eine Übersicht über diese Benutzeroberfläche. Die genaue Bedienung des Programms und die Bearbeitung der Daten ist ausführlich in [63] beschrieben.

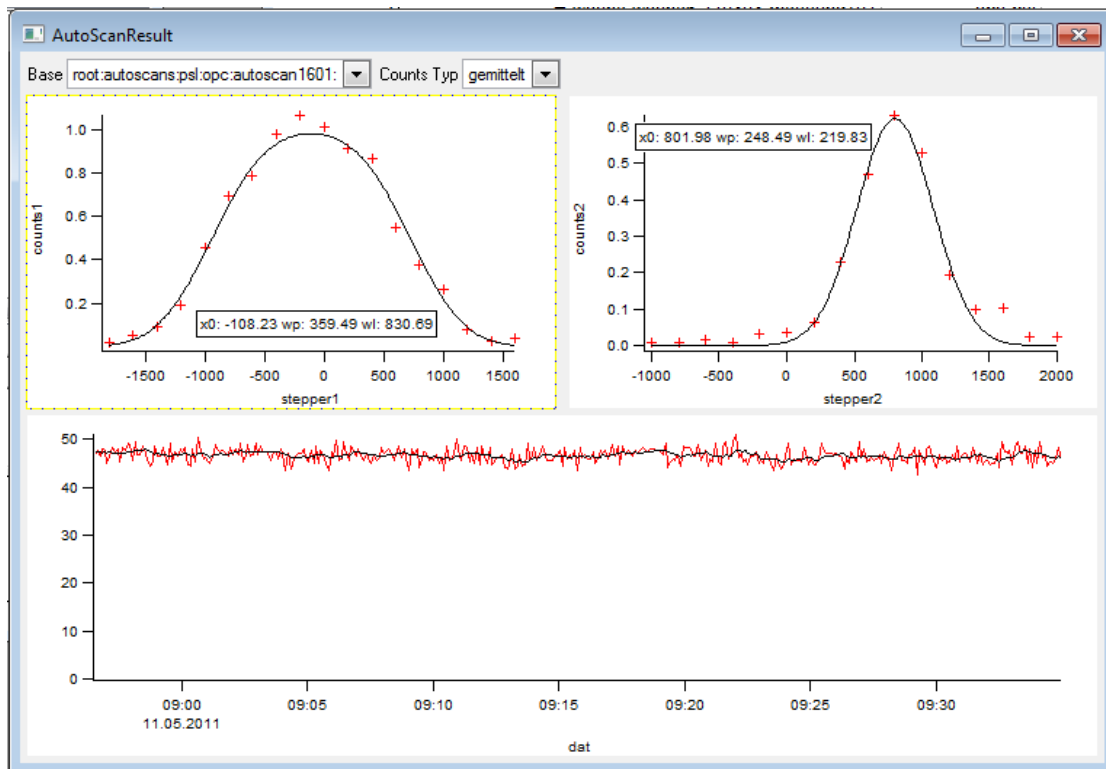
Zur Sicherheit sind die Schrittmotoren mit Endabschaltern versehen, damit die Motoren aufhören zu drehen, wenn die Linse gegen die Wand ihrer Aufhängung läuft.



(a) Flussdiagramm für den Ablauf der Autoscan-Prozedur. Die Y-Position wird in Schritten der Länge StepY zwischen StartY und EndY variiert, wobei direc angibt in welche Richtung sich die Position ändert, nach jedem Schritt wird für StepDelay Millisekunden gewartet. Ist die Y-Position an eine Grenze des Intervalls [StartY,EndY] gelangt, wird die Richtung gedreht und in X-Richtung ein Schritt vollführt. Die Linse vollführt die angegebene Bewegung.

(b) mögliche Bewegungsmuster der aerodynamischen Linse während eines Autoscans. Das obere Muster entspricht dem nebenstehenden Flussdiagramm. Die beiden oberen Muster zeichnen sich durch jeweils kleine Schritte aus, wobei das mittlere Muster dazu gedacht ist, um einen Punkt herum zu scannen. Um möglichst reproduzierbare Ergebnisse zu erlangen ist das untere Muster nötig, bei dem die Y-Richtung immer von der gleichen Seite aus angefahren und so ein eventuelles Spiel in der Bewegungsführung immer den gleichen Einfluss auf die Position hat.

**Abbildung 2.26:** Flussdiagramm der Autoscan-Funktion des Steuerprogramms der V25 und mögliche Bewegungsmuster für einen Autoscan Durchlauf.



**Abbildung 2.27:** Übersichtsfenster zur Beurteilung der Kurvenanpassung im Rahmen der Auswertung eines Autoscan. Die beiden oberen Graphen entsprechen der detektierten Partikelhäufigkeit in Abhängigkeit von der Schrittmotorposition, die die Linse senkrecht zum Laser verkippt. Der untere Verlauf zeigt die Daten der externen Referenz.

## 3 Messen mit dem SPLAT

Das folgende Kapitel beschreibt die Bedienung des SPLAT, soweit sie im Rahmen dieser Arbeit optimiert wurde. Insbesondere wird auf das in LabVIEW (National Instruments) realisierte Steuerprogramm und die Justage des Systems eingegangen. Abschließend werden kurz häufig auftretende Probleme und deren Lösung genannt. Weiterführende Informationen zur grundsätzlichen Bedienung des SPLAT sind in der Dissertation von Matthias Ettner-Mahl [18] zu finden.

### 3.1 Datenaufnahme und Bedienung des SPLAT

Die Steuerung des SPLAT erfolgt zum einen über das Bedienelement der V25, die für die Steuerelektronik und die Überwachung des Vakuums und der Hochspannungen zuständig ist und zum anderen mithilfe eines Compact-PCI PCs, der die Datenaufnahme der Flugzeitspektren und die Kommunikation mit dem Ablationslaser übernimmt. Die Module der V25 wurden im Detail in Abschnitt 2.6 vorgestellt. Im Folgenden wird daher nur kurz auf deren Bedienung eingegangen. Anschließend werden der Messrechner und die Steuerprogramme des SPLAT vorgestellt.

#### 3.1.1 Bedienung der V25

Die V25 wird über ein kleines 4 Zeilen Display und insgesamt 5 Pfeiltasten bedient (s. Abbildung 3.1). Alle Menüpunkte sind in einer Hierarchie angeordnet. Die Pfeiltasten werden genutzt, um in der Hierarchie zu navigieren und Werte zu verändern.

Besonderes wichtig sind folgende Menüpunkte:

**Control** Hier können alle Spannungen gleichzeitig an- und ausgeschaltet (*HV* und *HV-PMT* auf *on/off*), die automatische Pumpensteuerung bedient (*mains* auf *start/vent*) und die Kommunikation zum Messrechner aktiviert werden (*Host* auf *on*).

**Param\_Detect** Hier werden die Parameter für die Triggerkarte gesetzt. Wichtig sind insbesondere die Schwellenwerte für die beiden optischen Detektionsstufen *Thresh0* und *Thresh1* sowie das *Gateset* und der Parameter *GateDownDiv*, der die Auslöseverzögerung für den Ablationslaser bestimmt (vgl. Tabelle 2.4).

**Param\_Detect\_AutoScan** Hier kann ein Autoscan-Lauf zur Linsenpositionierung gestartet und die entsprechenden Parameter gesetzt werden (vgl. Tabelle 3.3).

Die Stromversorgung der V25 erfolgt mit 28 V über ein vorgeschaltetes Netzteil. Die V25 ist über eine eigene Sicherung an das Netzteil angeschlossen, die gleichzeitig als Schalter dient.



**Abbildung 3.1:** Bedienelemente der V25. Mit den Pfeiltasten in der Mitte wird zwischen Einträgen auf der gleichen Menüebene gewechselt und die einzelnen Ziffern von Zahlen verändert. Mit den dünnen Pfeilen nach Rechts und Links wird die Menüebene und zwischen den Ziffern einer Zahl gewechselt. Der Doppelpfeil nach Rechts bestätigt die Änderung eines Zahlenwerts.

**Tabelle 3.1:** Übersicht über den verwendeten Messrechner

Komponente	Hersteller / Typ
Prozessor	Mobile Genuine Intel 1.6 GHz
Arbeitsspeicher	Kingston 2GB
Festplatte	160GB Samsung HM160HC
Datenaufnahmekarte	Acqiris DC240 2GS/s 500MHz
Monitor	Haitwin KB 115C
Gehäuse	Kontron CP6000

### 3.1.2 Messrechner des SPLAT

Der Messrechner verfügt über verschiedene Anschlüsse für externe Datenquellen. Die Flugzeitspektren werden mithilfe einer zweikanaligen Speicheroszilloskopkarte mit 8-bit Auflösung digitalisiert. Die Karte wird von dem LabVIEW Steuerprogramm (siehe nächster Abschnitt) verwaltet und erhält sein externes Auslösesignal zusammen mit dem Ablationslaser von der V25. Daneben stehen zwei serielle Schnittstellen zur Verfügung (Com1, Com2), über die die Kommunikation mit der V25 (Com1) und dem Ablationslaser (Com2) erfolgt. Bei Bedarf können zusätzliche serielle Schnittstellen per USB Adapter mit dem Rechner verbunden werden. So ist es möglich weitere Messgeräte ebenfalls mit dem Messrechner auslesen bzw. steuern zu lassen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Rechner mit einer größeren Festplatte und mehr Arbeitsspeicher aufgerüstet. Die Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die aktuelle im Messrechner verbaute Hardware.

### 3.1.3 LabVIEW Steuerprogramm

Die Aufnahme der Flugzeitspektren und das Speichern diverser Daten wie z.B. die Flugzeiten der Partikel oder der Status der Turbopumpen, erfolgt über ein in LabVIEW realisiertes Programm, das es dem Benutzer erlaubt, mittels verschiedener Ebenen das Verhalten der Datenaufnahme zu bestimmen und Messwerte in Echtzeit zu betrachten. Es gibt Ebenen für

- die Kommunikation mit der V25.
- die Kommunikation und Steuerung des Ablationslaser (siehe 3.1.4)
- die Übersicht über die Ergebnisse eines Autoscans
- die Datenaufnahme der Flugzeitspektren
- die Übersicht über die gemessene Partikelgrößenverteilung

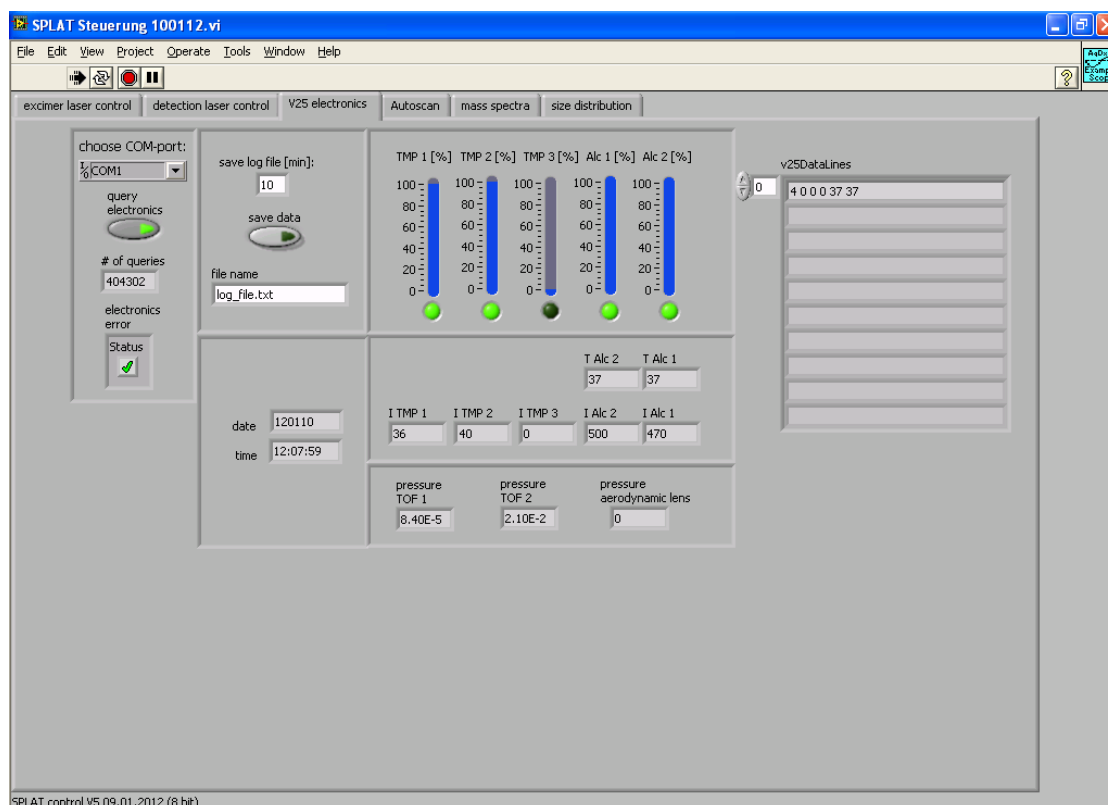
Die Ebene für die Kommunikation mit der V25 (Abbildung 3.2) enthält eine Schaltfläche, um die serielle Schnittstelle auszuwählen und deren Abfrage zu starten und eine graphische Übersicht über die empfangenen Daten. Dazu kommt noch die Möglichkeit, das automatische Speichern der Daten zu aktivieren und den Namen der entstehende Textdatei zu spezifizieren.

In der Übersicht zu den Flugzeitspektren (Abbildung 3.3) lassen sich die Parameter der Speicheroszilloskopkarte für beide Kanäle einstellen. Die Flugzeitspektren des SPLAT werden mit 20.000 Punkten, einem Abstand der Punkte von 2 ns und einer maximalen Signalhöhe von 500 mV aufgezeichnet, das entspricht bei einer Auflösung von 8-bit etwa 2 mV. Der Offset wird auf +250 mV eingestellt, da die Signale stets negativ sind.

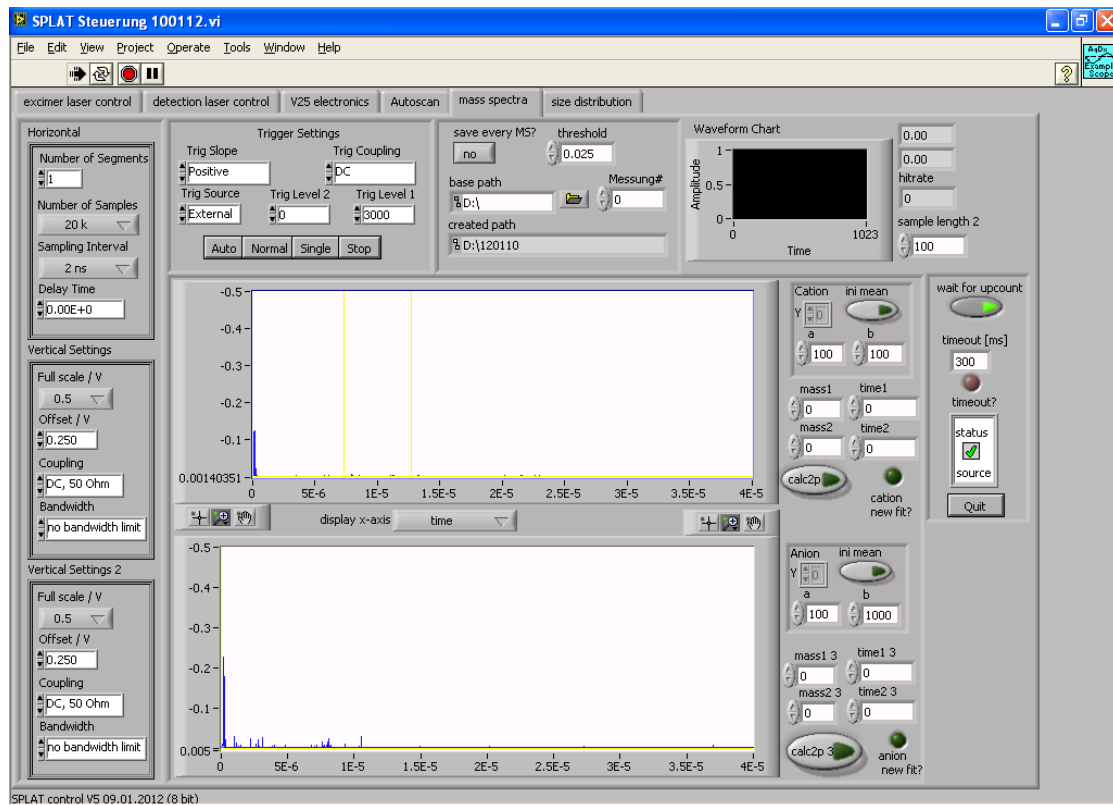
Zusätzlich lässt sich eine Synchronisationszeit (*wait*) einstellen, die nach dem Empfang eines Auslösesignals höchstens gewartet wird, bis die entsprechende Partikelflugzeit von der V25 übermittelt wurde. Verstreicht diese Zeit, ohne dass die V25 eine Flugzeit übermittelt, wird die Flugzeit auf Null gesetzt und das Spektrum gespeichert. Dieser Fall ist im SPLAT3 Aufbau noch relativ häufig aufgetreten, sodass man für diese Partikel keine Größe bestimmen konnte. Ansonsten wird das Spektrum nach Eintreffen der Flugzeit gespeichert.

Um keine leeren Spektren zu speichern, lässt sich ein Grenzwert angeben, der vom Flugzeitsignal der Ionen an mindestens einer Stelle überschritten werden muss, damit es gespeichert wird. Dieser Grenzwert dient somit dazu Treffer von Fehlschüssen zu unterscheiden und die Trefferrate der letzten 100 Schüsse zu bestimmen. Diese Trefferrate wird in einer, im Rahmen dieser Arbeit implementierten, Softwarekomponente ermittelt und in einem Diagramm festgehalten. So erhält der Benutzer eine, für die Justage des Ablationslasers unabdingbare, direkte Rückmeldung über die Auswirkung vorgenommener Veränderungen am Ablationslaser.

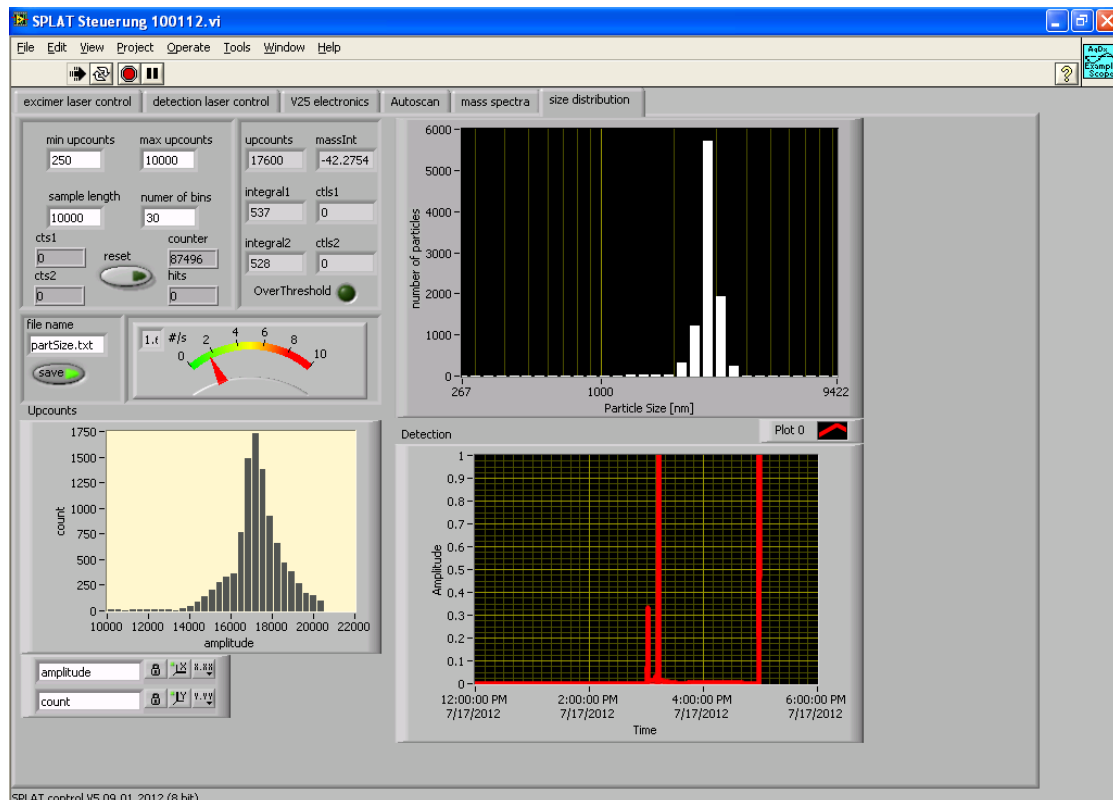
In der Ebene zur Partikelgrößenverteilung (Abbildung 3.4) werden die von der V25 gesendeten Partikelflugzeiten in aerodynamische Partikeldurchmesser umgerechnet und als Histogramm der Häufigkeiten dargestellt. Daneben werden statistische Angaben, wie



**Abbildung 3.2:** Übersicht über die LabView-Ebene zur Kontrolle des V25. Es besteht die Möglichkeit die serielle Schnittstelle auszuwählen und das Abfragen der V25 zu starten und zu stoppen. Des Weiteren lässt sich die Speicherung der Daten aktivieren und ein entsprechender Dateiname angeben. Es werden die Status-Meldungen (Stromverbrauch, Temperatur) der Turbopumpen graphisch dargestellt.



**Abbildung 3.3:** Die Ebene zur Konfiguration und Betrachtung der Flugzeitspektren zeigt die zuletzt aufgezeichneten Flugzeitspektren und stellt über entsprechende Bedienfelder die Möglichkeit bereit, die Datenaufnahme der digitalen Oszilloskopkarte zu steuern. Für jeden der beiden Kanäle lässt sich separat der Vollausschlag, der Schwellenwert, die Zeitauflösung und die Samplerate angeben. Dazu gibt es eine Übersicht über die Trefferrate der letzten 100 Schüsse und die Möglichkeit den Grenzwert zur Differenzierung zwischen Treffer und Fehlschuss anzugeben. Die Flugzeitspektren lassen sich als  $m/z$  Spektren anzeigen, wobei valide Kalibrationsparameter manuell vorgegeben werden müssen.



**Abbildung 3.4:** Die Ebene zur Übersicht über die Größe der Partikel zeigt neben einem Histogramm der Partikelflugzeiten (links unten) auch ein Histogramm der Partikelgrößen (rechts oben), sowie die durchschnittliche Schusszahl pro Sekunde (links Mitte). Dazu wird noch die Trefferrate und die Detektionsrate (Partikel an beiden Lasern gesehen / Partikel an einem Laser gesehen) als Zeitverlauf dargestellt (rechts unten).

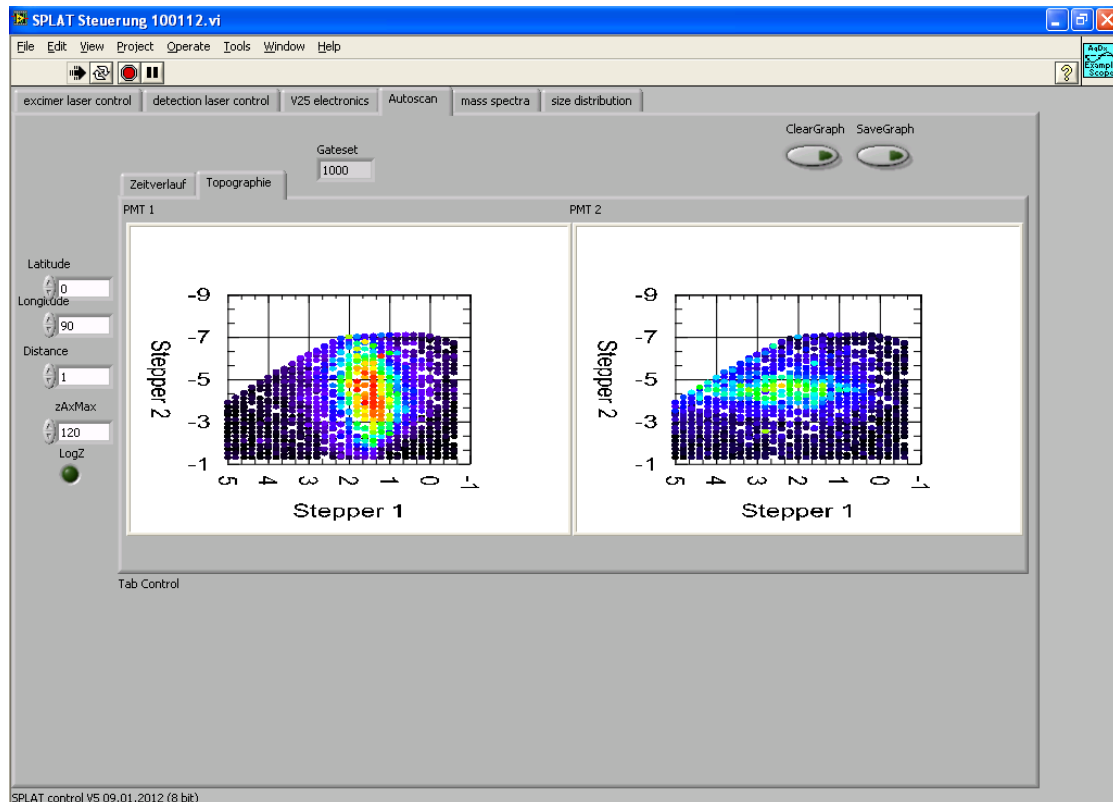
die Ablationsfrequenz und die Gesamttrefferrate angezeigt. Über eine Schaltfläche lässt sich das Speichern der Rohwerte aktivieren und ein Name für die dabei erzeugte Datei angeben.

Wird ein Autoscan durchgeführt werden die, von der V25 übermittelten, Positionen und Partikelzählwerte in einem Graphen als Zeitreihe und in einem 3D Graphen als Punktwolke angezeigt (Abbildung 3.5). Diese Ebene des Steuerprogramms wurde im Rahmen dieser Arbeit zusammen mit der Möglichkeit zum Autoscan implementiert.

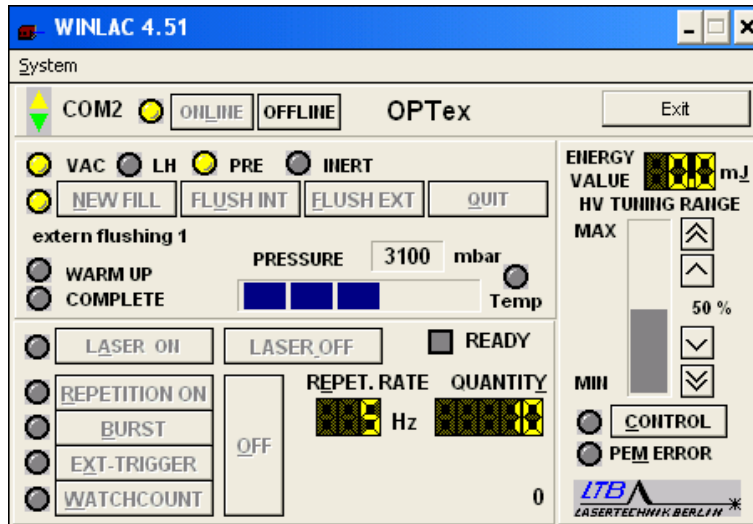
Im Rahmen dieser Arbeit wurde das LabVIEW Programm, wie beschrieben kontinuierlich an die neuen Möglichkeiten angepasst und optimiert.

### 3.1.4 Steuerung des Ablationslasers

Der Ablationslaser wird durch ein vom Hersteller mitgeliefertes Programm (WinLaC) gesteuert (Abbildung 3.6). Insbesondere das Befüllen und Spülen des Resonators mit dem Excimer-Gasgemisch oder dem Inertgas wird über dieses Programm gesteuert. Außerdem



**Abbildung 3.5:** Die LabviewEbene zur Übersicht über die Ergebnisse eines Autoscans. Die Datenpunkte lassen sich als Zeitreihe oder als 3D Oberfläche darstellen.



**Abbildung 3.6:** Das Programm WinLaC dient zur Steuerung des Ablationslasers. Es stellt die Kommunikation zum Ablationslaser her und zeigt eine Übersicht über den Status des Geräts. Mit Hilfe des Programms ist es möglich, neben der Einstellung der Betriebsart, das Gasmanagement des Ablationslasers zu steuern.

lässt sich die Betriebsart des Lasers festlegen. Mögliche Betriebsarten sind

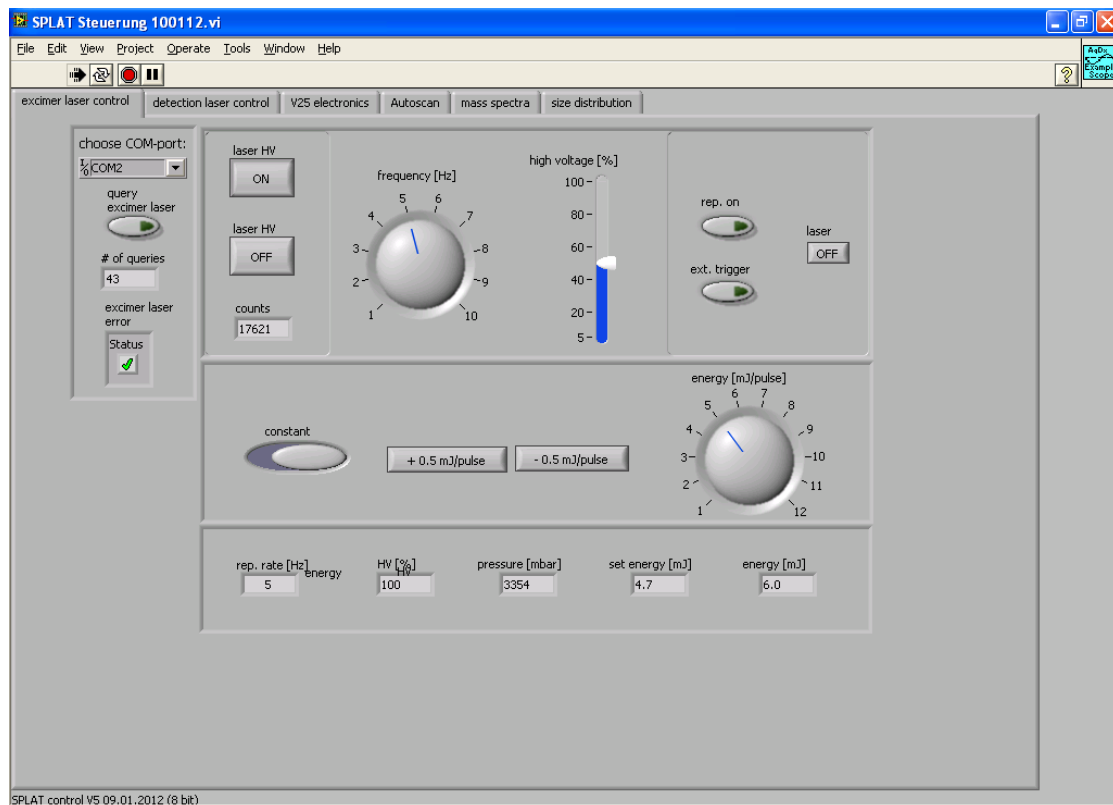
- Laser aus
- Externe Auslösung (normaler Betriebszustand des SPLAT, wenn das Auslösesignal von der V25 generiert wird)
- periodisches Schießen (z.B. mit 1 Hz zur Justage der Laserstrahlführung)
- eine vorgegebene Anzahl an Schüssen (Burst) (wird im Rahmen der Arbeit nicht verwendet)

Daneben gibt es im LabVIEW-Steuerprogramm eine Ebene, über die der Ablationslaser gesteuert werden kann und die es erlaubt die erfassten Daten des Lasers, wie die Pulsenergie oder den Druck und die Temperatur im Resonator, zu speichern (Abbildung 3.7)

Um die Steuerung des Ablationslaser im LabVIEW Steuerprogramm zu nutzen, sollte der Laser zunächst mit WinLaC gestartet werden. Anschließend kann WinLaC beendet und die Kommunikation mit dem Laser in LabVIEW gestartet werden.

Ein Vorteil der Bedienung mithilfe des LabVIEW Steuerprogramms ist es, bei einer konstanter Pulsenergie messen zu können. Dazu wählt man den Modus "Const E" und gibt eine Pulsenergie vor. Mit Hilfe eines Regelkreises wird dann der Hochspannungswert so nachgeführt, dass die Pulsenergie möglichst konstant bei der Vorgabe bleibt.

Im Rahmen der Arbeit wurde dem LabVIEW Pogrammm die Fähigkeit hinzugefügt, die vom Laser übermittelten Daten wie z.B. die Pulsenergie, in eine eigene Protokoll-Datei zu schreiben.



**Abbildung 3.7:** Die Ebene zur Steuerung und Überwachung des Ablationslasers  
 Der Laser lässt sich an und abschalten und die Betriebsart wählen. Dazu kann eine feste Pulsenergie gewählt oder eine feste Hochspannungsenergie gesetzt werden.

### 3.1.5 Dateien des SPLAT

Alle vom SPLAT erzeugten Daten werden am zentralen Messrechner gesammelt und gespeichert. Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht über die vom SPLAT erzeugten Dateien und die darin enthaltenen Parameter.

**Tabelle 3.2:** Übersicht über die vom SPLAT im laufenden Betrieb erzeugten Dateien

Art	Frequenz	Speicher Art
Massenspektren	etwa 1 Hz, pro Partikel eine Datei	Binäre Datei mit beiden Flugzeitspektren (2x 20000 x 8 bit), Flugzeit Wert, Datum und Uhrzeit, Einstellungen des Oszilloskops, zur Umrechnung der 8-bit Werte in echte Spannungswerte.
Flugzeiten, upcount	1 Hz, eine Datei pro Tag	Fortlaufende Textdatei mit Datum und Uhrzeit, upcount Wert, dem Integral des Streulichtsignals an beiden Detektoren, Anzahl der Partikel seit dem letzten Schuss.
tune	entspricht gateset, eine Datei pro Tag	Wird beim Autoscan oder bei <i>“sendCounts = on”</i> angelegt fortlaufende Textdatei mit Datum und Uhrzeit, beiden Stepperpositionen, Zählrate an beiden Detektoren und Gateset.
position	entspricht stepdelay, eine Datei pro Tag	Fortlaufende Textdatei mit Datum und Uhrzeit, Positionen der Schrittmotoren, per Encoder ermittelte Positionen der Schrittmotoren, Anzahl der Partikel seit dem letzten Schuss an beiden Detektoren, gateset, gatedowndiv, aktuelle Trefferrate.
laser status	1 Hz, eine Datei pro Tag	fortlaufende Textdatei mit Datum und Uhrzeit, Hochspannung (in Prozent vom Maximalwert) Pulsenergie, Druck im Resonator Anzahl der Schüsse

Art	Frequenz	Speicher Art
pumpen log	10 min, eine Datei pro Tag	fortlaufende Textdatei mit Datum und Uhrzeit, Druck in beiden Flugrohren, Vordruck der aerodynamischen Linse, Geschwindigkeitsvorgabe für die Pfeifferpumpen (Prozent), Geschwindigkeitsvorgabe für die Alcatelpumpen (Prozent), Temperatur der Pfeifferpumpen, Geschwindigkeit und Temperatur der Alcatelpumpen

### 3.2 Bedienung der aerodynamischen Linse

Die aerodynamische Linse stellt zusammen mit der kritischen Düse die Verbindung des Vakuums im Gerät zur Umgebungsluft her. Vor dem Öffnen des Einlassventils ist darauf zu achten, dass immer eine kritische Düse mit einem Durchmesser von höchstens 110  $\mu\text{m}$  vor dem Ventil eingebaut ist. Ansonsten strömt zu viel Luft in das Gerät und der Druck steigt schlagartig an. Ein plötzlicher Druckanstieg stellt eine große Belastung für die Turbopumpen dar und kann zu deren Ausfall führen. Bei geschlossenem Einlass sollte der Druck im Gerät kleiner als  $1 \cdot 10^{-6} \text{mbar}$  sein.

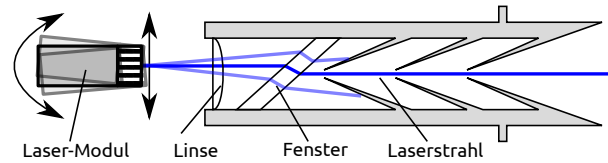
Die Linse kann durch zwei Schrittmotoren verkippt werden. Zur Sicherheit wurden Endabschalter angebracht die verhindern, dass die Motoren weiterlaufen, wenn die Linse an ihren Anschlag gelaufen ist. Die Position des x.ten Schrittmotors kann über die V25 im Menu **Param\_Stepper\_StepperX** mit dem Eintrag *setPosition* eingestellt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Positionsangabe nur relativ ist und sich auf die Position bezieht in der sich die Motoren beim Einschalten der V25 befanden. Um die Position der Linse möglichst reproduzierbar einstellen zu können, ist es nötig die Position der Linse nach jedem Einschalten der V25 zu überprüfen und gegebenenfalls zu korrigieren.

Als Referenzpunkt (Position = 0) wurde die neutrale Mittelstellung gewählt, in der die Linse in alle Richtungen gleichermaßen bewegt werden kann.

Um eine neue Nullposition per Hand einzustellen, setzt man die gewünschte Position (*setPosition*), des zu verstellenden Schrittmotors und setzt anschließend das vierte Bit von rechts des *status* Elements auf 1. Daraufhin setzt die V25 die aktuelle Position als neue Null. Durch den Menueintrag *FindZero* lässt sich dieser Vorgang automatisieren, der Motor wird dann langsam in beide Richtungen bis zum Auslösen der Endabschalter gedreht und anschließend in der Mitte genullt.

Von der Referenzposition aus lässt sich die Linse um etwa 6 mm in jede Richtung verkippen. Bei einem Vorschub von 0,5 mm pro Umdrehung und 800 Schritten pro Umdrehung bewegt sich die Position der Schrittmotoren in den Grenzen von etwa -5600 bis +5600 Schritten.

Im Folgenden wird beschrieben, wie die optimale Einstellung des SPLAT zur optischen



**Abbildung 3.8:** Schematische Übersicht zur Justage des Detektionslasers im SPLAT5. Das Laser-Modul muss so verschoben und verkippt werden, dass der Laserstrahl mittig durch die Strahlführung gelangt. Durch das schräg gestellte Fenster wird der Hauptteil, des am Übergang von Fenster zu Vakuum gestreuten Lichts, nicht in Laserrichtung emittiert. Auf diese Weise wird das Untergrundsignal am PMT kleiner.

Partikeldetektion gefunden wird.

### 3.3 Optimale Partikeldetektion

Die optimale Partikeldetektion ist dadurch gekennzeichnet, dass möglichst viele Partikel nach dem Ausgang der Linse an beiden Detektionsstufen detektiert und vom Ablationslaser getroffen werden. Der Partikelstrahl muss somit vier Punkte durchlaufen, damit optimale Resultate erzielt werden. Im Design des SPLAT liegen die Punkte auf der Gerätemittelachse.

Da die Anordnung der optischen Bauteile zur Detektion des Partikelstreulichts nur mit großem Aufwand und nicht reproduzierbar geändert werden kann, hat es sich als zweckdienlich erwiesen, die Lage und die Richtung des Partikelstrahls zu justieren.

Dazu wird einerseits der Ausgang der aerodynamischen Linse, durch Verschieben der gesamten Linse, als auch die Richtung des Partikelstrahls, durch Verkippen der Linse, ausgerichtet. Als sehr wertvolles Hilfsmittel hat sich dabei die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode des automatischen Verkippen der aerodynamischen Linse erwiesen. So lässt sich die optimale Linsenposition iterativ durch abwechselndes Autoscannen und Verschieben der Linse finden.

Hat man auf diese Weise den Partikelstrahl optimal auf die Detektionsstufen ausgerichtet, kann der Ablationslaser justiert werden. Aber zunächst müssen die Detektionslaser und die Streulichtsammlung zueinander ausgerichtet werden.

#### 3.3.1 Justage der Detektionslaser

Im SPLAT3-Aufbau beschränkte sich der Aufwand zur Justage der Detektionslaser darauf, für ein mittiges Auftreffen der Laserstrahlen auf den entsprechenden Strahlfallen zu sorgen.

Im SPLAT5-Aufbau gestaltet sich die Justage der Detektionslaser aufgrund der aufwendigen Laserstrahlführung und der elliptischen Spiegel schwieriger.

Die Lage des Detektionslaserstrahls lässt sich mithilfe eines XY-Positioniertischs reproduzierbar verschieben und mithilfe eines Kipptischs leicht verkippen (vgl. Abbildung 3.8). Zur Justage des Detektionslasers wurde folgendes iteratives Vorgehen entwickelt:

1. Gerät belüften und den Vierfelder Lichtmesskopf (Coherent, LM-3) an Stelle des Austrittsfensters montieren.
2. Position des Lasers senkrecht zur Richtung des Laserstrahls verschieben, bis die mit dem Messkopf gemessene Lichtleistung maximal ist, der Laser trifft nun mittig auf den ersten Konus (siehe Abbildung 3.8).
3. Verkippen des Lasers, bis er im Messkopf mittig angezeigt wird.  
Der Laserstrahl durchquert den Rezipienten weniger schief.
4. Wiederholen der Schritte 2 und 3 bis die Laserleistung maximal ist und der Laser mittig austritt.

Hat man die Detektionslaser auf diese Art eingestellt, ist das unerwünschte an den Fenstern entstehende Streulicht innerhalb der elliptischen Spiegel minimal und die Laserstrahlen leuchten die Fokuspunkte der elliptischen Spiegel optimal aus.

### 3.3.2 Ausrichtung des Partikelstrahls auf die Gerätemittelachse

Um den Partikelstrahl im Gerät zu justieren, ist die Lage der aerodynamischen Linse über vier Freiheitsgrade veränderbar. Zum einen ist es möglich die gesamte Linse senkrecht zur Geräte Mittelachse in zwei Richtungen (oben-unten, rechts-links) zu verschieben und zum anderen lässt sich die Linse in beide Richtungen kippen, mit dem Drehpunkt am Ausgang der Linse.

Für die Justage der aerodynamischen Linse wurde folgendes iteratives Vorgehen entwickelt:

1. Einschalten von Detektionslaser und PMT Spannungen.
2. (Die Laserstrahlen der beiden Detektionsstufen wie oben beschrieben ausrichten, das ist nur bei Änderungen am optischen Aufbau nötig.)
3. Einstellen der Detektionsschwellenwerte bei geschlossenem Einlass bzw. mit partikelfreier Luft. Der Schwellenwert wird so weit über das Rauschen gesetzt, das höchstens ein Rauschsignal pro Sekunde als Partikel gewertet wird.
4. Falls nötig die Referenzposition der aerodynamischen Linse setzen, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben.
5. Zuführen von Partikeln, z.B. Raumluft (SPLAT5) oder PSL-Partikel mit einem Durchmesser von 700 nm, von deren Stammlösung 1-2 Tropfen in 80 ml dest. Wasser verdünnt und mit einem TSI Atomizer zerstäubt werden.
6. Einen Autoscan der Verkippung durchführen und die Zählraten an beiden PMTs in Abhängigkeit zur Verkippung aufzeichnen.
7. Die aerodynamischen Linse so verschieben, dass an beiden PMTs gleichzeitig möglichst viele Partikel gesehen werden. Die Richtung der Verschiebung kann direkt aus den Ergebnissen von Schritt 6 abgeleitet werden.

**Tabelle 3.3:** Übersicht und Bedeutung der Autoscaneinstellungen im Menü der V25.

Name	typischer Wert	Beschreibung
GateSet	1000	Dauer eines Messintervalls in Millisekunden
StepDelay	4000	Verweildauer pro Position eines Autoscans in Millisekunden, typischerweise 2-3 mal so groß wie GateSet
StartS1, StartS2, StartS3	-4000	Untergrenze der Schrittmotorpositionen
StepS1, StepS2, StepS3	200	Schrittweite der Schrittmotoren
EndS1, EndS2, EndS3	4000	Obergrenze der Schrittmotorpositionen
StartGDD	56000	Untergrenze für den GateDownDiv Wert
StepGDD	500	Schrittweite für den GateDownDiv Wert
EndGDD	59000	Obergrenze für den GateDownDiv Wert
Pattern	Up, UpDown, Circle	Muster der Linsenbewegung (vgl. Abbildung 2.26b)

8. Wiederholen von Schritt 6 und 7 bis keine Verbesserung mehr zu erkennen ist.

Der in Schritt 6 genannte Autoscan wird mit zwei Schrittmotoren durchgeführt. Die Steuerung übernimmt die V25. Parameter sind Schrittweite, Schrittdauer sowie Start und Endposition für beide Richtungen. Gleichzeitig wäre es noch möglich die Position des Ablationslaserstrahls durch Verschieben des Umlenkspiegels mithilfe eines dritten Schrittmotors (vgl. Abbildung 2.20), sowie den Zeitpunkt der Ablation über eine automatische Variation des *gatedowndiv* zu verändern. Für die reine Justage des Partikelstrahls wird dies aber nicht benötigt und es können die Werte wie folgt gesetzt werden  $StartS3 = EndS3$  und  $StartGDD = EndGDD$ .

Die Messwerte des Autoscans werden von der V25 an den Messrechner weitergereicht, dort vom LabView Steuerprogramm grafisch dargestellt und zusammen mit einem Zeitstempel in eine Text-Datei (tune.txt) geschrieben. Die Auswertung erfolgt wie zuvor beschrieben mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Programmpaket (vgl. Abbildung 2.27).

Tabelle 3.3 listet die im Autoscanmenü (**Param Detect Autoscan**) verfügbaren Parameter auf und gibt deren typische Werte an. Nachdem der Partikelstrahl optimal ausgerichtet ist, kann der Ablationslaser justiert werden.

### 3.4 Betrieb der Flugzeitmassenspektrometer

Für die Justage des Ablationslasers müssen zunächst die Betriebsspannungen in den beiden Flugzeitmassenspektrometern angelegt werden. Die Steuerung und Erzeugung der Hochspannungen wird wie beschrieben von der V25 übernommen, wobei diese über den Parameter *HV* im Menü **Control** aktiviert werden können. Eine Änderung der Werte ist über die Unterpunkte des Menüs **Param\_HVs** möglich.

Die Datenaufnahme mit der Speicheroszilloskopkarte des SPLAT erfolgt im LabVIEW Steuerprogramm (vgl. Abbildung 3.3).

### 3.5 Justage des Ablationslasers

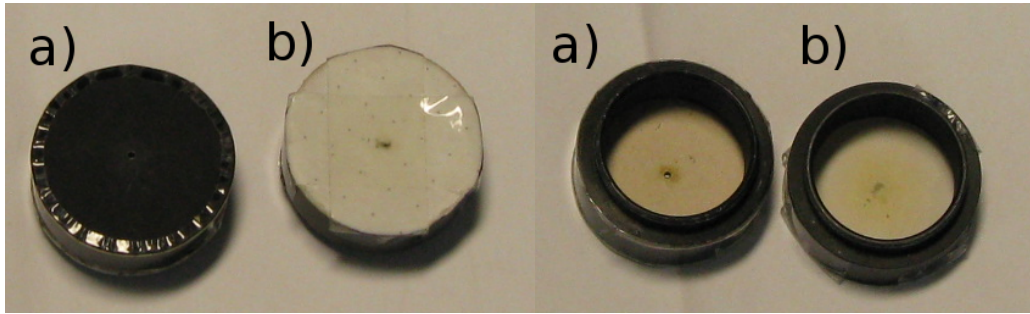
Der Ablationslaser muss, um Partikel erfolgreich zu ablatieren, auf den Partikelstrahl ausgerichtet werden. Insgesamt müssen drei Bedingungen erfüllt sein.

1. Der Strahlengang des Ablationslasers muss die Flugbahn der Partikel kreuzen. Dabei ist zu beachten, dass der Laserstrahl im Fokuspunkt einen Durchmesser von etwa 300  $\mu\text{m}$  hat und der Partikelstrahl am Ablationsort einen Durchmesser von etwa 1 mm hat.
2. Die Distanz des Fokuspunkts des Ablationslasers zur Flugbahn der Partikel muss so klein sein, dass die Intensitätsdichte des Lasers ausreicht, um die Partikel zu verdampfen und zu ionisieren.
3. Zum Zeitpunkt des Laserpulses muss sich das Partikel im Strahlengang des Ablationslasers aufhalten.

Die im Rahmen der Arbeit entwickelte Justageprozedur umfasst zwei Schritte. Eine grobe Justage des Laserstrahls ohne Partikel und eine Feinjustage des Laserstrahls in Abhängigkeit von der Trefferrate.

Für die grobe Justage wird der Ablationslaser auf die Mittelachse des SPLAT fokussiert und mittig durch die Ablationsregion geführt. Durch Verschieben der Fokussierlinse wird die Lage des Fokuspunkts des Ablationslasers verändert. Bei einer Kantlänge des Rezipienten von etwa 12 cm und einer Brennweite der Fokussierlinse von etwa 27 cm für Licht der Wellenlänge 193 nm muss der Abstand der Linse zum Eintrittsfenster auf 21 cm  $\pm$  2 mm eingestellt werden.

Die Ausrichtung des Laserstrahls erfolgt mit der Hilfe einer Lochblende ( $\varnothing$  2 mm) vor dem Eintrittsfenster und eines Schirms, dessen Mitte markiert ist am Austrittsfenster (Abbildung 3.9). Die Hilfsmittel wurden im Rahmen der Arbeit entwickelt und verfeinert. Der Ablationslaser wird so eingestellt, dass er kontinuierlich einen Puls pro Sekunde abgibt. Nun kann der Laserstrahl, durch Verkipfung der Umlenkspiegel so geführt werden, dass er mittig auf die Lochblende am Eingang trifft und ebenso mittig aus dem Gerät austritt. Dadurch ist sichergestellt, dass der Laserstrahl in etwa mittig durch die Ablationsregion verläuft. Der Laserstrahl ist anhand der bläulichen Fluoreszenz, die auf den Papieroberflächen emittiert wird, zu erkennen.



**Abbildung 3.9:** Die Hilfsmittel zur Justage des Ablationslasers. Die Lochblende (a) zur Montage vor dem Eintrittsfenster und der Schirm zur Montage am Austrittsfenster (b), jeweils die Vor- (links) und Rückseite (rechts).

In der Regel ist es anschließend möglich, durch eine Variation des Ablationszeitpunkts die Partikel zu treffen. Dazu ist es nötig den Ablationslaser wieder extern über die V25 auszulösen. Der Ablationszeitpunkt relativ zur Detektion des Partikels, lässt sich wie beschrieben über die V25 mit dem Parameter *gatedowndiv* manuell einstellen, bzw. automatisch variieren (autoscan).

Die Feinjustage erfolgt sobald Massenspektren erhalten werden. Das Ziel ist es, die Trefferrate zu maximieren. Um den zeitlichen Verlauf der Trefferrate zu verfolgen, wurde dem LabView Steuerprogramm eine Auswertung mittels eines Graph hinzugefügt, der diesen zeitlichen Verlauf darstellt, wobei die jeweils letzten 100 Schüsse berücksichtigt werden.

Das SPLAT ist optimal justiert, wenn das Maximum der Trefferrate erreicht ist, also entweder wenn jeder Schuss ein Spektrum produziert oder wenn jede Änderung der Strahlposition eine Verschlechterung der Trefferate zur Folge hat.

## 4 Entwicklung von CRISP zur Auswertung von Einzelpartikeldaten

In der Einzelpartikel Analytik fallen sehr große multidimensionale Datensätze an, die besondere Anforderungen an die Auswertung stellen. Bei mehrwöchigen Messkampagnen werden leicht mehrere hunderttausend Partikel ablatiert und mit dem SPLAT5-Aufbau ist zu erwarten, dass die Anzahl noch wächst, sodass mit einem Datenvolumen von mehr als 1 GB Rohdaten pro Tag gerechnet werden muss. Diese Datenmengen müssen so verwaltet und prozessiert werden, dass es möglich wird, Informationen und Querverbindungen aus ihnen zu gewinnen. Im Fall der Einzelpartikel-Massenspektrometrie müssen folgende Schritte während der Auswertung erfolgen:

1. Massenkalkulation (die Umrechnung der Flugzeitspektren in Massenspektren)
2. Speicherung der Massenspektren in einer Art, die einen schnellen Zugriff sowie eine effiziente Weiterverarbeitung erlaubt.
3. Informationsgewinnung aus den einzelnen Massenspektren.
  - Automatisches Zusammenfassen von ähnlichen Spektren in wenige Typen, um einen Überblick über den Datensatz zu erhalten.
  - Auswählen von Partikeln mit vorgegebenen Eigenschaften, um gezielte Untersuchungen anstellen zu können.
  - Vergleich der Partikelklassen mit anderen Messgeräten.
  - Erstellung von Zeitreihen und Größenverteilungen.
4. Aufbereitung der Informationen (Bilder, Tabellen)

Zunächst wurde abgeschätzt in wie weit die frei verfügbaren Programmpakete YAADA [1] und EDAM/Enchilada [42], die insbesondere für die Verarbeitung von Daten des ATOFMS [46] gedacht sind, den Anforderungen gerecht werden und wie hoch der Aufwand wäre sie so zu modifizieren, dass sie das Datenformat der SPLAT-Dateien verarbeiten können. Sie wurden schließlich als Ausgangspunkt für eine Weiterentwicklung verworfen, da sie entweder keine Benutzeroberfläche bieten oder keine einfache Möglichkeit bereitstellen mit den Massenspektren weiterzuarbeiten und hochwertige Auswertungen zu erstellen.

Daher wurde als zentraler Bestandteil dieser Arbeit eine eigene Software entwickelt, die geeignete Algorithmen zur Analyse der Massenspektren und zur Auswertung bezüglich

der atmosphärenrelevanten Parameter implementiert. Diese Software arbeitet auf Grundlage der Umgebung IGOR PRO der Firma Wavemetrics. Neben zahlreichen Analysemethoden und Darstellungsoptionen von Datenreihen bietet IGOR die Möglichkeit eigene Prozeduren und grafische Oberflächen zu erstellen, um dem Benutzer wiederkehrende Aufgaben abzunehmen und geeignete Kontrollmöglichkeiten zu geben. Des Weiteren ist es möglich, für spezielle Anwendungen externe Erweiterungen zu erstellen.

Ziel der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Software ist es ein optimales Werkzeug für die Verarbeitung der Einzelpartikel Rohdaten bereitzustellen und insbesondere die Informationsgewinnung zu vereinfachen. Das fertige Softwarepaket CRISP (*Concise Retrieval of Information from Single Particles*) umfasst:

- eine effiziente und Redundanz freie Ablage der Massenspektren und deren Einteilungen,
- eine eigens entwickelte Methode zur Massenkalkulation der Flugzeitspektren,
- Implementierungen von allgemein verwendeten sowie eigens entwickelten Algorithmen zur automatischen Einteilung der Partikel,
- die Möglichkeit zur einfachen Auswahl von Partikeln anhand vielfältiger Kriterien wie z.B. auch externer Zeitreihen.

Beim Design und der Implementierung der einzelnen Funktionen, wurde Wert auf Speicher- und Recheneffizienz gelegt, um die stetig steigende Anzahl an Recheneinheiten (CPUs) moderner Rechner optimal zu nutzen. Außerdem wurde eine elegante generische Möglichkeit geschaffen professionelle Benutzeroberflächen zu erstellen. Damit ist CRISP sehr leicht erweiterbar und an die persönlichen Anforderungen der Benutzer anzupassen. Ergänzt wird CRISP durch Hilfsfunktionen, die dem Benutzer die Arbeit mit externen Daten wie z.B. Trajektorien erleichtern oder erlauben anstatt von  $m/z$  Werten direkt chemische Summenformeln anzugeben.

CRISP besteht insgesamt aus 20 IGOR Prozedur Dateien (IPF) und zwei externen Programmbibliotheken (XOP). Der Quellcode der IPF-Dateien wird direkt im IGOR eigenen Editor bearbeitet und umfasst zurzeit etwa 20.000 Zeilen, er wird von IGOR kompiliert und ausgeführt. Der Quellcode der XOP-Dateien wurde in C und FORTRAN geschrieben und umfasst etwa 3.500 Zeilen. Als Entwicklungsumgebung kam die Software "Microsoft Visual C++ 2008 Express Edition" zum Einsatz, die für die C-Dateien einen eigenen Compiler zur Verfügung stellt und zur Kompilierung des FORTRAN Codes auf den GFortran 4.3.3 Compiler zurückgreift. Die binären XOP-Dateien werden von IGOR beim Starten direkt mit in den Arbeitsspeicher geladen und erweitern IGOR um eigene Funktionen. Das ist nötig, wenn spezielle Operationen besonders schnell ausgeführt werden sollen, wie z.B. bei der automatischen Massenkalkulation, oder wenn besondere Funktionen benötigt werden, die IGOR nicht bzw. nicht vollständig bereitstellt, wie etwa das Laden von Daten über das Internet, um beispielsweise HYSPLIT-Trajektorien [14] zu erhalten.

Des Weiteren beinhaltet CRISP eine automatisch generierte Hilfe in zwei Versionen, einmal als HTML-Version und einmal mit gleichem Inhalt als IGOR eigene Hilfe-Datei (IHF) mit knapp 12.000 Zeilen.

Im Folgenden wird CRISP im Detail vorgestellt.

## 4.1 Organisation der Daten in CRISP

Die Rohdaten liegen als je eine binäre Datei (PBF) pro Partikel vor. Der erste Schritt in CRISP ist daher das Laden der Daten zusammen mit einer automatischen Massenkali-  
bration. CRISP legt dabei in IGOR für jede Ionensorte einen eigenen Ordner (*root:anion*  
und *root:cation*) an. Die Massenspektren werden in Matrixform (*allspeks*) abgespeichert,  
pro Zeile ist ein Spektrum gespeichert und die Spalten entsprechen den m/z-Signalen.  
Abbildung 4.1 zeigt schematisch eine Übersicht über die Struktur der Datenablage von  
CRISP. In IGOR werden zusammenhängende Zahlenketten und Matrices als “Wave”  
bezeichnet, in anderen Programmiersprachen wird die gleiche Datenstruktur entweder  
“Array” oder “Vektor” genannt. In den Ionenordnern werden in separaten Waves die  
Massenkalibrationsparameter (*besta*, *bestb*) und verschiedene Normierungsfaktoren für  
die einzelnen Massenspektren gespeichert, die Zuordnung zu den Massenspektren er-  
folgt immer über die Zeilennummer. Daten die das gesamte Partikel betreffen werden im  
Wurzelordner (*root:*) abgelegt, das sind Datum und Uhrzeit des Abschusses (*timeseries*),  
Flugzeit der Partikel (*upcounts*), Name der Rohdateien (*effnames*) und die Reihenfolge  
in der die Flugzeitspektren der Anionen und Cationen in der Rohdatei abgelegt sind  
(*ionorder*).

Jedes Partikel erhält eine Identifikationsnummer (ID), die der Zeilennummer ent-  
spricht, in der es sich in der Massenspektrenmatrix befindet. Bei nachfolgenden Ein-  
teilungen und Clusteranalysen wird nur dieser Index gespeichert (*mapto*). So werden  
die eigentlichen Massenspektren nur an einer Stelle gespeichert und der benötigte Ar-  
beitsspeicherbedarf kann möglichst gering gehalten werden.

Zum Speichern von Einteilungen wird eine verschachtelte Ordnerstruktur angelegt.  
Dadurch wird es möglich, dass

- mehrere unabhängige Einteilungen (Clustering) des gleichen Datensatzes vorge-  
nommen werden können.
- der Datensatz für Operationen anstatt aus allen Partikel, nur aus einer Teilmenge,  
z.B. den Partikeln einer Untereinheit (*cluster*), bestehen kann.

CRISP erstellt für jede Einteilung ein neuer Ordner in IGOR, der Name des Ordners  
setzt sich aus dem Wort *Clustering* und einer fortlaufenden Nummer zusammen (z.B.  
*Clustering0*). In diesem Ordner wird für jede Untereinheit ein eigener Ordner erstellt,  
dessen Name sich wiederum aus dem Wort *cluster* und einer fortlaufenden Nummer  
zusammensetzt (z.B. *cluster0*). Für jede Einteilung werden die vom Benutzer vorgege-  
benen Parameter (*clustpara*), die IDs der verwendeten Massenspektren (*mapto*), sowie die  
Anzahl der Partikel in den einzelnen Untereinheiten (*Cluster*) gespeichert.

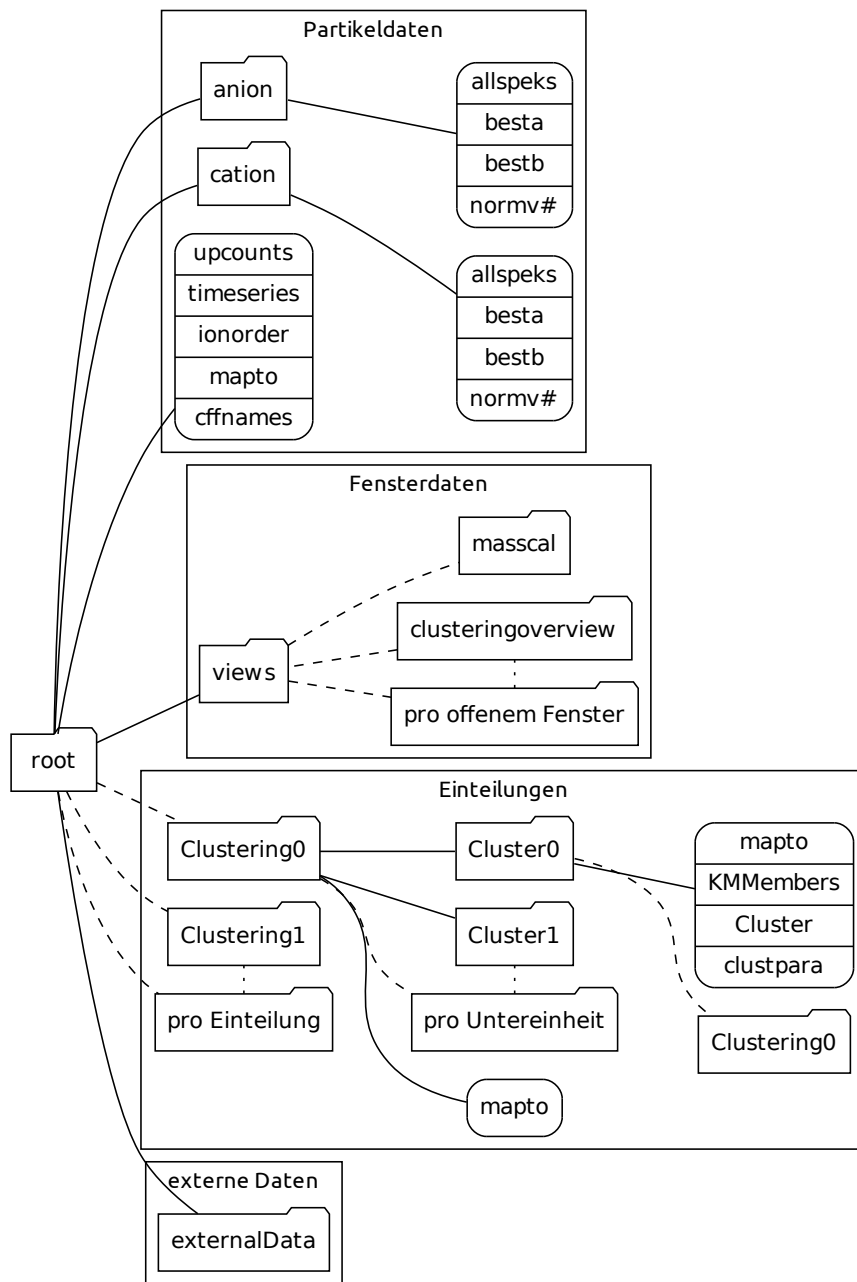


Abbildung 4.1: Datenstruktur von CRISP.

Dazu kommen ja nach Art der Einteilung noch weitere Daten, wie die verwendeten Startwerte und resultierende Centroide bei den Clusteralgorithmen oder die angegebenen Kriterien bei Einteilungen nach dem *ExploreData* Fenster (siehe Abschnitt 4.6.3).

Für jede Untereinheit werden die IDs der zugehörigen Partikel gespeichert (*mapto*). Wird eine Einteilung basierend auf einer Untereinheit vorgenommen, werden die Ergebnisse in dem entsprechenden Unterordner der Untereinheit angelegt (*root:Clustering0:-cluster1:Clustering0*).

Externe Daten, die nicht mit den einzelnen Partikeln assoziiert sind, wie z.B. Zeitreihen anderer Messgeräte können im Ordner *root:ExternalData* abgelegt werden, um mit CRISP Zugriff auf sie zu haben. Dadurch wird es möglich diese Zeitreihen in CRISP zu verwenden und z.B. als Auswahlkriterium für Partikel mit anzugeben. Die Daten die für die geöffneten Benutzeroberflächen von CRISP vorgehalten werden, legt CRISP im Ordner *root:views* ab. Dabei wird für jede Oberfläche ein eigener Ordner angelegt, wird eine Oberfläche geschlossen wird der entsprechende Ordner gelöscht.

Der direkte Zugriff auf die Ordnerstruktur und die Massenspektren wurde in CRISP weitgehend durch entsprechende zentrale Zugriffsfunktionen gekapselt. So wird die Funktion *getAllspeks* beispielsweise von anderen Programmteilen CRISPs aufgerufen und sammeln die entsprechenden Daten. Die Kapselung erleichtert die Wartung des Quellcodes und das Hinzufügen neuer Funktionen zu CRISP.

Im Folgenden wird die zentrale Infrastruktur von CRISP vorgestellt.

## 4.2 Infrastruktur von CRISP

Im Rahmen der Entwicklung von CRISP wurde ein Satz von generischen Funktionen entwickelt, die eine effiziente und flexible Erstellung neuer Funktionalitäten erlauben. Der nächste Abschnitt gibt einen detaillierten Einblick, in die Funktionen die CRISP bereitstellt, um flexible Benutzeroberflächen zu erstellen. Außerdem wird die Handhabung von chemischen Summenformeln und das Erstellen interaktiver Parameterfenster vorgestellt.

### 4.2.1 flexibles Fensterlayout mit CRISP

Bei der Verwendung von mehreren Fenstern, wie es in CRISP häufiger vorkommt, sind flexibel gestaltete Fenster nötig, um optimal arbeiten zu können. Ein Problem besteht darin, dass IGOR nur beschränkt flexible Fensterlayouts ermöglicht. So muss die Position und Größe jedes Bedienfelds in festen Koordinaten angegeben werden. Das hat zur Folge, dass die Größe und die Position von einmal erstellten Benutzeroberflächen nur unter erheblichem Zeitaufwand manipuliert werden kann. Vor allem ist es sehr mühsam mehrere Elemente bündig auszurichten oder dynamisch die Eigenschaften einzelner Elemente zu verändern.

Die Lösung besteht zum einen in einer parametrischen Spezifikation der Lage der Elemente einer Benutzeroberfläche und zum anderen in der wiederholten automatischen Platzierung der einzelnen Elemente, wenn sich die Fenstergröße geändert hat. Neben

der Reaktion auf eine Größenänderung eines Fensters kann es auch von Vorteil sein, die Größe einzelner Elemente, wie z.B. von Graphen dynamisch anpassen zu können.

In CRISP ist es daher möglich die Positionierung der Elemente nicht nur relativ zu den Fensterrändern anzugeben, sondern auch in Abhängigkeit des Wertes anderer Elemente. So kann beispielsweise die horizontale Ausdehnung zweier nebeneinander angeordneter Graphen so mit einem Schieberegler verändert werden, dass die Gesamtbreite gleich bleibt (siehe 4.2.1.3).

#### 4.2.1.1 Spezifikation eines flexiblen Fensterlayouts mit CRISP

Um die von CRISP bereitgestellten Platzierungsmethoden zu nutzen, muss für die Elemente angegeben werden, wie sie zu platzieren sind. Das erfolgt mithilfe einer Zeichenkette die IGOR-intern "userdata" genannt wird. Die Zeichenkette ist eine mit Komma getrennte Liste von vier Angaben, wobei die ersten zwei die Lage der linken oberen Ecke spezifizieren und die letzten zwei die der rechten unteren Ecke. Jede Angabe kann einen arithmetischen Ausdruck enthalten, der zur Laufzeit ausgewertet wird. So ist es möglich, ein komplexes Layout direkt anzugeben. Insbesondere wird es unterstützt, sich auf Kanten von bestehenden Elementen zu beziehen oder relative Angaben zu machen. Bei der Spezifikation des Layouts ist darauf zu achten, dass es keine direkten oder indirekten gegenseitigen Abhängigkeiten (Zirkel) gibt.

#### 4.2.1.2 Anwendung eines flexiblen Fensterlayouts

Zur Realisierung des flexiblen Fensterlayouts benötigt CRISP die zwei Funktionen *updateWindowLayout* und *resizehook*.

Die Funktion *updateWindowLayout(win)* liest die Spezifikationen aller Elemente im Fenster "win" aus und positioniert sie entsprechend dieser Angaben. Dabei werden die Elemente ohne Abhängigkeiten zu erst positioniert und dann diejenigen, die von diesen abhängen.

Die Funktion *resizehook* wird von IGOR bei der Größenänderung eines Fensters aufgerufen und ruft ihrerseits die Funktion *updateWindowLayout* für das betroffene Fenster auf.

Dabei sind beiden Funktionen so allgemein geschrieben, dass sie nicht an einzelne Fenster angepasst werden müssen.

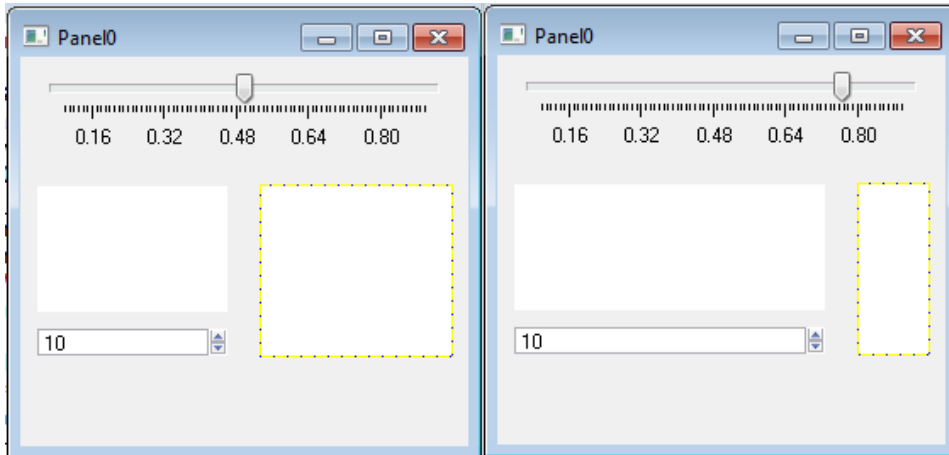
Deshalb reicht der Befehl,

```
setWindow win, hook(resize) = resizehook
```

aus, um aus einem beliebigen Fenster "win" ein flexibles Fenster zu machen.

Ein Benutzer, der ein eigenes Fenster erzeugen möchte, hat somit zwei Dinge zu erledigen, um anstatt eines IGOR-Standard Fensters ein CRISP-Fenster zu erhalten.

1. Die Lage seiner Elemente spezifizieren (*userdata(layout)="l,o,r,u"*).
2. Die Hook-Funktion setzen (*setWindow*).



**Abbildung 4.2:** Doppelte Ansicht des Fensters, das durch den in 4.2.1.3 gegebenen Code in CRISP erzeugt wird. Die Lage der Graphen hängt von dem eingestellten Wert am Schieberegler ab.

Auf diese Weise ist es sehr einfach und schnell möglich Benutzeroberflächen zu gestalten, deren Elemente ordentlich ausgerichtet sind und deren Lage sich an die Fenstergröße anpasst.

Zu Verdeutlichung folgt ein Beispielfenster.

#### 4.2.1.3 Beispiel eines Panels mit flexiblem Fensterlayout

Der im Listing 4.1 gezeigte Quellcode erzeugt das in Abbildung 4.2 gezeigte Fenster mit flexiblem Layout.

Das Beispiel verdeutlicht wie wenig Aufwand es ist ein hoch flexibles Fensterlayout zu erzeugen.

#### 4.2.2 Fenster Daten

Jede Benutzeroberfläche von CRISP benötigt Daten, die den Zustand der Oberfläche beschreiben oder als Grundlage für Graphen dienen. Um in der Lage zu sein beliebig viele Fenster, auch des gleichen Typs, gleichzeitig geöffnet zu haben, ist es nötig, diese Daten separat voneinander zu speichern. Des Weiteren sollen die Daten nach dem Schließen eines Fensters wieder gelöscht werden, um nicht unnötig Speicher zu belegen.

Daher speichert CRISP die internen Daten der Fenster in eigenen Ordnern. So lassen sich unter *root:views:winname:* alle Daten die zum Fenster "winname" gehören finden. CRISP erzeugt diesen Ordner automatisch beim Start einer neuen Benutzeroberfläche und entfernt ihn nach deren Schließen wieder. Da jedes Fenster von IGOR einen eindeutigen Namen erhält, können so mehrere Fenster des gleichen Typs geöffnet sein.

**Listing 4.1:** Beispiel Funktion zum Erstellen einer Benutzeroberfläche mit flexiblem Layout.

```
function testPanel()
//Erzeugen des Basis Fensters
newPanel/K=1
String nam = S_name
//Setzen einer Variable die für das Layout verwendet werden kann,
//sowie eines Ereignisshandlers der Größenänderungen überwacht
setwindow $nam userdata(mar)="10",hook(resize)=resizehook

//Hinzufügen eines Schiebereglers der am oberen Rand platziert wird
Slider Hfra proc=hfracAction,vert=0,win=$nam,
Slider Hfra userdata(layout) = "mar;mar;FR-mar;mar+30",limits={0.1,0.9,0.01}

//Hinzufügen eines numerischen Bedienfeldes dessen vertikale Position
//bei 70% der Höhe des Basisfensters ist und dessen horizontale Ausdehnung
//durch den Wert des Schiebereglers bestimmt wird
setvariable sva noproc,win=$nam,value=NUM:10
setvariable sva userdata(layout) = "FI+mar;v7;FR*hfra_v-mar;v7+15"

//Hinzufügen eines Graphen dessen horizontale Position sich an dem zuvor
//hinzugefügten Bedienfeld orientiert und bei vertikale Platzierung bei 33% ist
display/HOST=$nam
String dnam1 = S_name
setwindow $nam+"#" +dnam1 userdata(layout) = "sva_l;v33;sva_r;sva_t-mar"

//Hinzufügen eines weiteren Graphen dessen Position sich an den
//zuvor hinzugefügten Elementen orientiert
display/HOST=$nam
String dnam2 = S_name
setwindow $nam+"#" +dnam2 userdata(layout) = "sva_r+2*mar;" +dnam1+"_t;FR-mar;sva_b"

updateWindowLayout(nam)
end
```

### 4.2.3 Chemische Formeln

Bei der Arbeit mit Massenspektren kommt man öfter in die Lage einzelne  $m/z$ -Werte angeben zu müssen, sei es bei der Massenkalkulation oder wenn alle Partikel gesucht werden die einen bestimmten  $m/z$ -Wert enthalten.

Um in der Lage zu sein, anstatt numerischer  $m/z$ -Werte auch chemische Summenformeln anzugeben, wurde ein Parser in CRISP integriert, der chemische Summenformeln auswertet und den entsprechenden  $m/z$ -Wert berechnet. Im einfachsten Fall werden nur die Hauptisotope berücksichtigt. CRISP ist aber auch in der Lage Isotopenmuster zu berechnen.

Der  $m/z$ -Wert eines bestimmten Ions wie z.B.  $C_6H_6^+$  wird mit dem Befehl *parseChemicalFormulaMZ*("C6H6") berechnet. Der Rückgabewert entspricht dem gesuchten  $m/z$ -Wert, im Beispiel 78,047. Die Ladung wird nach der Summenformel mit vorangestelltem Vorzeichen angegeben, z.B. "SO4-2" für das doppelt negativ geladene Sulfation.

## 4.2.4 Parameter Auswahlfenster

Für verschiedene Aufgaben, insbesondere bei der automatischen Einteilung der Partikel, hat der Benutzer die Möglichkeit die Werte von Randbedingungen selbst zu bestimmen. Oft sind dabei bestimmte Parameter nur dann relevant, wenn auch andere Parameter gesetzt wurden. So muss der Benutzer z.B. angeben, ob er die Daten vor einer Einteilung prozessieren möchte. Die Art der Normierung spielt dann nur eine Rolle, wenn prozessiert werden soll. Es ist sinnvoll den Benutzer nur die Einstellungen verändern zu lassen, die auch einen Einfluss auf das Ergebnis haben.

Solche kontextsensitiven Benutzeroberflächen sind mit IGOR nicht ohne Weiteres möglich. Deshalb wurde ein Satz an Funktionen entwickelt, der es dem Benutzer erlaubt eine Benutzeroberfläche mit allen Abhängigkeiten in einer Textwave zu definieren. Bei jeder Änderung, die der Benutzer dann an den Parametern vornimmt, wird evaluiert, welche Schaltflächen von Belang sind und die Benutzeroberfläche entsprechend angepasst. Das Format der Textwave ist so aufgebaut, dass pro Zeile eine Schaltfläche beschrieben wird. Die Beschreibung erfolgt in einer, mit Semikolon getrennten, Auflistung von Schlüssel-Wert Paaren. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die möglichen Schlüssel und deren Bedeutung.

Der Quellcode im Listing 4.2 erzeugt das in Abbildung 4.3 gezeigte Fenster, dass je nachdem welcher Wert für das Popup Menu gewählt wird, andere Eingabefelder anzeigt.

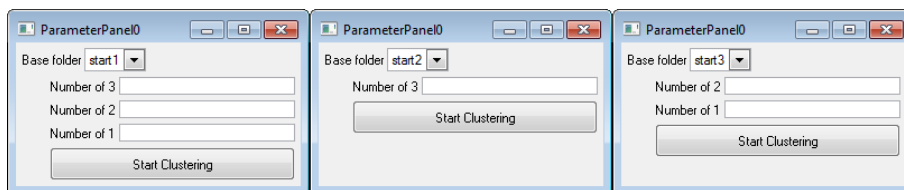
**Listing 4.2:** Beispiel Quellcode zur Erzeugung eines interaktiven Parameterfensters. Es werden ein Popuppemenu mit drei Einträgen, drei Eingabefelder für Nummern oder Text sowie ein Drückknopf spezifiziert. Über das *dep* Feld des ersten Elements wird dabei die Sichtbarkeit der anderen Elemente spezifiziert. Ändert der Benutzer den Wert des Popup Menus, wird die Sichtbarkeit der einzelnen Elemente entsprechend angepasst.

```
function
  buildTestPanel()
  make/T/FREE ds =
    {"Name: source; typ:1; desc: Base folder;
     dep: start1#var1 | var2 | var3,2#var2 | var3,1#var1, start;
     values: start1 | start2 | start3"}
  ds[1]={" name: var1; typ:0; desc: Number of 3"}
  ds[2]={" name: var3; typ:0; desc: Number of 1"}
  ds[3]={" name: var2; typ:0; desc: Number of 2"}
  ds[4]={" name: start; typ:2; desc: Start Clustering;
         action: paraPanelButtonAction"}
  buildParaPanel(ds)
end
```

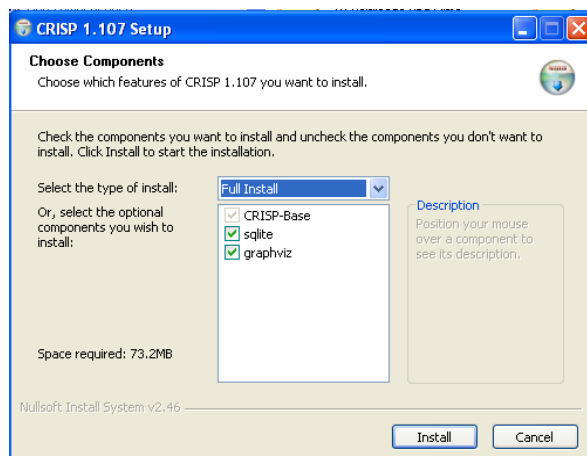
Nach der Vorstellung der allgemeinen CRISP-Interna erklärt der folgende Teil der Arbeit wie die einzelnen Komponenten von CRISP aufgebaut und zu bedienen sind. Zunächst wird kurz die Installation von CRISP vorgestellt und dann auf CRISP eingegangen.

Schlüssel	Bedeutung
name	Name der Schaltfläche.
typ	Typ der Schaltfläche 0: SetVariable 1: PopupMenu 2:Button 3:Slider
action	Name der Prozedur die Ereignisse dieser Schaltfläche behandelt
dep	Liste mit Namen und Bedingungen von Elementen die von diesem abhängen
value	Numerischer Wert
svalue	Wert als Text
desc	Beschriftung der Schaltfläche
buildfunction	Name einer Funktion die ebenfalls ein Parameterfenster erzeugt, das als Unterfenster angezeigt wird.

**Tabelle 4.1:** Übersicht über die möglichen Schlüssel bei der Spezifizierung eines Parameterfensters.



**Abbildung 4.3:** Beispiel für ein interaktives Parameter Fenster erzeugt durch den Code in Listing 4.2, die Anzeige der Textfelder wird durch den aktuellen Wert des Popup Menüs gesteuert.



**Abbildung 4.4:** Installationsoptionen von CRISP. Neben den Basis IPF- und XOP-Dateien ist es optional möglich einen Datenbanktreiber für SQLite und das Programmpaket Graphviz zu installieren.

### 4.3 CRISP installieren, aktualisieren und entfernen

CRISP benötigt eine installierte Version von IGOR PRO mit einer Versionsnummer größer gleich 6.22. Um den Prozess des Installierens, Aktualisierens und Entfernens von CRISP zu vereinfachen, wird das Nullsoft Scriptable Install System (NSIS [44]) verwendet. Das NSIS System erlaubt es ein professionelles Installationspaket zu erstellen, das automatisch erkennt, ob CRISP neu installiert oder nur aktualisiert wird und ein Programm zum Entfernen von CRIP zur Verfügung stellt.

Eine neue Installation bzw. Aktualisierung von CRISP läuft wie folgt ab:

1. Runterladen bzw. kopieren des "*CRISP-1.xxx-Setup.exe*" Programms, die aktuellste Version befindet sich im *intern* Ordner des Gruppenlaufwerks der Arbeitsgruppe "*Aerosol\_MS*" auf dem Fileserver (*fs*) des Max-Planck-Instituts für Chemie.
2. Schließen von allen eventuell geöffneten IGOR Instanzen und Ausführen der EXE-Datei.
3. Zu installierende Komponenten auswählen (Abbildung 4.4). Neben den IPF und XOP Dateien der CRISP Basis-Installation ist es noch möglich einen Datenbank Treiber für SQLite Datenbanken zu installieren, sowie das Programmpaket Graphviz zu installieren, dass für die Visualisierung der minimal aufspannenden Bäume von CRISP genutzt wird.
4. Zum Abschluss befindet sich im Startmenu ein neuer Eintrag *CRISP*, mit zwei Unterpunkten zum Starten und zum Deinstallieren von CRISP.

Die Installationsroutine erzeugt einen Ordner auf der Festplatte in dem die, zu CRISP gehörenden, IPF-Dateien abgelegt werden. Außerdem werden die benötigten XOP-Dateien

teien in einen Ordner kopiert, in dem sie IGOR beim nächsten Programmstart findet. Dieser Ordner befindet sich unter Windows7 in "*C:\Users\username\Documents\WaveMetrics\Igor Pro 6 User Files*". Dort lassen sich auch die IPF-Dateien wiederfinden.

Im Folgenden wird der typische Arbeitsablauf bei der Verarbeitung von Flugzeitspektren mit CRISP vorgestellt.

## 4.4 Ermittlung der Massenkalkulation

Der erste Schritt in der Auswertung der Flugzeitspektren besteht aus der Berechnung der Massenspektren. Die berechneten Massenspektren haben pro  $m/z$ -Wert einen Punkt und werden daher auch Stickspektren genannt. Jeder Punkt des Massenspektrums entspricht der Summe über mehrere Kanäle des Flugzeitspektrums.

Zur Berechnung des Massenspektrums sind prinzipiell zwei Wege möglich,

1. Es wird anhand von vorgegebenen Parametern jeder gewünschte  $m/z$  Wert (beispielsweise 1 bis 250) in eine Flugzeit umgerechnet, um jeden dieser Zeitpunkte ein vorgegebenes Intervall des Flugzeitspektrums aufsummiert und als Wert in das Massenspektrum eingetragen. Wählt man das Summierungsintervall groß genug, haben leichte Schwankungen der Flugzeiten gleicher Ionen bei unterschiedlichen Partikeln keine Auswirkung auf das Massenspektrum.
2. Im Flugzeitspektrum wird nach Zeiten gesucht, an denen das Signal oberhalb des Rauschens liegt. Die so ermittelten Flugzeiten werden mit vorgegebenen Parametern in  $m/z$  Werten umgerechnet und im Massenspektrum dem  $m/z$  Wert zugeordnet, dem sie am nächsten liegen. Die Zuordnung erfolgt durch einfaches Runden. Durch die Zuordnung werden wiederum leichte Schwankungen der Kalibrationsparameter ausgeglichen.

Die vorgegebenen Kalibrationsparameter können dabei entweder aus den angelegten Spannungen und der Geometrie des Spektrometers berechnet oder aus Spektren bekannter Substanzen abgeleitet werden. Problematisch wird es, wenn die Schwankungen der Flugzeit größer als etwa 0,5 amu (etwa 65 ns für Bleiionen) sind, da dann die Signale falschen  $m/z$  Werten zugeordnet werden. Daher wurden Verfahren entwickelt, um die Massenkalkulation für jedes einzelne Spektrum zu optimieren.

Optimierte Kalibrationsparameter lassen sich ermitteln, in dem die zweite Methode wiederholt durchgeführt wird und nach jedem Durchlauf eine Anpassung der Flugzeiten an die gerundeten  $m/z$ -Werte erfolgt. So werden neue Kalibrationsparameter gefunden, die für den nächsten Durchlauf verwendet werden [23] können.

Ein weiteres Verfahren, um optimierte Kalibrationsparameter zu bestimmen, basiert auf der ersten Methode und ist in der Software EDAM/Enchilada implementiert [42]. Es variiert systematisch mit fester Schrittweite eine angenommene Extraktionsspannung, berechnet daraus die entsprechende Steigung der Massenkalkulation und ermittelt für jeden Schritt eine Punktzahl, um schließlich die Parameter mit der besten Punktzahl zu

verwenden. Die Punktzahl ist dabei definiert als die Summe der Signale der ersten 100  $m/z$ -Werte mit einem Intervall von je 0,1 amu.

Leider funktionieren die oben genannten Methoden nur für den Fall, dass sich die Kalibrationsparameter nicht zu stark ändern. Die Simulationen in Abschnitt 2.5.3 haben gezeigt, dass die Schwankungen der Massenkalkulation bei gut eingestelltem Reflektoren hauptsächlich durch die Initialgeschwindigkeit der Ionen verursacht werden und durchaus größer als 1 amu sein können.

Da eine Modifikation der Hardware zur Verzögerung der Extraktion der Ionen, die diesen Effekt vermindern könnte, im Rahmen dieser Arbeit nicht umzusetzen war, war es nötig eine neue robuste Methode zu entwickeln, um die Massenkalkulation für jedes einzelne Spektrum zu bestimmen.

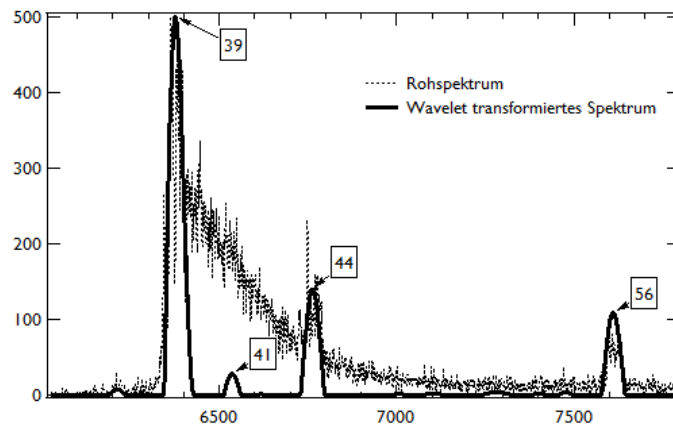
Die Anforderungen sind dabei

1. Die Spektren sind unbekannt, es kann nicht vorausgesetzt werden, dass spezielle Signale immer präsent sind.
2. Aber es gibt eine Liste von möglichen Ionen, die vermutlich vorkommen. Diese Liste soll genutzt werden, um genauere Ergebnisse zu erhalten.
3. Aufgrund der großen möglichen Initialengeschwindigkeiten müssen auch Ergebnisse gefunden werden, wenn die Kalibration um einige amu von den theoretischen Werten abweicht.
4. Beide Parameter der Massenkalkulation sollen optimiert werden.
5. Spektren in denen sich Ionensignale über mehrere  $m/z$ -Werte erstrecken oder sich die Grundlinie verändert müssen sinnvoll verarbeitet werden.
6. Da viele Spektren anfallen können, ist ein effizienter Algorithmus nötig, der weder zu viel Zeit noch zu viel Speicher verbraucht.

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Algorithmus besteht aus zwei Teilen, zunächst wird das Rohspektrum mithilfe eines Wavelets geglättet (Abschnitt 4.4.1) und anschließend wird ein vorgegebener Teil des Parameterraums rekursiv nach der besten Lösung abgesucht (Abschnitt 4.4.2). Als Punktzahl, um die beste Lösung zu ermitteln wird eine ähnliche Definition wie im Programmpaket EDAM/Enchilada verwendet. Allerdings werden als  $m/z$ -Werte nicht die Zahlen von 1 bis 100 sondern die Massen von in Umweltpollen auftretenden Ionen verwendet. Im Folgenden werden die beiden Arbeitsschritte vorgestellt.

#### **4.4.1 Wavelettransformation der rohen Flugzeitspektren**

Bei Signalen mit sehr hoher Intensität tritt häufig ein sogenanntes Tailing auf, das sich über mehrere  $m/z$ -Werte erstrecken kann. Dieses Problem tritt insbesondere mit Kaliumionen auf, da Kalium durch seine leichte Ionisierbarkeit intensive Signale verursacht und zudem sehr häufig in der Umwelt vorkommt. Kalium besitzt zwei stabilen Isotopen



**Abbildung 4.5:** Ausschnitt aus einem rohen Flugzeitspektrum und dessen Wavelet-Transformierte. Es wird deutlich wie die Anwendung der Wavelettransformation das Spektrum entrauscht und das massive Tailing unterdrückt.

$^{39}\text{K}$  und  $^{41}\text{K}$  mit einer Verteilung von 94% zu 6%. Häufig ist das Signal von  $^{39}\text{K}$  so intensiv, dass es das Signal von  $^{41}\text{K}$  überlagern kann (Abbildung 4.5).

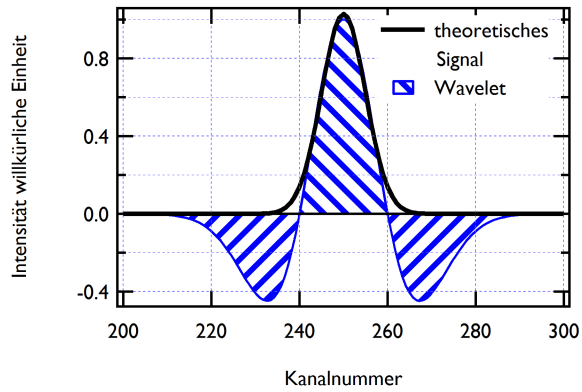
Um deutliche Signale zu erhalten, wurde eine Wavelettransformation angewandt. Dabei wird das Flugzeitspektrum mit einer Kurve, dem Wavelet, gefaltet, die spezielle Eigenschaften hat. Das Integral über das Wavelets ist 0, es hat also positive und negative Anteile, wobei der positive Teil dem erwarteten Signal ähnlich sehen sollte (Abbildung 4.6a). Durch diese Transformation wird das Rohspektrum entrauscht und gleichzeitig wird eine eventuell vorhandene Grundlinie korrigiert, ohne die Lage des ursprünglichen Maximums zu verschieben (Abbildung 4.6b).

Ein häufig genutztes Wavelet entspricht der zweiten Ableitung der Normalverteilung (Abbildung 4.6a). Die Breite des Wavelets muss in CRISP vorgeben werden, typische Werte liegt zwischen 5 und 15 Kanälen.

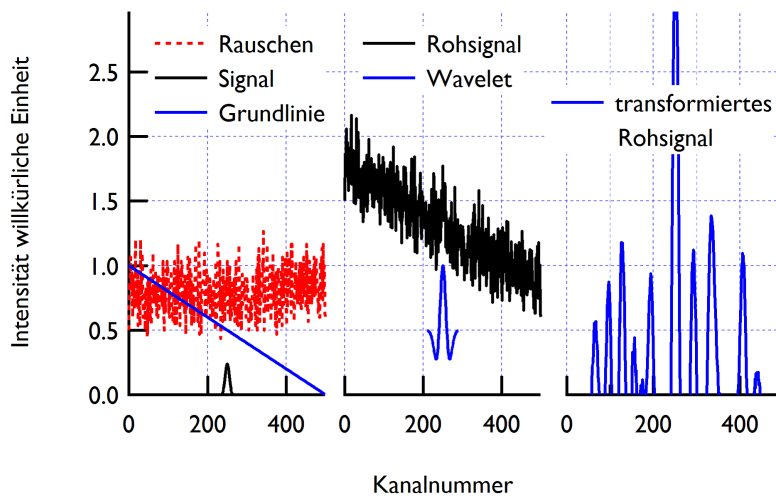
#### 4.4.2 Algorithmus zur Automatischen Massenkalkulation

Nachdem die Rohdatei in den Speicher geladen und die Wavelettransformation durchgeführt wurde, wird für die Rohspektren eine Massenkalkulation durchgeführt. Die Kalkulationsparameter  $a$  und  $b$  entsprechen dabei den Koeffizienten der Gleichung  $t_{\text{ToF}} = a + b\sqrt{\frac{m}{z}}$ . Der Algorithmus läuft wie folgt:

1. Der Benutzer gibt je ein Intervall für  $a$  und  $b$  vor, innerhalb der von den Intervallen aufgespannten Fläche soll die beste Massenkalkulation gefunden werden.
2. Setze  $a$  und  $b$  jeweils als den Mittelpunkt der zu untersuchenden Intervalle.
3. Berechne für diese Massenkalkulation alle Flugzeiten  $t_{\text{ToF}, \frac{m}{z}}$  für die  $m/z$  Werte bekannter Ionen (Tab.7.3).

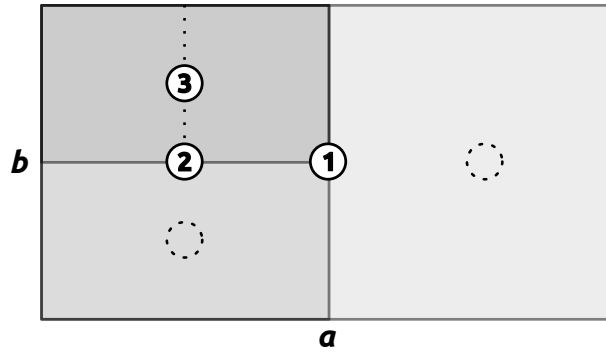


(a)



(b)

**Abbildung 4.6:** Beispiel zur Verdeutlichung der Wirkung einer Wavelettransformation. Meist lässt sich ein Rohsignal als die Kombination einer Grundlinie, von Rauschen und des eigentlichen Signals ansehen. Durch ein geeignetes Wavelet, dass dem erwarteten Signal ähnlich sehen muss, lässt sich der Einfluss der Grundlinie und des Rauschens in einem Schritt minimieren.

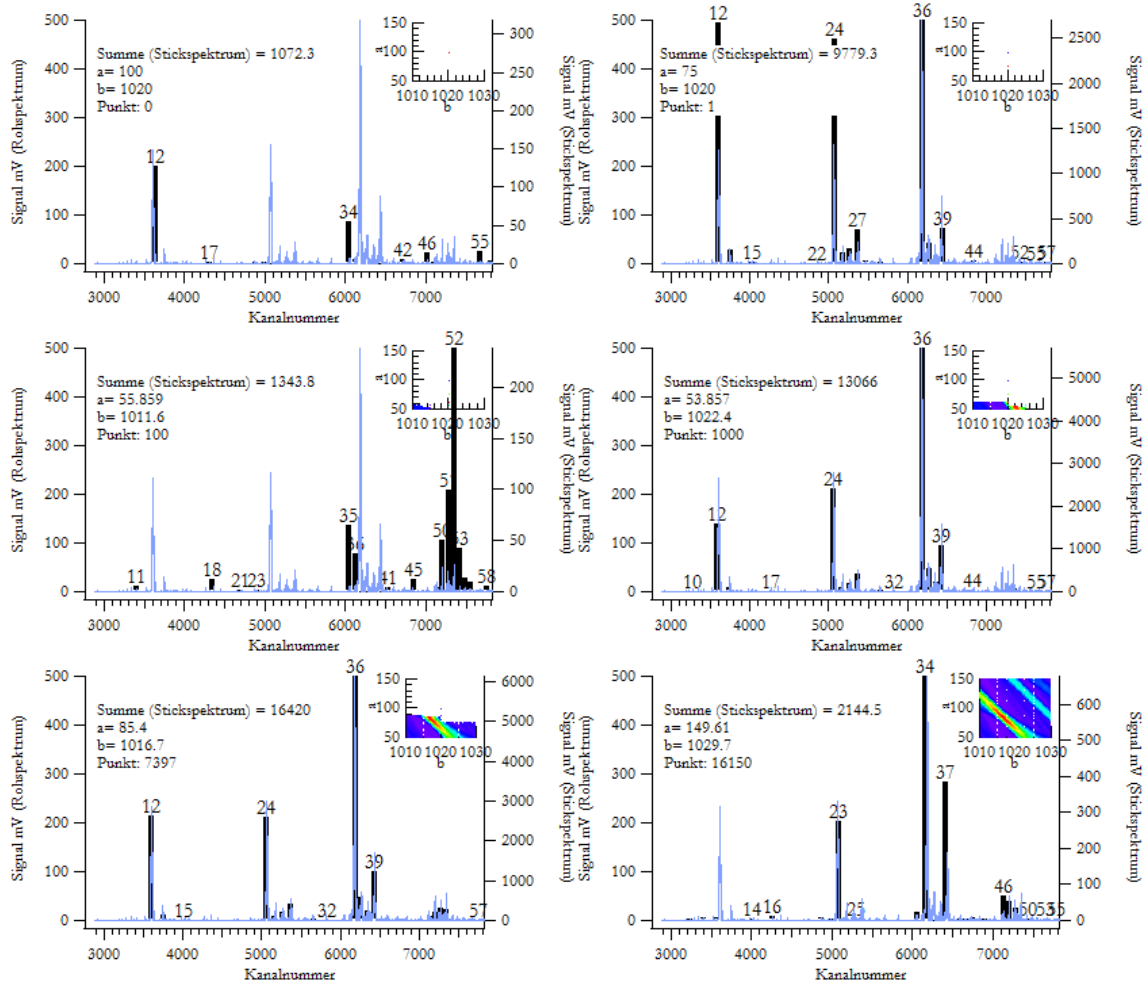


**Abbildung 4.7:** Schematische Übersicht über das Vorgehen des Massenkalibrations-Algorithmus zur Ermittlung der besten Massenkalibrationsparameter  $a$  und  $b$ . Die Nummerierung zeigt an, in welcher Reihenfolge die bisherigen Punkte berechnet wurden. Die gestrichelten Kreise markieren Punkte, die noch auf eine Berechnung warten und die gestrichelte Linie zeigt an, an welcher Stelle die nächste Aufteilung erfolgen wird.

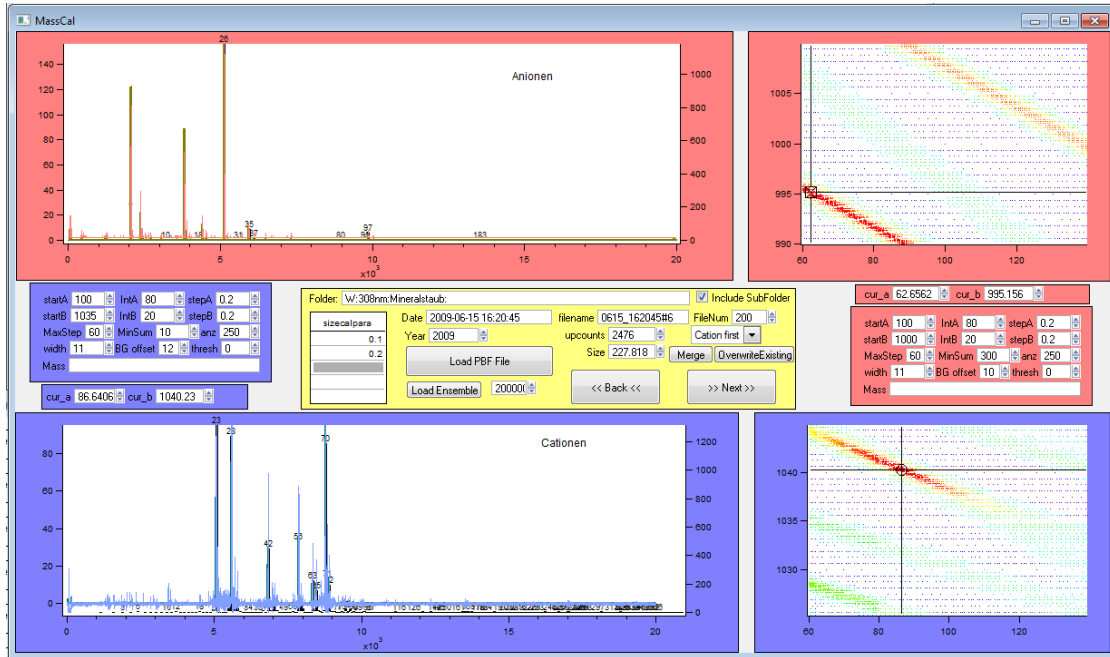
4. Summiere die Intensitäten an den berechneten Zeitenpunkten im transformierten Spektrum auf, berücksichtige bei Ionen gleicher nominaler Masse nur die jeweils größte Intensität.
5. Falls die Punktzahl größer ist als die bisher größte Punktzahl, speichere sie als neues Maximum und merke die entsprechenden Werte für  $a$  und  $b$ .
6. Prüfe anhand des Verhältnisses der aktuellen Punktzahl zur bisher maximal gefundenen Punktzahl und der Größe der gerade betrachteten Intervalle auf Abbruch.
7. Wird nicht abgebrochen, teile das größere der beiden Intervalle in zwei halb so große Intervalle und gehe jeweils zu 2.

Abbildung 4.7 verdeutlicht den rekursiven Charakter des Algorithmus. Das Abbruchkriterium orientiert sich am Verhältnis der in einem Schritt berechneten Punktzahl und der bisher ermittelten maximalen Punktzahl. Die Rekursion wird um so früher abgebrochen je kleiner die aktuelle Punktzahl ist. Ein konkretes Beispiel ist in Abbildung 4.8 gezeigt, man erkennt das Rohspektrum und das mit den Kalibrationsparametern ermittelte Stickspektrum. Daneben wird die Summe des Stickspektrums angegeben und die Nummer des aktuellen Berechnungspunkts. Insgesamt wurden im Beispiel 16150 Punkte berechnet und das Maximum war bei Punkt 7397 gefunden.

Um den Algorithmus möglichst effizient zu gestalten, wurde er in FORTRAN implementiert und wird als XOP-Datei in IGOR eingebunden. Die Laufzeit hängt von den gewählten Intervallgrößen, der Art des Spektrums, der Wahl des Abbruchkriteriums und der Breite des Wavelets ab, für typische Partikel lassen sich gute Ergebnisse bei einer Laufzeit von 10 - 100 Millisekunden erzielen. Die Funktionen sind so implementiert, dass sie parallel ausgeführt werden können. Verfügt der Rechner auf dem CRISP ausgeführt wird über mehrere Rechenkerne so ist CRISP in der Lage entsprechend viele Dateien gleichzeitig zu prozessieren. Auf aktuellen Rechnern mit bis zu acht Rechenkernen lässt



**Abbildung 4.8:** Beispiel zum Ablauf der automatischen Massenkali-  
bration. Es werden systematisch die Kalibrationsparameter a und b durchprobiert (insgesamt über 16.000 Punkte)  
und schließlich das beste Wertepaar (Punkt 7397) verwendet.



**Abbildung 4.9:** Panel zur Ermittlung der korrekten Massenkalibrationsparameter. Die einzelnen Parameter sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

sich so die effektive Rechenzeit bei der Prozessierung von vielen Partikeln auf etwa 2 ms - 20 ms reduzieren und liegt damit im Bereich der für das SPLAT5 maximal zu erwartenden Aufnahmezeit.

#### 4.4.3 Benutzeroberfläche zur Massenkalibration mit CRISP

Die Massenkalibration der Flugzeitspektren wird in einer externen Programmbibliothek (XOP) realisiert. Die automatische Massenkalibration wird mithilfe einer grafischen Oberfläche (Abbildung 4.9) konfiguriert und gestartet. Die Oberfläche kann durch den Befehl *masscal()* erzeugt werden. Es ist möglich mehrere dieser Panels zu öffnen, um z.B. Spektren verschiedener Tage oder Experimente mit unterschiedlichen Parametern zu prozessieren.

Um Partikeldateien zu prozessieren, muss auf der Oberfläche ein Ordner des Dateisystems ausgewählt (*Folder*) werden in dem sich Partikeldateien (PBFs) befinden. Weiterhin ist darauf zu achten, dass sowohl das richtige Jahr (*Year*), als auch die Reihenfolge der Rohspektren (*Cation/Anion first*) korrekt angegeben ist, da diese Informationen nicht von der Datenaufnahme gespeichert werden. Beim Prozessieren der Partikeldateien ist es auch möglich, Spektren in untergeordneten Ordnern mit einzubeziehen (*Include SubFolder*).

Hat man einen Ordner ausgewählt, der Partikeldateien enthält, lädt und prozessiert CRISP die erste PBF-Datei anhand der eingestellten Parameter. Zur Überprüfung zeigt CRISP neben den Rohspektren für Anionen und Kationen, die entsprechenden wav-

lettertransformierten Spektren sowie die resultierenden Stickspektren am Punkt der optimalen Kalibration. Daneben erhält man eine Übersicht über den Verlauf des von CRISP ausgeführten Algorithmus zur automatischen Massenkali-  
bration. Alle berechneten Punkte sind in Abhängigkeit ihrer Kalibrationsparametern aufgetragen und anhand ihrer ermittelten Punktzahl eingefärbt. In dieser Übersicht markiert ein Cursor den Punkt der optimalen Massenkali-  
bration, dieser Cursor lässt sich durch den Benutzer frei bewegen und seine Position ist aktiv mit dem angezeigten Stickspektrum verbunden. So kann der Einfluss der Kalibrationsparameter auf das Stickspektrum direkt betrachtet werden.

Tabelle 7.1 gibt eine Übersicht, über die verschiedenen, die Massenkali-  
bration beeinflussenden Parameter und deren Bedeutung.

Um geeignete Parameter zu finden, wird die Massenkali-  
bration idealerweise für verschiedene Partikel durchgeführt und die Intervallgrenzen für a und b so gewählt, dass alle Flugzeitspektren gut prozessiert werden.

Wurden geeignete Parameter gefunden kann über die Schaltfläche *Load Ensemble* die Prozessierung mehrere Partikel (z.B. 1000) mit diesem Parametersatz gestartet werden. CRISP wählt dann zufällig Partikel aus die geladen und prozessiert werden. Die Häufigkeitsverteilung der besten Kalibrationsparameter wird anschließend als Kontour-  
Graph angezeigt, an ihm lässt sich ablesen, wie sich die besten Kalibrationsparameter der einzelnen Partikel auf das vorgegebene Intervall verteilen. Idealerweise liegt die Mehrheit der besten Kalibrationsparameter entfernt von den Intervallgrenzen. Liegen die Parameter für viele Partikel am Rand der Intervalle, ist das ein Hinweis darauf, dass die Intervallgrenzen angepasst werden sollten.

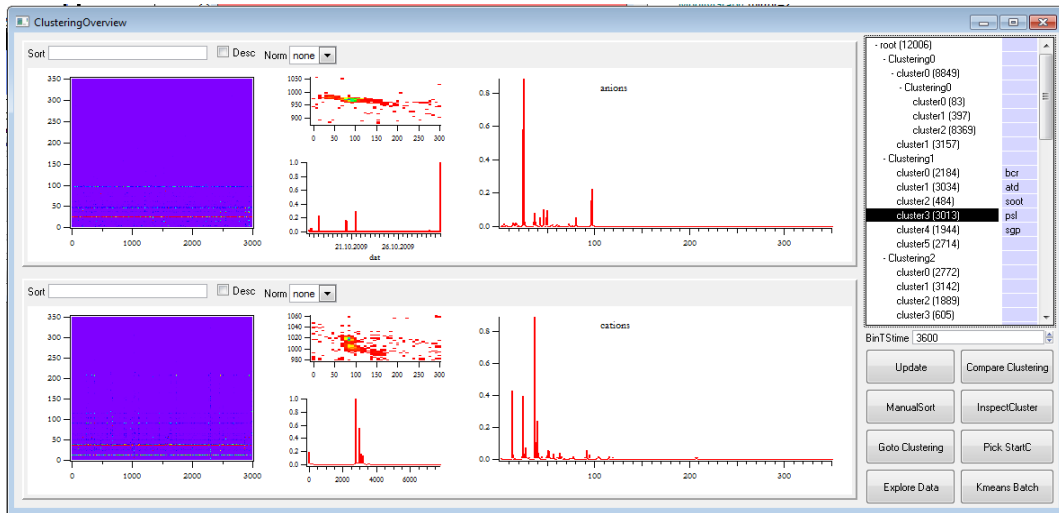
Die Ergebnisse, die bisher nur lokal im Ordner des *Masscal*-Fensters vorhanden sind, können mit dem Hauptdatensatz im Wurzelordner (sofern vorhanden) vereinigt werden (*Merge*) oder ihn komplett ersetzen (*OverwriteExisting*). Neben den Massenspektren werden die Partikelflugzeiten und das Datum und die Uhrzeit der einzelnen Messungen übernommen.

Stellt sich im Verlauf der weiteren Analyse heraus, dass die Massenkali-  
bration für einige Partikel nicht optimal ist, lässt sie sich für diese Partikel gezielt wiederholen. Dazu kann im Feld *folder* ein IGOR-Ordner angegeben werden, der eine beliebige Untereinheit der Partikel enthält. Die automatische Massenkali-  
bration wird dann nur mit den sich in dieser Untereinheit befindlichen Partikeln durchgeführt.

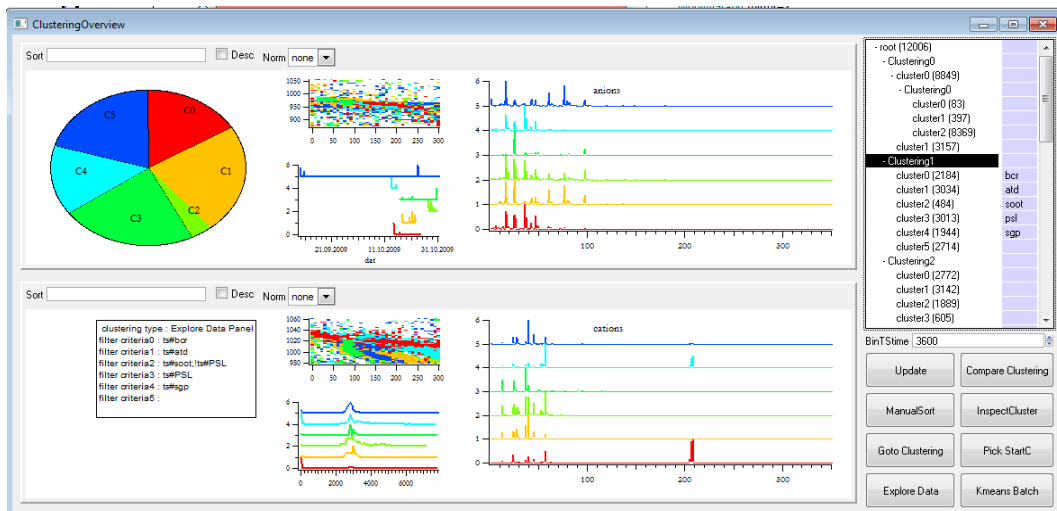
## 4.5 Partikel- und Einteilungsübersicht

Zur Übersicht über die Massenspektren und die vorgenommenen Einteilungen der Partikel steht die Benutzeroberfläche *ClusteringOverview* zur Verfügung. Das Fenster ist in drei Bereiche geteilt. Zwei zeigen die Massenspektren und Parameter der Anionen bzw. Kationen und der dritte Bereich am rechten Rand des Fensters enthält oben die Navigationsleiste zur Auswahl und Übersicht der bereits erfolgten Einteilungen. Darunter befinden sich Steuerknöpfe zum Starten verschiedener Benutzeroberflächen.

In der Navigationsleiste werden alle Einteilungen und Untereinheiten angezeigt. Die Größe der einzelnen Untereinheiten ist in Klammern angefügt und der Benutzer hat



(a) Ansicht bei Auswahl einer Untereinheit. Es werden alle Massenspektren, die Mittelwertspektren, Größenverteilung, Zeitreihe und Kalibrationsparameterverteilung dargestellt.



(b) Ansicht bei Auswahl einer Einteilung, es werden die Kriterien und Ergebnisse der Einteilung angezeigt.

**Abbildung 4.10:** Zur Übersicht über die vorgenommenen Einteilungen der Partikel steht das Panel ClusteringOverview zur Verfügung.

die Möglichkeit den einzelnen Einträgen eigenen Text hinzuzufügen. Dieser Text wird als String Variable (*labels*) im entsprechenden Ordner gespeichert und stehen so auch anderen Benutzeroberflächen zur Verfügung.

Wählt man in der Navigationsleiste eine Untereinheit aus (Abbildung 4.10a), so werden links die entsprechenden Massenspektren in einem 2D-Übersichtsgraph (x-Achse: Partikel, y-Achse: m/z-Wert, Farbe: Signalintensität) und rechts das Mittelwertspektrum, der Mittelwert aus allen Stickspektren der Untereinheit, angezeigt. Die Darstellung der Massenspektren kann durch die Schaltflächen *norm*, *sort* und *desc* angepasst werden. So lässt sich die Reihenfolge der Massenspektren z.B. nach Partikelgröße, Zeit oder der Signalstärke eines m/z-Wertes im Übersichtsgraph sortieren (*sort*, *desc*). Mit *norm* lässt sich eine Normierungsart wählen, die auf die Massenspektren vor der Darstellung im Übersichtsgraph und vor der Berechnung des Mittelwertspektrums angewandt wird. Wählt man z.B. die binäre Normierung, enthält das Mittelwertspektrum die relativen Häufigkeiten der einzelnen m/z Werte. Ein Wert von 0,5 für Kalium bedeuten dann beispielsweise, dass im Mittel nur jedes zweite Massenspektrum Kalium enthält.

Durch die Variation der verschiedenen Darstellungsformen lässt sich bei kleineren Datenmengen ein Eindruck über die Homogenität der Untereinheiten gewinnen. Eine gute Einteilung besteht aus Untereinheiten, die sehr homogen sind.

In den kleinen Graphen wird je ein 2D-Histogramm der Massenkalisationsparameter der einzelnen Spektren für Anionen und Kationen angezeigt (x-Achse: Parameter a, y-Achse: Parameter b, Farbe: Häufigkeit). Darunter wird die Zeitreihe der Auftrittshäufigkeit angezeigt, deren zeitliche Auflösung mit der Schaltfläche *binTStime* gesetzt werden kann. Der unterste der kleinen Graphen enthält die Größenverteilung der Partikel. Die Umrechnung der Partikelflugzeiten in Größen erfolgt mit Gleichung 2.14.

Wählt man in der Navigationsleiste eine Einteilung aus (Abbildung 4.10b), so wird in einem Tortendiagramm die Verteilung der Partikel auf die Untereinheiten dargestellt und eine Zusammenfassung der Einteilungsparameter angezeigt. Daneben werden die Mittelwertspektren aller Untereinheiten, sowie deren Massenkalisationsparameter, Größenverteilungen und Zeitserien angezeigt. Die einzelnen Spuren die zur gleichen Untereinheit gehören, werden dabei mit der gleichen Farbe dargestellt.

Über die Schaltflächen in der rechten unteren Ecke lassen sich weitere Benutzeroberflächen starten.

Zu Beachten ist, dass die Darstellung des Fensters über die Schaltfläche *Update* aktualisiert werden muss, um Änderungen an den Daten, z.B. durch eine neue oder veränderte Einteilung, korrekt wiederzugeben.

Im Folgenden wird die manuelle und vor allem die automatischen Einteilung der Partikel in einzelne Untereinheiten detailliert beschrieben.

## 4.6 Einteilen der Partikel mit CRISP

Bei einem großen Datensatz von Einzelpartikelspektren, liegt das Interesse weniger darin alle Massenspektren einzeln zu betrachten und zu bewerten. Vielmehr soll die Datenmenge mit möglichst wenig Informationsverlust so komprimiert werden, dass wei-

terhin Aussagen über die chemische Zusammensetzung der einzelnen Partikel getroffen werden können.

Wegen der hohen Variabilität der Spektren von Partikel zu Partikel ist die einfache Mittelwertbildung aller Spektren einer bestimmten Zeitspannen wenig zielführend. Es müssen stattdessen die einzelnen Spektren zunächst anhand ihrer Ähnlichkeit gruppiert und erst anschließend ein Mittelwert über alle Mitglieder einer Gruppe, der die Mitglieder repräsentiert, berechnet werden.

CRISP bietet dem Benutzer prinzipiell drei Möglichkeiten, um Einteilungen der Partikel vorzunehmen

1. Manuelles Einteilen der Partikel  
Der Benutzer entscheidet selbst welche und wie viele Arten von Massenspektrums-typen er als Ergebnis erhält und beurteilt die Ähnlichkeit der Spektren selbst.
2. Automatisches Einteilen der Partikel  
Der Benutzer spezifiziert die Anzahl an Spektrentypen, welcher Algorithmus und welche Abstandsfunktion verwendet werden soll.
3. Vorgabe direkter Kriterien  
Anhand dieser Kriterien werden die Partikel in zwei Gruppen getrennt - diejenigen auf die sie zutreffen und diejenigen auf die sie nicht zutreffen.

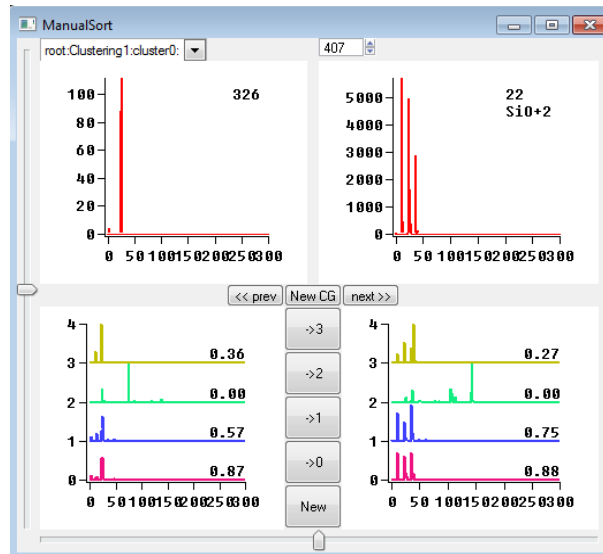
Im Folgenden werden die von CRISP zur Verfügung gestellten Benutzeroberflächen für die verschiedenen Einteilungsarten vorgestellt. Außerdem wird auf die Bestimmung der Ähnlichkeit zweier Spektren und die Algorithmen zum Einteilen und zur Beurteilung der Qualität einer Einteilung eingegangen. Im folgenden wird durchgehend Einteilungen und Untereinheiten die Rede sein. Eine Einteilung bezieht sich dabei auf die Klassifizierung einiger oder aller Partikel in Untereinheiten. Jede Einteilung enthält mindestens zwei Untereinheiten. Jede Untereinheit umfasst die Partikel die bei der Einteilung als zusammengehörend definiert wurden und enthält mindestens ein Partikel.

#### **4.6.1 Manuelles Einteilen der Partikel**

Zur manuellen Einteilung der Partikel und zum Nachbearbeiten von automatisch generierten Einteilungen wurde eine Benutzeroberfläche (Abbildung 4.11) erstellt, die es erlaubt schnell durch die Partikel einer Untereinheit zu blättern und sie ggf. in eine andere Untereinheit der gleichen Einteilung zu verschieben.

Im oberen Popup-Menü lässt sich die Quelle für die aktuelle Durchsicht auswählen. Valide Optionen sind das Wurzelverzeichnis und alle bisher erzeugten Untereinheiten.

In den oberen beiden Graphen werden die beide Stickspektren des ausgewählten Partikels angezeigt. Mit dem Mause rad oder der entsprechenden Schaltfläche lässt sich durch die einzelnen Partikel navigieren. Dabei wird in den unteren beiden Graphen für jede Untereinheit der Einteilung das Mittelwertspektrum angezeigt. Zusätzlich wird als Entscheidungshilfe der Korrelationskoeffizient nach Pearson für das aktuelle Partikel zu den angezeigten Mittelwerten der anderen Untereinheiten berechnet. Über die entsprechenden Schaltflächen lässt sich das aktuelle Partikel in eine andere Untereinheit verschieben



**Abbildung 4.11:** Benutzeroberfläche zur manuellen Sortierung der Partikel. Es werden jeweils das positive und negative Massenspektrum eines Partikels (obere Hälfte) sowie die Mittelwerte der Untereinheiten (untere Hälfte) angezeigt. Der Korrelationskoeffizient der Spektren des angezeigten Partikels zu den Mittelwerten wird angegeben. Mit den Schaltflächen lässt sich das Partikel verschieben.

(z.B. “->0” zum Verschieben in die Untereinheit 0) oder auch eine neue Untereinheit (“New”) erstellen.

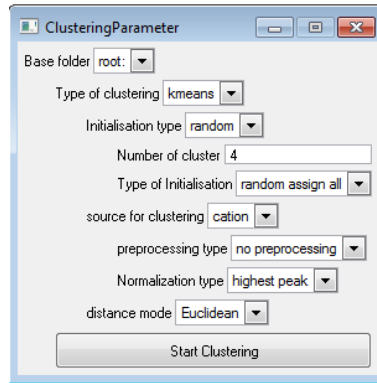
Mit “New CG” lässt sich eine neue Einteilung unterhalb der gerade im Popupmenü ausgewählten Quelle erstellen.

#### 4.6.2 Automatisches Einteilen der Einzelpartikeldaten

Bei der Auswertung von Einzelpartikelspektren werden vorzugsweise Methoden angewandt, die automatisch ablaufen, da es bei den großen Datenmengen sehr zeitaufwendig ist jedes Spektrum einzeln zu bewerten. Prinzipiell lassen sich hier zwei Arten unterscheiden. Zum einen gibt es hierarchische Verfahren, die den Datensatz komplett analysieren. Zum anderen existieren Verfahren die referenziell arbeiten und stark von den Startwerten abhängen. Im Folgenden sind die Methoden erklärt, die im Rahmen dieser Arbeit implementiert und entwickelt wurden.

Zum automatischen Einteilen der Partikelspektren stehen in CRISP mehrere Verfahren zur Auswahl. Das Ziel ist immer die große Anzahl an Partikelspektren so zusammenzufassen, dass man einige Prototyp-Spektren angeben kann und zusätzlich weiß, wie viele der Einzelspektren den jeweiligen Prototypen zugeordnet sind. Dabei sollen die Abweichungen der Einzelspektren zu den Prototypen möglichst gering sein. Alle Einzelpartikel die dem gleichen Prototypen zugeordnet sind werden als Gruppe bzw. Untereinheit bezeichnet. Das Prototypspektrum wird als Mittelwert der Spektren einer Gruppe definiert.

1. k-means [24]



**Abbildung 4.12:** Benutzeroberfläche zum automatischen Einteilen der Partikel. Es werden interaktiv nur die Optionen angezeigt, die für die vorgenommenen Einstellungen von Relevanz sind.

Eine Methode die eine gegebene Anzahl an Gruppen findet. Jedes Partikel gehört nur zu einer Gruppe. Die Gruppen werden durch ein Mittelwertspektrum beschrieben.

2. fuzzy-c-means [4]

Eine Methode die eine gegebene Anzahl an Gruppen findet. Jedes Partikel hat zu jeder Gruppe eine gewisse Zugehörigkeit kleiner eins, wobei die Summe der Zugehörigkeiten eines Partikels gleich eins ist. Die Gruppen werden durch Mittelwertspektren charakterisiert. Dabei gibt die Zugehörigkeit eines Partikels den Einfluss auf das Mittelwertspektrum wieder (Abschnitt 4.6.2.6).

3. Minimum spanning tree [22]

Eine Methode zur hierarchischen Einteilung der Partikel. Es wird der minimal aufspannende Baum der Partikel erzeugt. Durch Entfernen von Ästen des Baumes entstehen Gruppen von Partikeln. Die Gruppen lassen sich benutzen, um repräsentative Spektren zu ermitteln (Abschnitt 4.6.2.5).

Während bei der manuellen Einteilung der Partikelspektren der Benutzer entscheidet, welche Spektren zusammengehören bzw. welche Spektren sich ähnlichsehen, benötigen die automatischen Methoden eine Abstandsfunktion, die ihnen ermittelt wie weit entfernt zwei Massenspektren voneinander sind. Typischerweise wird in der Analyse von großen Datensätzen der euklidische Abstand verwendet. Neben dem euklidischen Abstand wurde in CRISP außerdem die Möglichkeit implementiert, die Korrelation als Maß für den Abstand zu benutzen (Abschnitt 4.6.2.4). Die möglichen Parameter der jeweiligen Methode sind mithilfe einer interaktiven Benutzeroberfläche auswählbar (Abbildung 4.12).

Die CRISP zugrunde liegende Organisation der Daten ist dafür ausgelegt, verschachtelte Einteilungen vorzunehmen. So ist es möglich einen großen Datensatz sukzessive in mehreren Schritten sinnvoll einzuteilen.

Für die automatische Einteilung der Partikel sind folgende Schritte nötig:

1. Auswählen des Datensatzes
2. Eventuelle Vorbehandlung der Daten
  - Normierung
  - Gewichtung
  - Dimensionreduktion
3. Auswählen von Startwerten
  - zufällig Auswahl
  - manuell Auswahl
  - systematische Auswahl
4. Setzen der Parameter
5. Start des Algorithmus

Im Folgenden wird auf diese einzelnen Schritte detaillierter eingegangen und es werden die in CRISP implementierten Möglichkeiten vorgestellt.

#### **4.6.2.1 Auswählen des Datensatzes**

Als Quelldatensatz können entweder alle in CRISP vorhandenen Partikel ausgewählt oder sich auf eine bereits bestehende Untereinheit beschränkt werden. Des Weiteren kann die Einteilung auf Basis der Massenspektren beider oder nur einer der beiden Ionensorten ablaufen.

Ein Sonderfall ergibt sich, wenn als Quelldatensatz eine bereits bestehende Einteilung ausgewählt wird, dann erfolgt die neue Einteilung auf dem Datensatz der bestehenden Einteilung. Anschließend wird automatisch jede der neuen Untereinheiten entsprechend der zuvor bestehenden Einteilung aufgeteilt. So ist es möglich zunächst eine automatische Einteilung aller Partikel mit z.B. k-means vorzunehmen und in einem weiteren Schritt alle Klassen nach anderen Kriterien wie z.B. speziellen Ereignissen einzuteilen.

Während einer mehrwöchigen Messkampagne passieren in der Regel verschiedene Ereignisse wie z.B. ein Feuer in der Nähe, Perioden mit ähnlichem Wetter oder das samstägliche Rasenmähen neben dem Messlabor. Bei der Auswertung der Daten sollen nun einerseits alle Partikel der Messkampagne automatisch eingeteilt werden und andererseits soll untersucht werden, ob sich die Verhältnisse der automatisch gefundenen Klassen während der per Hand vorgegebenen Ereignisse ändert. Mit CRISP lässt sich diese Frage in zwei Schritten beantworten, da als Quelle der Einteilung nach den Ereignissen die erste Einteilung mit k-means verwendet werden kann. Gäbe es diese Möglichkeit nicht, müsste die zweite Einteilung unter entsprechendem Aufwand für jede k-means Klasse separat durchgeführt werden.

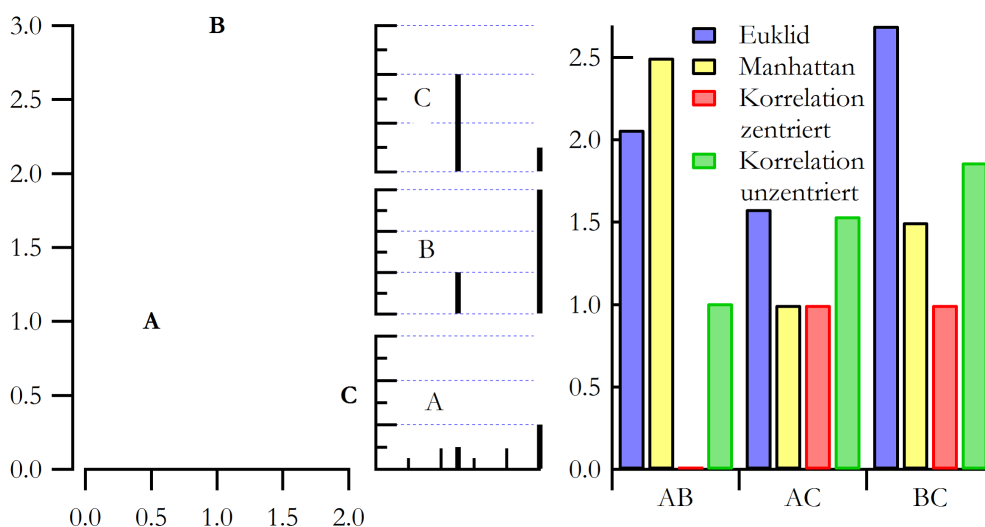
#### 4.6.2.2 Vorbehandlung der Daten

Nach der Auswahl des Quelldatensatzes kann es je nach Aufgabenstellung von Vorteil sein, die Daten vor einer automatischen Einteilung zu bearbeiten. Diese Vorbehandlung verfolgt zwei Ziele. Zum einen soll die Qualität der Einteilung verbessert werden und zum anderen soll die Komplexität und damit die Laufzeit und Speicheranforderung der Einteilung reduziert werden. Eine Reduktion der Komplexität lässt sich nur durch eine Reduktion der Problemgröße erreichen. Die Problemgröße ist gegeben durch die Anzahl an Partikeln und die Anzahl an Dimensionen ( $m/z$ -Werte) pro Partikel.

CRISP kann mithilfe der "*singular value decomposition*" (SVD) eine Dimensionsreduktion erreichen. Bei der SVD wird eine Matrix von Massenspektren (pro Zeile ein Stickspektrum) mit je  $n$   $m/z$ -Werten in einen Satz von  $n$ -linear unabhängigen Vektoren zerlegt und jedes Massenspektrum als Linearkombination dieser  $n$  Vektoren beschrieben. Die Problemgröße wird durch Vernachlässigen von Vektoren erreicht, die nur gering zu den Massenspektren beitragen bzw. idealerweise nur das Rauschen der Spektren repräsentieren [36]. Da beim automatischen Einteilen die Anzahl an Untereinheiten vorgegeben wird, bietet es sich an, die Zahl der verwendeten Vektoren auf diese Menge zu begrenzen. So reduziert sich die Anzahl an Dimensionen pro Partikel von 250 oder mehr  $m/z$ -Werten auf einen Wert pro Vektor.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine weitere Möglichkeit zur Dimensionsreduktion entwickelt. Sie basiert darauf die Partikel nicht über ihre  $m/z$ -Werte zu charakterisieren, sondern über ihren Abstand zu anderen Partikeln. Dazu wird eine bestimmte Menge an Referenzpartikeln vorgegeben, die untereinander verschieden sind. Dann wird eine Kreuzmatrix konstruiert, die für jedes Partikel die Abstände zu den Referenzspektren enthält. Ein ähnliches Verfahren wird in der Holografie angewandt, bei der ein Objekt (Menge aller Massenspektren) aus verschiedenen Blickwinkeln (Referenzspektren) betrachtet wird, um eine Aussage über dessen Morphologie (Orte hoher Spektrendichte) treffen zu können. Die so konstruierte Matrix ist deutlich kleiner als die Matrix der  $m/z$ -Werte und dient als Grundlage für die automatische Einteilung der Partikel. Diese Methode ist auch geeignet, um hochaufgelöste Massenspektren, die aufgrund ihrer vielen Datenpunkte hohe Anforderungen an die Speicherkapazität und die Rechenkraft stellen, effizient einzuteilen.

Untersuchungen von Rebotier und Prather [47] zeigen, dass die Qualität der Ergebnisse einer automatischen Einteilung erhöht wird, wenn sie nicht mit den Signalintensitäten direkt, sondern deren Quadratwurzel durchgeführt wird. Diese Behandlung der Daten hat zur Folge, dass die relativen Unterschiede in den Signalthöhen weniger stark die Berechnung des Abstands beeinflussen. Das gleichzeitige Vorhandensein eines  $m/z$ -Werts in beiden Spektren wird gegenüber der Übereinstimmung in der Signalthöhe betont. In CRISP ist es möglich einen Exponenten ("*preprocessing power*") anzugeben, der auf die Signalintensitäten angewendet wird. Zusätzlich lässt sich eine Normierungsart, die ebenfalls einen Einfluss auf die Berechnung des Abstands zweier Partikel und damit auf die Einteilungsergebnisse hat, für die Massenspektren festlegen.



**Abbildung 4.13:** Beispiel der verschiedenen Abstandsfunctonen in zwei Dimensionen (links), für drei Punkte (A, B, C). anhand der Stickspektren (Mitte) sind sich die "Spektren" A und B am ähnlichsten und C zu beiden anderen unähnlich. Dieser Befund wird am ehesten durch die, auf die Korrelation bezogenen Abstände, wiedergegeben (rechts). Der euklidische Abstand ist stark von der Normierung der Spektren abhängig.

#### 4.6.2.3 Startwerte für die automatische Einteilung der Spektren

Die Algorithmen zur automatischen Einteilung der Spektren benötigen eine Initialisierung. So muss für jede Untereinheit ein Spektrum als Startwert vorgegeben werden. CRISP stellt mehrere Arten der Startwert-Findung zur Verfügung. So ist es möglich  $n$  verschiedene Spektren zufällig auszuwählen oder jedes Spektrum zufällig einem der  $n$ -Untereinheiten zuzuweisen. Des Weiteren ist es möglich  $n$  verschiedene Spektren im Quelldatensatz suchen zu lassen, deren Korrelationskoeffizient untereinander einen gewissen Wert ("*startcluster difference*") nicht überschreitet. Alternativ ist es auch möglich eigene Startwerte auszuwählen bzw. vorzugeben.

#### 4.6.2.4 Abstand zweier Massenspektren

Bei allen automatischen Einteilungen von Datenpunkten muss eine geeignete Abstandsfunktion gewählt werden, die den Abstand zweier Datenpunkte zueinander berechnet. Diese Wahl hat einen großen Einfluss auf das Ergebnis der Einteilung, da sie den Ablauf der Einteilung zu großen Teilen bestimmt. Bei Massenspektren handelt es sich um hochdimensionale Datenpunkte, bei denen kein objektives Kriterium als Abstandsfunktion angegeben werden kann. Zumal die Zielsetzung der Auswertung einen Einfluss auf den Abstand zweier Spektren haben kann.

In der Literatur [47] wird für Einzelpartikeldaten der euklidische ( $d_{ij}$ ) und der Manhattan ( $c_{ij}$ ) Abstand verwendet. Sie berechnen den Abstand zweier Datenpunkte (Spektren)

$i$  und  $j$  mit  $N$  Dimensionen (m/z-Werte). Die Punkte werden mit  $x_{ik}$  beschrieben, Höhe des m/z-Signals  $k$  des Partikels  $i$ .

$$d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^N (x_{ik} - x_{jk})^2} \quad (4.1)$$

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^N (x_{ik} - x_{jk}) \quad (4.2)$$

Neben diesen Abstandsmethoden wurde im Rahmen dieser Arbeit noch Abstandsfunktionen auf Basis des Korrelationskoeffizient nach Pearson ( $r$ ) sowie des unzentrierte Korrelationskoeffizient ( $r^u$ ) in die Implementierung der Einteilungsalgorithmen integriert. Der Quelltext für diese Berechnungen wurde [12] entnommen und auf FORTRAN portiert.

$$r_{ij} = 1 - \frac{\sum_{k=1}^N (x_{ik} - \bar{x}_i)(x_{jk} - \bar{x}_j)}{\sqrt{\sum_{k=1}^N (x_{ik} - \bar{x}_i)^2} \sqrt{\sum_{k=1}^N (x_{jk} - \bar{x}_j)^2}} \quad (4.3)$$

$$r_{ij}^u = 1 - \frac{\sum_{k=1}^N x_{ik}x_{jk}}{\sqrt{\sum_{k=1}^N x_{ik}^2} \sqrt{\sum_{k=1}^N x_{jk}^2}} \quad (4.4)$$

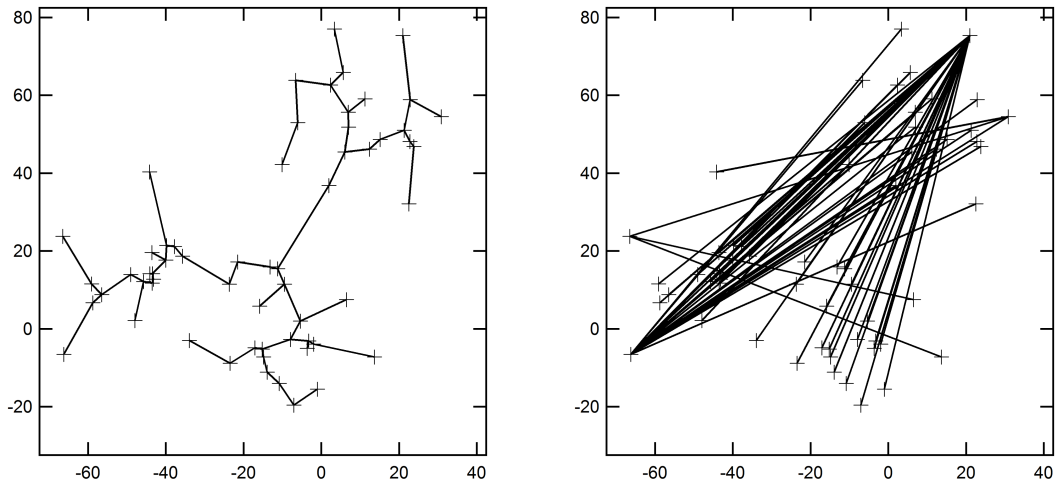
Wobei  $\bar{x}_i$  den Mittelwert über alle m/z-Werte des Partikels  $i$  beschreibt. Eine generelle Aussage bezüglich der besten Abstandsfunktion ist nicht möglich. Aber es hat sich gezeigt, dass der Korrelationskoeffizient am ehesten dem chemischen Abstandsempfinden entspricht (vgl. Abbildung 4.13). Während der Wertebereich des euklidischen und des Manhattan Abstands zwischen 0 und positiv Unendlich liegt, ist er im Fall der Abstände auf Basis der Korrelationen auf das Intervall zwischen 0 und 1 eingeschränkt.

#### 4.6.2.5 Hierarchische Einteilung

Bei einer hierarchischen Einteilung sind zwei Vorgehensweisen möglich. Einerseits kann der gesamte Datensatz zunächst als eine Gruppe aufgefasst werden, die sukzessive in kleinere Gruppen aufgeteilt wird (top-down). Andererseits wird zunächst jedes einzelne Spektrum als Gruppe aufgefasst und die einzelnen Gruppen werden sukzessive zusammengefasst (bottom-up). Prinzipiell sollten beide Vorgehensweisen die gleichen Ergebnisse liefern, beide berechnen alle Abstände ( $\frac{n(n+1)}{2}$ ) der Spektren zueinander und sind daher sehr zeitaufwendig. Der Aufwand wächst quadratisch mit der Anzahl an Partikeln.

In dieser Arbeit wurde der minimal aufspannende Baum (MST)[22] gewählt, um die Einteilungen vornehmen zu können. Die Erzeugung des Baums geschieht nach einer bottom-up Methode.

Unter Baum stellt man sich generell eine Verknüpfung von Datenpunkten (Knoten) vor, bei der jeder Knoten mit mindestens einem weiteren Knoten verknüpft ist und es



**Abbildung 4.14:** Beispiel für einen MST (links) und einen maximal aufspannenden Baum (rechts). Die Datenpunkte sind als Kreuze und die Äste (Kanten) als Verbindungslinien dargestellt. Die Summe der Verbindungslängen ist minimal / maximal. Das Entfernen einer Kante erzeugt zwei Untereinheiten.

keine Zyklen gibt. Ein Baum mit  $n$  Knoten hat dementsprechend immer  $n - 1$  Verknüpfungen (Äste). Ordnet man den Ästen durch eine Abstandsfunktion eine "Länge" zu, so ist der minimal aufspannende Baum, derjenige bei dem die Summe aller Astlängen minimal ist (vgl. Abbildung 4.14).

Entfernt man aus einem Baum einen Ast so bleiben zwei Bereiche mit verbundenen Knoten übrig. Um  $m$  Untereinheiten zu erhalten müssen demnach  $m - 1$  Äste entfernt werden.

Zur Bestimmung des MST macht man sich einige Randbedingungen zu nutze. Der Ablauf stellt sich wie folgt dar

1. Jeder Knoten hat zunächst keine Verknüpfung.
2. Wähle zwei beliebige Knoten und verknüpfe sie, das Ergebnis ist der erste MST, da es nur eine Möglichkeit gibt diese zwei Knoten zu verbinden.
3. Wähle einen beliebigen neuen Knoten der noch nicht im MST vorhanden ist.
4. Berechne die Abstände des neuen Knoten zu den bisher im MST vorhandenen Knoten. Merke die Abstände die geringer sind als der Längste im MST vorhandene.
5. Führe den bestehenden MST aus  $n$  Ästen und die Liste der neuen höchstens  $n$  Abstände so zusammen, dass eine neue sortierte Liste, der neue MST, mit  $n + 1$  Ästen entsteht .

Dabei gilt:

- Der bestehende MST wird als sortierte Liste der Äste gespeichert.

- In einem an MergeSort [9] angelehnten Verfahren wird die bestehende sortierte Liste der Äste mit der Liste der möglichen neuen Äste zusammengeführt.
- Die Liste der möglichen neuen Äste wird mit einer auf Quicksort basierenden Datenstruktur verwaltet, die iterativ das jeweils nächst kleinste Element ausgibt,[43] ohne alle Elemente sortieren zu müssen. Das lohnt sich, da meistens nur ein bis zwei Äste pro neuem Knoten in den MST aufgenommen werden.
- Damit kein Zyklus entsteht werden in den neuen MST nur Äste übernommen, die zwei getrennte Einheiten verbinden. Die Zugehörigkeit zu den Einheiten wird mit einer Union-Find Datenstruktur verwaltet [61].

6. Führe die Schritte 3-5 für jeden Datenpunkt aus.

Diese Art der Implementierung ist besonders Speicher schonend, da nicht die gesamte Adjazenzmatrix (Kreuzmatrix der Abstände aller Partikel) gespeichert werden muss, die bei 50.000 Datenpunkten bereits eine Größe von über 18 GB hätte. Im Vergleich dazu benötigt der entwickelte Algorithmus bei gleicher Problemgröße weniger als 2 MB Speicher für die verwendeten Datenstrukturen und damit vernachlässigbar wenig, da die Massenspektrenmatrix bereits über 200 MB im Speicher belegt.

Hat man einen MST berechnet gibt es verschiedene Möglichkeiten die Äste zu bestimmen, die entfernt werden sollen, um eine Einteilung der Daten vorzunehmen. Die Einfachste besteht darin die größten Kanten zu entfernen, diese Methode funktioniert gut wenn es keine Ausreißer gibt. In dieser Arbeit werden die Äste danach gewichtet, wie groß die Teilbereiche wären, die bei einer Trennung des Astes entstehen würden. So werden bevorzugt Äste entfernt die lang sind und die den Datensatz in relativ große Einheiten unterteilen.

#### 4.6.2.6 Referenzielle Einteilungen

Bei einer referenziellen Einteilung wird die Anzahl zu findender Untereinheiten, in unserem Fall Partikeltypen, vorgegeben. Die Datenpunkte werden jeweils nur mit dem Mittelwert, der Referenz, der Untereinheiten verglichen. Diese Art der Einteilung funktioniert besonders gut bei gleichmäßig um einen Mittelwert verteilten Datenpunkten und ist schneller als eine hierarchische Einteilung.

Der Ablauf ist wie folgt

1. Bestimmen von Startwerten, als ersten Satz von Referenzspektren.
2. Sortieren aller Spektren zum nächstgelegenen Referenzspektrum.
3. Bestimmung neuer Referenzspektren anhand der Sortierung.
4. Wiederholung der Schritte 2-3 bis das Abbruchkriterium erreicht ist.

So wird die vorgegebene Anzahl an Referenzspektren (Mittelwerten) und die Einteilung der Partikel in Untereinheiten iterativ ermittelt. Zu Beachten ist, dass das Ergebnis stark von den Startwerten abhängt.

IGOR stellt den k-means Algorithmus [24] zur Verfügung, bei dem jeder Datenpunkt nur zu genau einer Untereinheit gehört. Der Ablauf wird abgebrochen, wenn in einem Durchlauf kein Datenpunkt mehr in eine andere Untereinheit wechselt.

Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Arbeit der fuzzy-c-means Algorithmus [4] in CRISP implementiert. Bei diesem Algorithmus wird jedes Partikel zu einem gewissen Teil jeder Untereinheit zugeordnet und die Summe der Zugehörigkeiten muss pro Partikel eins ergeben. Die Zugehörigkeit zu einer Untereinheit ist umso größer je näher das Spektrum am Referenzspektrum liegt. Der Ablauf wird abgebrochen, wenn in einem Durchlauf die Änderung der größten Zugehörigkeit für alle Partikel unterhalb eines vorgegebenen Grenzwertes liegt.

Beide Einteilungsarten minimieren folgende Summe:

$$S = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^m d_{ij} b_{ij} \quad (4.5)$$

Wobei  $i$  einmal durch die Anzahl der Spektren  $n$  und  $j$  für jedes Spektrum einmal durch die Anzahl der Untereinheiten  $m$  läuft. Der Abstand  $d_{ij}$  von Spektrum  $i$  zu Referenz  $j$  wird mit der Zugehörigkeit  $b_{ij}$  multipliziert. Für jedes Spektrum  $i$  gilt  $\sum_j^m b_{ij} = 1$ , für k-means kann  $b_{ij}$  entweder 1 oder 0 betragen.

Als Abstand kann eine der Funktionen aus Abschnitt 4.6.2.4 verwendet werden. Die Minimierung der Summe findet implizit in einem iterativen Verfahren statt, bei dem abwechselnd die Zugehörigkeiten  $b_{ij}$  und die Referenzen  $a_{jk}$  verändert werden. Die Spektren  $x_{ik}$  und die Referenzen haben  $l$  Dimensionen ( $m/z$  Werte). Die neuen Referenzen  $a_{jk}^{(s+1)}$  werden aus den, mit den Zugehörigkeiten des letzten Schritts  $b_{ji}^{(s)}$  gewichteten, Spektren als Mittelwerte berechnet.

$$a_{jk}^{(s+1)} = \frac{\sum_{i=0}^l b_{ji}^{(s)} x_{ik}}{\sum_{i=0}^l b_{ji}^{(s)}} \quad (4.6)$$

Die neuen Zugehörigkeiten  $b_{ji}^{(s+1)}$  werden anhand der neuen Referenzen, die in die neue Abstandsmatrix  $d_{ji}^{(s+1)}$  eingehen, ermittelt.

$$b_{ij}^{(s+1)} = 1 - \frac{(d_{ji}^{(s+1)})^f}{\sum_{i=0}^l (d_{ji}^{(s+1)})^f} \quad (4.7)$$

Der Exponent  $f$  bestimmt im fuzzy-c-means Algorithmus die Schärfe der Einteilung. Er ist über den Fuzzifier  $z$  definiert als

$$f = \frac{1}{z - 1}$$

für  $z \rightarrow 1$  wird  $f$  beliebig groß und somit die Zugehörigkeit stark in Richtung des Zentrums mit dem geringsten Abstand verschoben. Andererseits wird  $f$  für  $z \rightarrow \infty$

beliebig klein, was zur Folge hat, dass die Zugehörigkeit zu allen Referenzen gleich groß wird.

Im Falle des k-means Algorithmus wird die Zugehörigkeit ganz hart dem Zentrum  $j$  mit dem geringsten Abstand zu geordnet.

$$b_{ij}^{(s+1)} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } d_{ij}^{(s+1)} = \min \forall j \\ 0 & \text{wenn } d_{ij}^{(s+1)} \neq \min \forall j \end{cases}$$

Die k-means Einteilung lässt sich somit als Grenzfall ( $z \rightarrow 1$ ) der fuzzy-c-means Einteilung betrachten. Beiden gemeinsam ist, dass sie kugelsymmetrische Untereinheiten suchen und damit die Ergebnisse stark von der Skalierung der einzelnen Dimensionen und natürlich der Abstandsfunktion abhängen.

Rebotier und Prather [47] haben anhand von systematischen Untersuchungen gezeigt, dass hierarchische Einteilungen die Untereinheiten am besten separieren können. Sie aber deutlich mehr Zeit benötigen, da für alle Partikel-Partikel Kombinationen der Abstand berechnet werden muss.

Die Einteilung mit unscharfen (fuzzy) Rändern hat den Vorteil, dass ausgehend von den Zugehörigkeiten eine Aussage über die Qualität der Einteilung gemacht werden kann. Zudem ist es hier möglich nur die Spektren zu Mittelwerten zusammenzufassen, die über eine entsprechend hohe Zugehörigkeit zu einer Untereinheit verfügen.

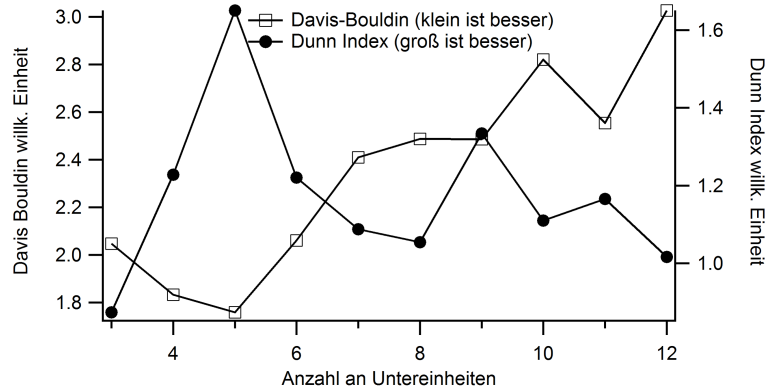
Für den Fall, dass ein Partikeltyp vorliegt, der sich z.B. durch Prozessierung in der Atmosphäre kontinuierlich in einen anderen Partikeltyp umwandelt, wird erwartet, dass die Zugehörigkeiten der Spektren zu diesen beiden Typen eine Korrelation aufweisen. Die Ergebnisse des fuzzy-c-means Algorithmus können somit mehr Information enthalten als die des k-means Algorithmus. Systematische Untersuchungen zur besten Einteilungsmethode für atmosphärische Einzelpartikel konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

#### 4.6.2.7 Einteilungsqualität

Um entscheiden zu können, wie gut die Qualität einer automatischen Einteilung ist wurden verschiedenen Kriterien entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit sind der Dunn Index [15] und das Einteilungskriterium nach Davies und Bouldin [11] in CRISP integriert worden. Sie dienen als Entscheidungshilfe bei der Bestimmung der Anzahl an Untereinheiten, die den betrachteten Datensatz am besten beschreiben. Die Einteilungskriterien benutzen die gleichen Abstandsfunktionen, die auch zur automatischen Einteilung der Partikel verwendet werden (Abschnitt 4.6.2.4).

Der Dunn Index ist definiert als der Quotient aus dem kleinsten Abstand  $d_{min}$  zweier Elemente, die nicht zur gleichen Untereinheit zusammen gefasst wurden, und dem größten Abstand  $d_{max}$  zweier Elemente, die zur gleichen Untereinheit gehören.

$$q_{Dunn} = \frac{d_{min}}{d_{max}} \quad (4.8)$$



**Abbildung 4.15:** Beispielhafter Verlauf der Einteilungskriterien in Abhängigkeit von der Anzahl an Klassen. Als Datensatz kamen 2000 zufällige Spektren zum Einsatz, die mit etwas Rauschen um 5 verschiedene Punkte generiert wurden. Beide Kriterien weisen eine Anzahl von 5 Untereinheiten als optimal aus.

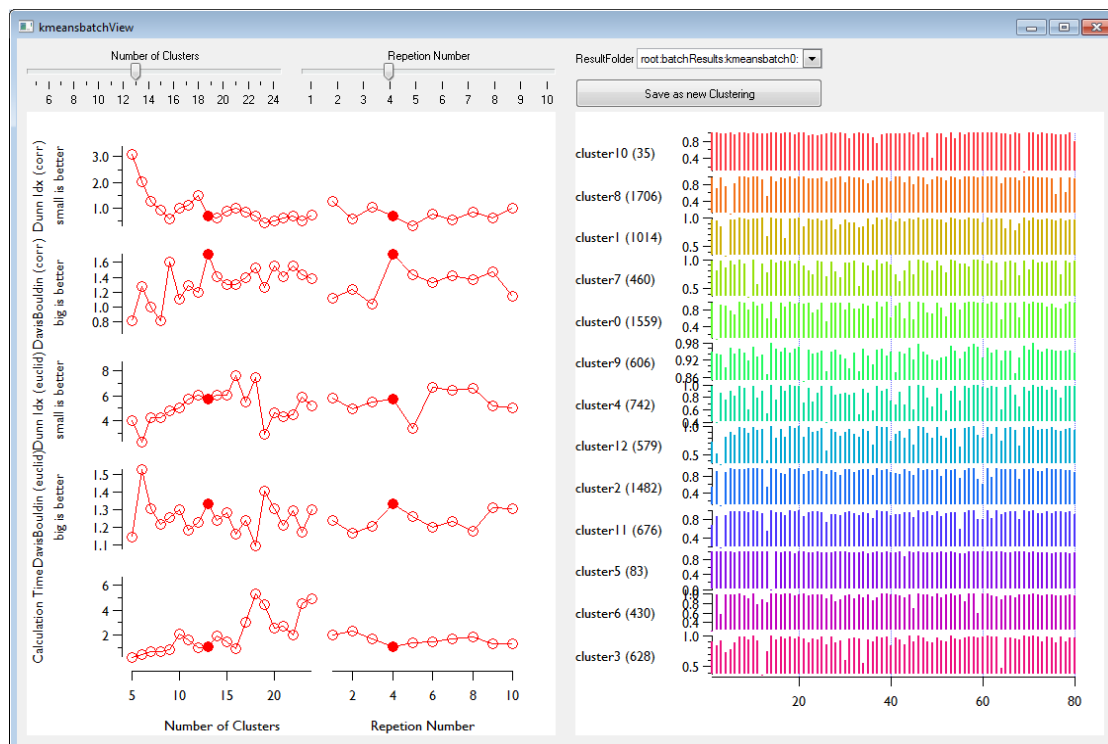
Der Dunn Index ist maximal, wenn die Untereinheiten weit auseinander liegen und eine geringe Ausdehnung haben. Das ist z.B. der Fall, wenn die Anzahl an gesuchten Untereinheiten mit der Anzahl an tatsächlich vorhandenen Partikeltypen übereinstimmt. Allerdings wird der Dunn Index stark von Ausreißern beeinflusst.

Davies und Bouldin haben ein Einteilungskriterium eingeführt, um beurteilen zu können, ob die richtige Anzahl an Untereinheiten gewählt wurde. Es wird berechnet, indem zunächst für jede Untereinheit  $i$  der mittlere Abstand  $\sigma_i$  ihrer Elemente zu ihrem Mittelwert und die Abstände  $d_{ij}$  ihres Mittelwerts zu den Mittelwerten der anderen Untereinheiten bestimmt werden. Anschließend wird für jede Untereinheit  $i$  die Untereinheit  $j$  bestimmt, für die der Quotient aus der Summe der mittlere Abstände  $\sigma_i + \sigma_j$  und dem Abstand der Mittelwerte  $d_{ij}$  maximal ist. Diese Quotienten werden aufsummiert und durch die Anzahl der Untereinheiten  $n$  geteilt.

$$q_{DB} = \frac{1}{n} \sum_{i=1, i \neq j}^n \max \left( \frac{\sigma_i + \sigma_j}{d_{ij}} \right) \quad (4.9)$$

Je kleiner  $q_{DB}$  ist desto kompakter und besser separiert liegen die Untereinheiten.

Wurden mehrere Einteilungen mit unterschiedlicher Anzahl an Untereinheiten durchgeführt, so ist es anhand der Beurteilungskriterien möglich, zu entscheiden wie viele Untereinheiten sinnvoll sind. Abbildung 4.15 zeigt beispielhaft die Anwendung der Kriterien auf einen synthetischen Datensatz von 2000 zufällig generierten Spektren um 5 verschiedene Punkte. Beide Kriterien weisen für die Einteilung mit 5 Untereinheiten den besten Wert auf. Der folgende Abschnitt beschreibt wie das automatische Durchführen von Einteilungen unter verschiedenen Randbedingungen in CRISP umgesetzt wurde.



**Abbildung 4.16:** Übersicht über einen systematischen Durchlauf von k-means Einteilungen. Variiert wurde die Anzahl an Klassen (*Number of Clusters*) und es wurden pro Klassenzahl 10 Wiederholungen (*Repetition Number*) mit unterschiedlichen Startwerten durchgeführt. Nach jeder Einteilung wurden die Einteilungskriterien nach Dunn und nach Davies Bouldin ausgewertet, zusätzlich wird die benötigte Zeit pro Einteilung angegeben (linke Kurven). Der gefüllte Kreis markiert die Werte der aktuell ausgewählten Einteilung. Welche Einteilung hervorgehoben dargestellt werden soll lässt sich über zwei Schieberegler am oberen Rand des Fensters bestimmen. Die Mittelwerte der Ergebnis Klassen werden rechts dargestellt. Die Farbe dient zur besseren Unterscheidung der Spektren. Im gezeigten Fall wurden die Einteilungen nicht anhand der m/z-Werte sondern basierend auf dem Abstand der Spektren zu 80 Referenzspektren durchgeführt.

#### 4.6.2.8 Systematische variierenden automatische Einteilungen

Das automatische Einteilen der Partikel erfolgt unter der Annahme von vorgegebenen Randbedingungen wie z.B. Anzahl der Klassen, Wahl der Startwerte oder Wahl der Abstandsfunktion. Da im Vorhinein selten bekannt ist, wie viele sinnvolle Klassen sich im Datensatz befinden, wird typischerweise der gleiche Datensatz mehrmals mit variierenden Randbedingungen untersucht. Um dieses Vorgehen zu unterstützen, wurde in CRISP eine generische Möglichkeit zur Speicherung und Präsentation der Ergebnisse implementiert, die für das systematische Einteilen mit k-means und fuzzy-c-means verwendet wird.

Die Ergebnisse dieser Einteilungen werden in einer verschachtelten Ordnerstruktur in IGOR unterhalb von *root:batchresults:* gespeichert. Für jeden gestarteten systematischen Durchlauf wird ein Ordner angelegt, in dem die Informationen zu diesem Durchlauf enthalten sind. Dazu zählen

- Die Wave *bounds*, die für jeden Parameter der systematisch geändert wird eine Zeile enthält, die den Startwert, die Schrittweite und die Anzahl der Schritte wiedergibt.
- Die Wave *stats*, die am Ende eines Durchlaufs für jede Einteilung eine Spalte mit den gültigen Parametern und Werten der Einteilungskriterien enthält.
- Die Wave *varidx*, die angibt welche Zeilen in *stats* zu den Variablen gehören, die systematisch verändert wurden.
- Die Textwave *vardesc*, die für jede Zeile in *stats* einen beschreibenden Text enthält, der z.B. für Achsenbeschriftungen genutzt wird.
- Die Stringvariable *centroidsWnam* gibt an, wie die Wave heißt, die die Klassenzentren für eine Einteilung enthält.

Mit diesen Angaben wird eine Benutzeroberfläche erzeugt, die alle Einteilungen eines Durchlaufs zusammenfassend darstellt. Abbildung 4.16 zeigt beispielhaft die Ergebnisse eines systematischen Durchlaufs von k-means Einteilungen. Es wurde die Anzahl der Klassen variiert und pro Klassenzahl mehrmals mit unterschiedlichen Startwerten begonnen. Über Schieberegler kann durch die verschiedenen variierten Parameter navigiert werden. Zur Übernahme von Einteilungen eines Durchlaufs in die allgemeine Einteilungshierarchie, steht eine entsprechenden Schaltfläche zur Verfügung.

Die Konventionen zur Ablage der Daten ermöglichen es, sehr flexibel verschiedene Arten von systematisch variierenden Einteilungen durchzuführen, ohne jedes Mal eine neue Oberfläche zur Präsentation der Ergebnisse programmieren zu müssen.

#### 4.6.3 Einteilen der Partikel mit dem ExploreData Fenster

In der Auswertung von Einzelpartikelspektren möchte man oft Partikel anhand von konkreten Kriterien auswählen. Kriterien können beispielsweise sein

- alle Partikel mit einer Größe von mehr als 1  $\mu\text{m}$

**Tabelle 4.2:** Übersicht über die möglichen Typen für Kriterien im ExploreData Panel

Typ	Erläuterung
MZ	Wählt Partikel anhand ihrer unnormierten Massenspektren aus.
MZTIC	Wählt Partikel anhand ihrer auf die Summe normierten Massenspektren aus.
MZHP	Wählt Partikel anhand ihrer auf das höchste Signal normierten Massenspektren aus.
SUM	Wählt Partikel anhand der Summe ihres Massenspektrums aus.
TS	Wählt Partikel anhand ihrer Ablationszeit aus.
ATS	Wählt Partikel anhand der Werte einer anderen Zeitreihe aus. Für jedes Partikel wird der jeweilige Wert der anderen Zeitreihe bestimmt.
FIL	Bezieht sich auf ein zuvor definiertes Kriterium.
COR	Wählt Partikel anhand ihrer Korrelation zu einem andern Spektrum aus.
UPC	Wählt Partikel anhand ihrer Flugzeit in der Detektionsregion aus.
SZ	Wählt Partikel anhand ihres aerodynamischen Durchmessers aus.
CLU	Wählt Partikel anhand einer bereits bestehenden Einteilung aus.
-	Wird keiner der genannten Typen angegeben. So wird versucht den Text als Namen einer externen Datenreihe zu interpretieren (siehe ATS).

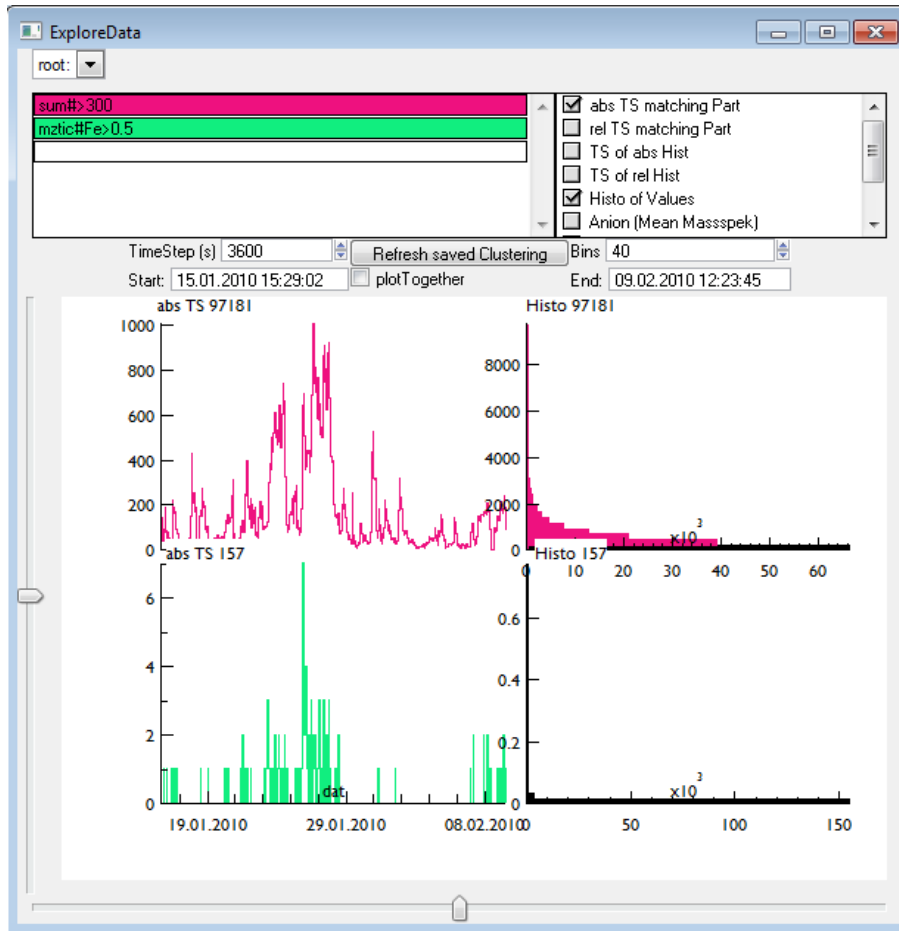
- alle Partikel mit einem Signal bei Eisen von mehr als 100 mV im Stickspektrum (die Signale des Flugzeitspektrums wurden in Volt gemessen).
- alle Partikel die in der Nacht vom 14. Juni zwischen 23:00 Uhr und 3:00 Uhr aufgenommen wurden und deren Signal bei Chlor größer als alle anderen Signale ist.

Zur schnellen Auswahl von Partikeln anhand solcher Kriterien wurde die Benutzeroberfläche ExploreData (Abbildung 4.17) entworfen und in CRISP implementiert.

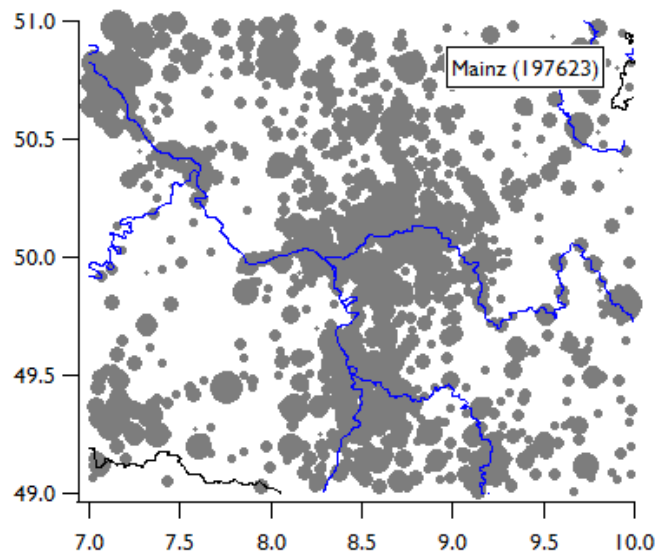
Die Auswahlkriterien werden als Text eingegeben und von CRISP interpretiert. Die Eingabe erlaubt neben der Eingabe verschiedener Kriterien auch deren logische Verknüpfung. Tabelle 4.2 enthält eine Übersicht über die verschiedenen von CRISP unterstützten Kriteriumstypen.

Die ExploreDataPanel Benutzeroberfläche bietet eine Reihe von Darstellungsformen für die, anhand der Kriterien ausgewählten, Partikel. Die verschiedenen Formen sind im Anhang in Tabelle 7.2 aufgeführt. Typische Darstellungen sind die Zeitreihen der Auftrittshäufigkeit und die mittleren Massenspektren der selektierten Partikel sowie ein Histogramm über die Verteilung der Auswahlkriterien.

Das ExploreData Fenster ist ein sehr mächtiges Werkzeug, um sich eine Übersicht über die in CRISP geladenen Partikel zu verschaffen und gezielt Partikel mit definierten Eigenschaften auszuwählen.



**Abbildung 4.17:** ExploreData Fenster zum Auswählen von Partikeln anhand fester Kriterien. Der Quelldatensatz kann auf eine bereits bestehende Untereinheit beschränkt werden. Die Kriterien werden in der linken oberen Tabelle angegeben. Rechts oben lassen sich die verschiedenen Darstellungsoptionen auswählen. Unten werden alle gewünschten Darstellungen für alle Kriterien angezeigt. Mit den Schieberegler lässt sich eine Darstellung hervorheben. Es sind zwei Kriterien angegeben. Das erste ( $sum\#>300$ ) selektiert alle Partikel deren Gesamtsignal größer als 300 mV ist. Das zweite ( $mztic\#Fe>0.5$ ) selektiert alle Partikel in deren, auf den höchsten Peak normierten, Massenspektren das Signal bei 56 (Fe) größer als 0.5 ist. Für beide Kriterien werden die rechts oben selektierten Darstellungsformen angezeigt, das ist zum einen die Zeitreihe der Auftretshäufigkeit und zum anderen ein Häufigkeitshistogramm der Kriterienwerte. Im Histogramm wird in schwarz die Verteilung für alle Partikel angezeigt und in Farbe die Verteilung der selektierten Partikel.



**Abbildung 4.18:** Beispielkarte vom Gebiet um Mainz, erhalten mit dem Befehl `plotMap(51,7,10,49)`. In Blau sind Flüsse markiert, in Schwarz politische Grenzen und die grauen Punkte entsprechen Ortschaften. Der Durchmesser der Punkte wird von deren Einwohnerzahl bestimmt. In einer Textbox wird der Name und die Einwohnerzahl des Ortes angezeigt, über dem sich der Mauszeiger gerade befindet.

## 4.7 Karten erstellen mit CRISP

Bei der Auswertung von Feldmessungen oder auch mobilen Messungen ist es häufig hilfreich Karten zu erstellen, um z.B. die Bewegung von Luftmassen oder die Route einer mobilen Messung darzustellen. Diese Karten enthalten zur Orientierung häufig Landesgrenzen, Küsten und Flüsse. Die geografische Lage dieser Orientierungspunkte lässt sich für jede Region der Erde über die Webseite des NOAA[52] beziehen. CRISP kann diese Daten automatisch aus dem Internet laden und so Karten unter Vorgabe der Eck-Koordinaten generieren (Abbildung 4.18). Mit dem Befehl `plotmap` wird CRISP angewiesen eine Karte zu erstellen. CRISP enthält eine Datenbank mit knapp 200.000 Siedlungen auf der Erde [26]. Die Datenbank umfasst den Namen, die Einwohnerzahl und die geografische Lage der Siedlungen. Dadurch kann CRISP in die erzeugten Karten, die ungefähre Größe und Lage von Siedlungen eintragen. CRISP beschränkt die Anzahl der sichtbaren Siedlungen auf 1000. Damit bei der Ansicht großer Regionen, wie z.B. ganzer Kontinente, nicht zu viele Details angezeigt werden. Ändert der Benutzer den sichtbaren Bereich einer Karte, um z.B. einen Teilausschnitt zu betrachten, aktualisiert CRISP, mithilfe der Funktion `resizeNameCities`, die angezeigten Siedlungen.

## 4.8 Trajektorien von Luftmassen und CRISP

Die Auswertung von Messkampagnen, bei denen Umgebungsaerosol beprobt wurde, erfordert in aller Regel Informationen über die Herkunft der beprobten Luft. Zum einen stehen hierfür Messgeräte bereit, die die Windgeschwindigkeit und die Windrichtung während der Kampagne aufzeichnen. Zum anderen kann mithilfe von numerischen Modellen die Bewegung einzelner Luftmassenpakete anhand meteorologischer Daten berechnet werden. Die Information über die Herkunft bzw. den Werdegang von Luftmassen wird mit Rückwärtstrajektorien erhalten. Deshalb ist CRISP in der Lage die Ergebnisse der beiden Programme HYSPLIT [14] und FLEXPART [54] einzulesen. Im Folgenden werden beide Programme kurz vorgestellt und die Weiterverarbeitung ihrer Ergebnisdaten mithilfe von CRISP aufgezeigt.

### 4.8.1 HYSPLIT

Das *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (HYSPLIT) Modell wird von dem US amerikanischen *Air Resources Laboratory* (ARL) betreut und über eine Webseite zur Verfügung gestellt [14]. Die Berechnung wird über verschiedene Parameter konfiguriert, dazu zählen der Startort, die Starthöhe und die Startzeit. Nach dem Setzen der Parameter und dem Absenden des HTML-Formulars wird die Rechnung auf dem Server des ARL ausgeführt und die Ergebnisse können anschließend von dort geladen werden.

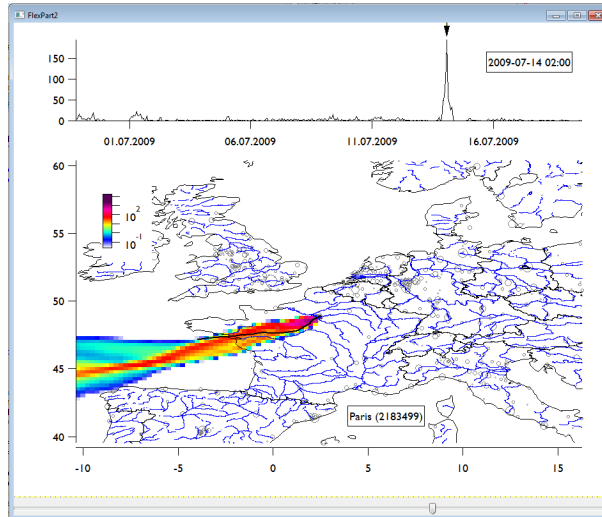
Die Berechnung verwendet den GDAS (*Global Data Assimilation System*) Datensatz als meteorologische Grundlage für die Trajektorien. Die zeitliche Auflösung des Datensatzes beträgt 3 Stunden, die räumliche Auflösung beträgt 1° geografische Länge und 1° geografische Breite und es werden 24 Luftdruckbereiche (Höhen) aufgelöst. Das HYSPLIT Modell berechnet auf Grundlage dieser meteorologischen Daten den Weg einzelner Luftpakete.

Zur Auswertung von stationären Messkampagnen werden typischerweise stündliche Trajektorien für den Messstandort berechnet. Die Länge der Trajektorien wird oft auf einige Tage gesetzt.

Möchte man diese Trajektorien manuell über die Weboberfläche laden, muss für jeden Startzeitpunkt eine eigene Berechnung gestartet werden. Pro Trajektorie erhält man eine eigene Ergebnisdatei. Um mit den Trajektorien weiterzuarbeiten, müssen diese Dateien schließlich in ein geeignetes Programm importiert werden. Der zeitliche Aufwand für dieses manuelle Vorgehen beträgt, bei einer Messdauer von mehreren Wochen, eher Tage als Stunden.

CRISP, das ein externes Modul (XOP) zum Laden von Inhalten aus dem Internet enthält, erleichtert diesen Vorgang erheblich, indem es einen Satz von speziellen Prozeduren, die die Abfrage von HYSPLIT Trajektorien automatisieren, zur Verfügung stellt. So sendet der Befehl *loadTraj(zeit,lat,long)* eine neue Berechnung an den HYSPLIT-Server und lädt nach dem Ende der Rechnung die Ergebnisse direkt in CRISP.

Da der HYSPLIT-Server pro Benutzer nur eine Berechnung gleichzeitig ausführt, arbeitet CRISP intern mit einer automatisierten Warteschlange. Dadurch ist es möglich



**Abbildung 4.19:** Benutzeroberfläche zur Übersicht über die Ergebnisse von FLEXPART und HYSPLIT Rechnungen, mit gleichzeitiger Anzeige einer beliebigen Zeitreihe (oben). Über den Schieberegler am unteren Rand kann ein Zeitpunkt gewählt werden, der untere Graph zeigt die HYSPLIT Trajektorie (schwarz) des entsprechenden Zeitpunkts und das Ergebnis der entsprechenden FLEXPART-Rechnung (farbiges Bild).

mehrere Berechnungen durch wiederholtes Aufrufen des Befehls *loadTraj* zu starten. Die Warteschlange überwacht im Hintergrund den Status der Berechnung, die gerade vom Server bearbeitet wird, und sendet sobald sie beendet ist die nächste an den Server.

Die Ergebnisse der einzelnen Abfragen werden von CRISP automatisch geladen und zusammenggeführt. CRISP speichert die Ergebnisse aller Berechnungen in einer 3D Wave. Die erste Dimension bilden die Startpunkte der berechneten Trajektorien in sortierter Reihenfolge. Die zweite Dimension entspricht dem zeitliche Verlauf der Trajektorien und die dritte Dimension wird durch die verschiedenen Eigenschaften der Trajektorie gebildet. Das sind mindestens der Breitengrad, der Längengrad, die Höhe und der Druck des Luftpakets, dazu können noch weitere Informationen kommen, wie z.B. die relative Feuchte oder die Niederschlagsmenge. Diese Art der Speicherung ist zum einen kompakt und ermöglicht zum anderen eine schnelle Interpolation der Trajektorien, für Zeitpunkte, die zwischen den berechneten Werten liegt.

Abbildung 4.19 zeigt die in CRISP zur Verfügung stehende Oberfläche, um Trajektorien zusammen mit Flexpart Ergebnissen zu betrachten.

## 4.8.2 FLEXPART

Neben der Berechnung der wahrscheinlichsten Bewegung eines Luftpakets in der Atmosphäre, die z.B. von HYSPLIT durchgeführt wird, kann mit speziellen Programmen auch die Bewegung von Partikeln in der Atmosphäre berechnet werden. Diese Programme basieren auf Partikel-Dispersionsmodellen, die die Bewegung bzw. die Verteilung von Partikeln in der Atmosphäre unter Berücksichtigung meteorologischer Daten beschrei-

ben.

Um Aussagen über die Herkunft von Partikeln treffen zu können, wird ein Simulationslauf durchgeführt, bei dem sich die gesamte betrachtete Partikelmasse am vorgegebenen Startort befindet. Anschließend berechnet die Simulation in diskreten Zeitschritten, wie sich die Partikelmasse entsprechend der meteorologischen Daten und des verwendeten Dispersionsmodells verteilt. Als Ergebnis eines Simulationslaufs erhält man pro Zeitschritt die Verteilung der Partikelmasse in einem, die Berechnungsdomäne (z.B. die Erde) umfassenden 3D-Gitter.

Um Regionen mit möglichen Partikel-Quelle an der Erdoberfläche zu finden, wird nach der Simulation für jede Gitterzelle im untersten Höhenlevel die mittlere Partikelkonzentration über den gesamten Simulationszeitraum bestimmt. Das Ergebnis wird auch Fußabdruck genannt und kann als Karte mit Emissionssensitivitäten repräsentiert werden. Die Emissionssensitivität ist ein Maß dafür, wie stark die Partikelphase am Startpunkt der Simulation durch Partikelemissionen innerhalb der entsprechenden bodennahen Gitterzelle beeinflusst wird.

Im Rahmen der Megapoli Messkampagnen standen die Ergebnisse solcher Simulationen zur Verfügung. Die Simulationen wurden mit dem Partikeldispersionsmodell FLEXPART [54] unter Verwendung der meteorologischen Daten des ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) berechnet.

CRISP kann die Rohdaten der Fußabdruck-Ergebnisse einlesen und verwenden. Die Daten werden von CRISP als 3D Wave gespeichert. Dabei entspricht die erste Dimension dem Breitengrad, die zweite Dimension dem Längengrad und die dritte Dimension den Startpunkten der einzelnen Simulationen.

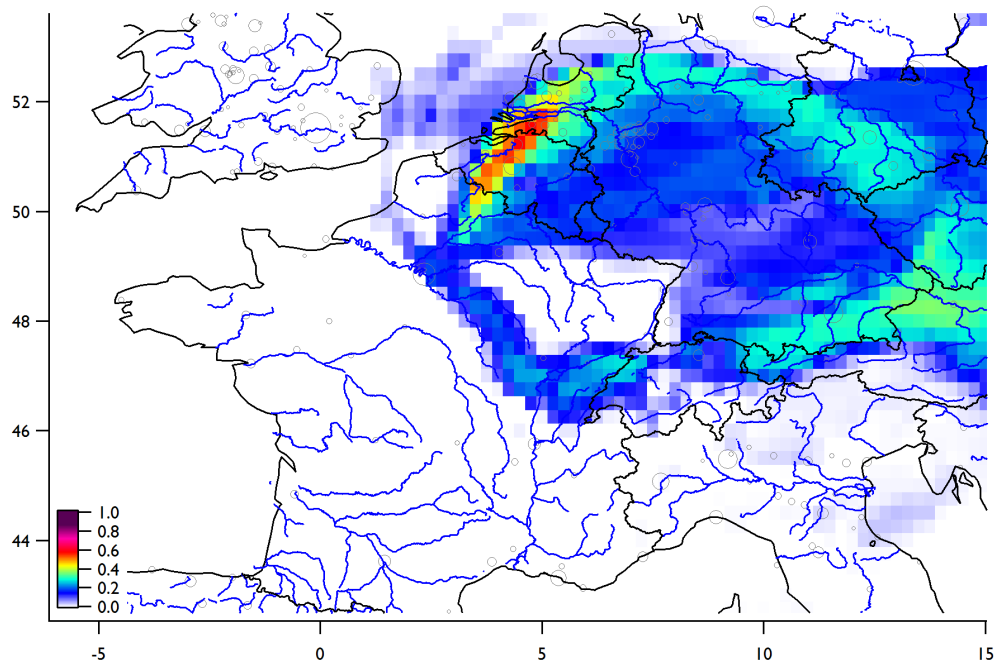
Zum Öffnen und Laden eines FLEXPART-Datensatzes mit CRISP wird der Befehl *loadfp* verwendet. Mit dem Befehl *fppanel* lässt sich eine Übersicht über die geladenen Daten erhalten (Abbildung 4.19).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zusätzlich ein Verfahren entwickelt, um die Ergebnisse der FLEXPART Simulationen mit einer beliebigen Zeitreihe zu vergleichen. Das Verfahren verwendet die Fußabdruckdaten und extrahiert aus diesen für jede Region den zeitlichen Verlauf der Partikelemissionssensitivitäten. Dann wird der Korrelationskoeffizient der zu betrachtenden Zeitreihe mit dem zeitlichen Verlauf jeder Region berechnet und in einer Karte dargestellt (Abbildung 4.20). Korreliert der zeitliche Verlauf der Emissionssensitivität einer Gitterzelle mit dem zeitlichen Verlauf einer Messgröße, wie z.B. der Häufigkeit an speziellen metallhaltigen Partikeln, ist eine mögliche Quellregion für diese Messgröße gefunden.

## 4.9 Dokumentation der Funktionen von CRISP

Zur Dokumentation der CRISP zugrunde liegenden Funktionen, wurde ein IGOR Quelltext Parser geschrieben, der den Quellcode der IGOR Prozeduren analysiert und eine IGOR Hilfedatei (IHF) erzeugt. Dabei werden alle Funktionen mit Parametern aufgeführt und die Querverbindungen zu anderen Funktionen erfasst.

Die Beschreibung der einzelnen Funktionen erfolgt über Kommentare im IGOR Quell-



**Abbildung 4.20:** Mögliche Quellenregionen einer im Rahmen der Megapoli-Messkampagne durch automatisches Einteilen von Einzelpartikeldaten gewonnen Untereinheit. Für jede Gitterzelle wurde eine Zeitreihe, der mit FLEXPART berechneten Emissionssensitivitäten, bestimmt und mit der Zeitreihe an detektierten Partikeln korreliert. Die Farbe der Gitterzellen entspricht dem Korrelationskoeffizienten nach Pearson. Die Partikel der Untereinheit enthalten hauptsächlich Metalle (Fe,K,Al,V,Na). Als Quellregion käme in diesem Fall Belgien und Niederlande in Frage. Startpunkt der Rückwärtsrechnungen ist der Standort des SPLAT im Nordosten von Paris.

code. Zusätzlich zur IGOR Hilfedatei wird eine HTML Dokumentation mit gleichem Inhalt mit dem Programmpaket NaturalDocs ([www.naturaldocs.org](http://www.naturaldocs.org)) erzeugt.

Durch die Hilfe-Dateien bekommt der Benutzer von CRISP einen Überblick über die in CRISP enthaltenen Funktionen und deren Verwendung.

## 5 Ergebnisse der exemplarischen Auswertung von Einzelpartikeldaten mit CRISP anhand des MEGAPOLI Datensatzes

Dieses Kapitel zeigt beispielhaft die Möglichkeiten von CRISP zur Auswertung eines umfangreichen Datensatzes. Die Auswertung bezieht sich auf zwei mehrwöchigen Messkampagnen, die im Rahmen des MEGAPOLI Projekts durchgeführt wurden. Die Auswertung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und dient dem Zweck verschiedene Herangehensweisen an die Auswertung von Einzelpartikeldaten vorzustellen. Zunächst wird das MEGAPOLI (*Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation*) Projekt vorgestellt und untersucht in wie weit die Daten des SPLAT konsistent mit den Daten der anderen Messgeräten sind. Anschließend wird die Auswertung von Einzelpartikeldaten mit CRISP anhand von einigen Beispielen durchgeführt.

### 5.1 Das MEGAPOLI Projekt

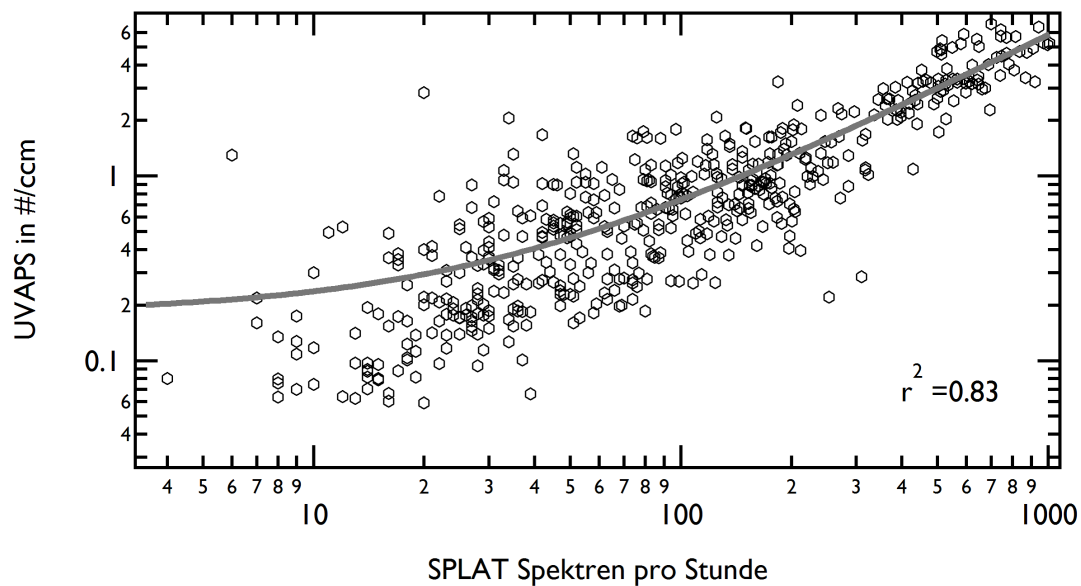
Zur Untersuchung des Einflusses einer Megacity auf das regionale und globale Klima sowie die regionale und lokale Luftqualität fand im Sommer 2009 und im Winter 2010 jeweils eine Messkampagne in Paris statt. Ziel war es einen möglichst umfassenden Blick auf die Atmosphäre um und in einer Megacity, in diesem Fall Paris, zu erhalten. Die Messzeit betrug jeweils vier Wochen. Das SPLAT war in einem Container-Labor (LoLa) im Nordosten der Stadt positioniert. Daneben gab es noch zwei weitere stationäre Messstandorte, eins im Zentrum von Paris und eins im Südwesten der Stadt, die auch die Partikelphase des Umgebungsaerosols analysiert haben. Zusätzlich waren zwei mobile Messplattformen und im Sommer ein Messflugzeug im Einsatz, auf denen ebenfalls Messinstrumente zur Analyse der Partikelphase betrieben wurden. Durch den Einsatz von verschiedenen Messgeräten wurde ein umfangreicher und umfassender Datensatz gewonnen. Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die im LoLa eingesetzten Messgeräte. Eine genaue Beschreibung der Geräte und des Messaufbaus ist in Freutel et al. [19] zu finden.

### 5.2 Vergleich des SPLAT mit UV-APS, AMS und MAAP

Um Erfahrungswerte zu sammeln, in wie weit die mit dem SPLAT gemessenen Daten konsistent mit den Daten etablierten Messmethoden sind, werden sie mit denen des UV-APS

**Tabelle 5.1:** Übersicht über die bei Megapoli im stationären Labor (LoLa) verwendeten Messgeräte

Bezeichnung	gemessene Parameter	Größenbereich
SPLAT	Größe und Massenspektren einzelner Partikel	300 nm - 2 $\mu$ m
AMS	Ensemble Massenspektren und Größenverteilung der Aerosolpartikel. Massenkonzentrationen von Nitrat, Sulfat, Chlorid, Ammonium und des organischen Anteils.	40 nm - 600 nm
UV-APS	aerodynamische Größenbestimmung der Partikel mit UV Lichtschranken, Fluoreszenz als Indikation für biologische Partikel	500 nm - 20 $\mu$ m
TEOM	Gesamtmassenkonzentration an PM1	<1 $\mu$ m
EAS	Partikelgrößenverteilung für kleine Partikel	5,6 nm - 560 nm
CPC	Anzahlkonzentration aller Partikel	2,5 nm - 1 $\mu$ m
OPC	Partikelgrößenverteilung für große Partikel	250 nm - 32 $\mu$ m
Wetterstation	Windrichtung, Windgeschwindigkeit, rel. Feuchte, Regen, Druck	
Airpointer	Konzentration der Spurengase $NO_x$ , $NO_2$ , $O_3$ , $SO_2$ , $NO$ , $CO$	
MAAP	Rußmassenkonzentration	<1 $\mu$ m



**Abbildung 5.1:** Korrelation ( $n = 524$ ) der pro Stunde mit dem SPLAT gemessenen Massenspektren, im Winter 2010 in Paris, zur mittleren Konzentration des UV-APS an Partikeln im Größenbereich um 630 nm eingezeichnet. Ausgenommen wurden die letzten drei Tagen der Messung, da eventuell ein Fehler am UV-APS vorlag. Der lineare Fit zeigt einen Korrelationskoeffizient ( $r^2$ ) von 0.83.

(Ultra-Violet Aerodynamic Particle Sizer), des AMS (*Aerodyne aerosole Mass Spectrometer*) und des MAAAP (*Multi-Angle Absorption Photometer*) korreliert. Als Bezugszeitraum wurde aufgrund der größeren Datenmenge die Messkampagne im Winter gewählt.

Zu den Daten des APS, der wie das SPLAT die aerodynamische Größe der Partikel bestimmt wird eine gute Korrelation erwartet. Abbildung 5.1 zeigt den Vergleich der mit dem SPLAT erfolgreich ablatierten Partikel mit der vom APS, von Partikeln im Größenbereich um 630 nm, ermittelten Anzahlkonzentration. Dieser Kanal des APS wurde gewählt, da er mit dem Größenbereich übereinstimmt, in dem das SPLAT die höchste Detektionseffizienz aufweist. Die Korrelation der Daten ist gut zu erkennen und eine Voraussetzung dafür, die aus den SPLAT Daten gewonnen Klassifizierungen auf die Partikelphase zu verallgemeinern.

Interessant ist auch der Vergleich mit dem AMS (*Aerodyne aerosole Mass Spectrometer*), das ebenfalls die chemische Zusammensetzung der Partikelphase untersucht. Über entsprechende Kalibrationen können aus den AMS-Daten Massenkonzentrationen für die Spezies Nitrat, Sulfat, Chlorid, Ammonium und den organische Anteil ermittelt werden.

Aufgrund der von Schuss zu Schuss unterschiedlichen Verdampfungs- und Ionisationseffizienzen ist solch eine quantitative Aussage mit dem SPLAT und anderen SPMS Geräten nicht zu treffen. Zum Vergleich des SPLAT mit den vom AMS gemessenen Zeitreihen wird daher die Anzahl an Partikeln verwendet, die  $m/z$  Werte enthalten, die den Spezies entsprechen. So wird die Anzahl der Partikel mit einem Signal bei  $m/z$  46

( $NO_2^+$ ) mit der Nitratkonzentration ( $NO_3^-$ ) beim AMS und die Anzahl der Partikeln mit einem Signal bei  $m/z$  -48 ( $SO^-$ ) mit der Sulfatkonzentration ( $SO_4^{2-}$ ) beim AMS verglichen. Als Grenze für das Vorhandensein einer Massenspur im SPLAT wurde ein Schwellenwert von 10 mV im Stickspektrum gewählt.

Abbildung 5.2 zeigt den Vergleich der Sulfat Messung des AMS zur Auftrittshäufigkeit von  $SO^-$  ( $m/z$  -48) in SPLAT Spektren. Die Grundtendenz stimmt für beide Zeitreihen gut über ein, allerdings treten immer wieder Perioden auf, in denen das SPLAT eine Zunahme der Sulfatkonzentration erwarten lassen würde, das AMS aber keine entsprechende Zunahme zeigt. Eine genaue Analyse der Perioden zeigt, dass die Spektren der Partikel, die das SPLAT dort misst, keine Hinweise auf Wasser ( $m/z$  18) enthalten. Die Vermutung liegt nahe, dass das AMS diese trockenen Partikel nicht so gut misst, zumal bekannt ist das trockene Sulfat-Partikel von der Verdampfungseinheit des AMS abprallen können [8].

Ein ähnliches Verhalten, wenn auch deutlich weniger stark ausgeprägt, zeigt sich für Nitrat (Abbildung 5.3).

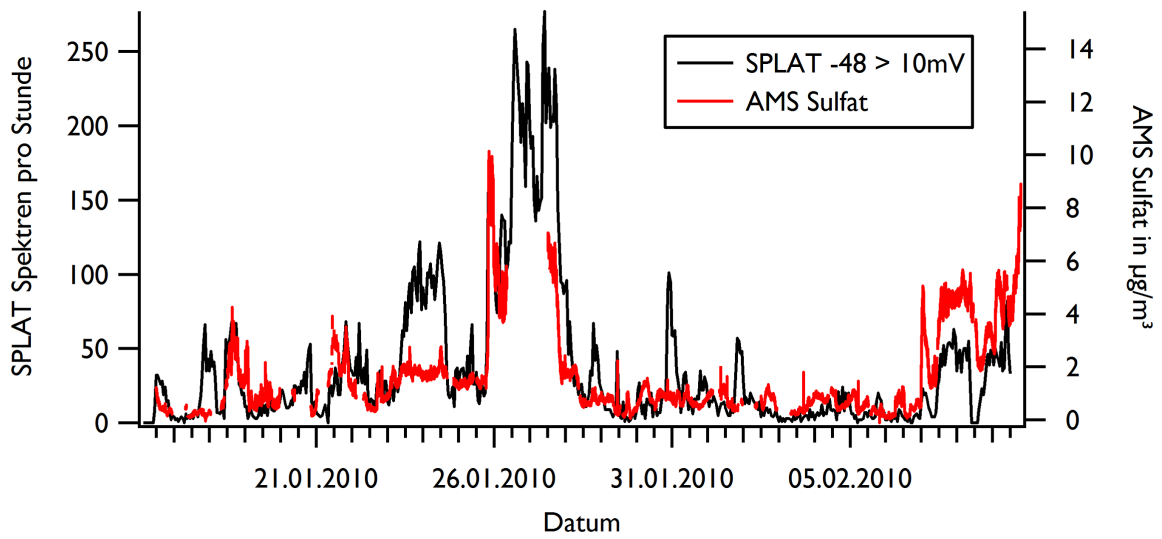
Im Hinblick auf die Beurteilung der Luftqualität interessant ist die Unterscheidung von kohlenstoffhaltigen Partikeln in Ruß- und biologische Partikel.

Abbildung 5.4 zeigt den Vergleich der kohlenstoffhaltigen Partikel zur Zeitreihe des MAAP, das die Menge an Ruß über die Absorption eines Filters bestimmt. In weiten Teilen zeigen beide Kurven eine gute Übereinstimmung. Nur in der Zeit um den 24.01 und vom 26.01 bis zum 28.01 finden sich, relativ gesehen deutlich mehr Partikel in den SPLAT Daten als im MAAP. Eine genauere Analyse zeigt, dass ein Großteil dieser Abweichung auf größere Partikel ( $> 650$  nm) zurückgeht (Abbildung 5.5). Da der MAAP hinter einem Zyklon mit einem nominellen Cutoff von  $1 \mu m$  betrieben wurde, sind die Unterschiede vermutlich auf die verschiedenen detektierten Partikelgrößenbereiche zurückzuführen. Die Größenangaben sind dabei nur bedingt direkt vergleichbar, da die Wirkmechanismen im Zyklon (Umgebungsdruck) und der aerodynamischen Linse (Vakuum) nur bedingt vergleichbar sind.

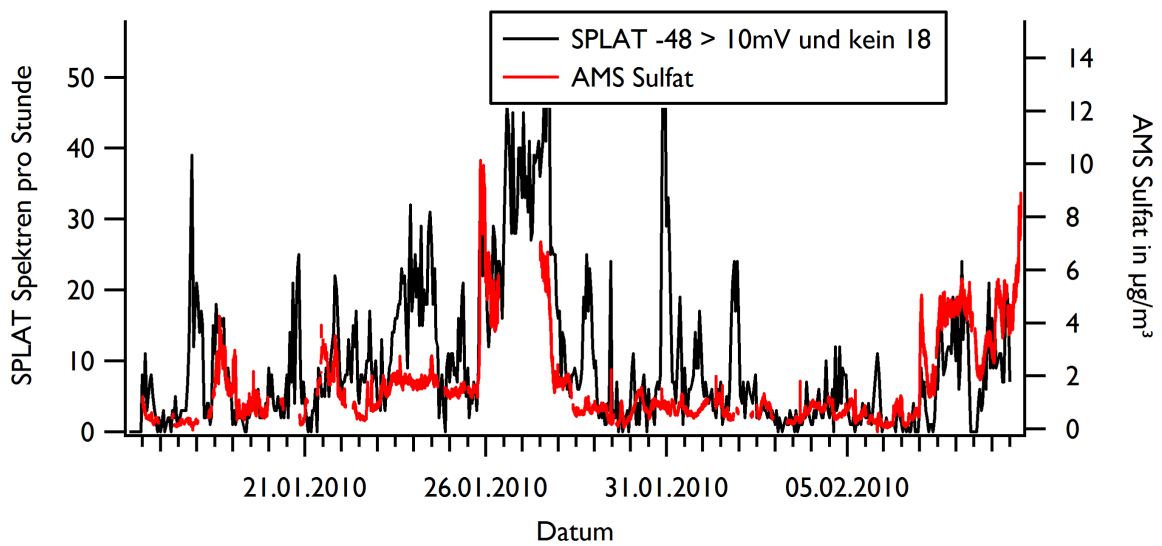
Auch die Zeiträume in denen das MAAP im relativen Vergleich mehr Masse zeigt als das SPLAT, können auf einen Partikelgrößeneffekt zurückgeführt werden. So können die Abweichungen durch eine erhöhte Konzentrationen an kleinen Partikeln, die das SPLAT nicht detektiert, hervorgerufen werden.

Die Vergleiche zeigen im Großen und Ganzen eine gute Übereinstimmung der SPLAT-Daten mit den Zeitreihen der ausgewählten Vergleichsgeräte. Zumindest in so weit, dass von den Partikeldaten abgeleitete Ergebnisse auf die Allgemeinheit der Partikelphase angewandt werden können. Allerdings ist es nötig die genauen Randbedingungen wie den erfassten Größenbereich und Detektionseffizienzen zu berücksichtigen.

Probleme ergeben sich auch durch isobare Ionen. So ist es zum Beispiel nicht möglich die beiden Ionen  $SO^-$  und  $C_4^-$  mit einer nominalen Masse von je 48 (nötige Auflösung  $1460 \frac{m}{\Delta m}$ ) mit der im SPLAT erreichbaren Auflösung ( $250 \frac{m}{\Delta m}$ ) von einander zu trennen.

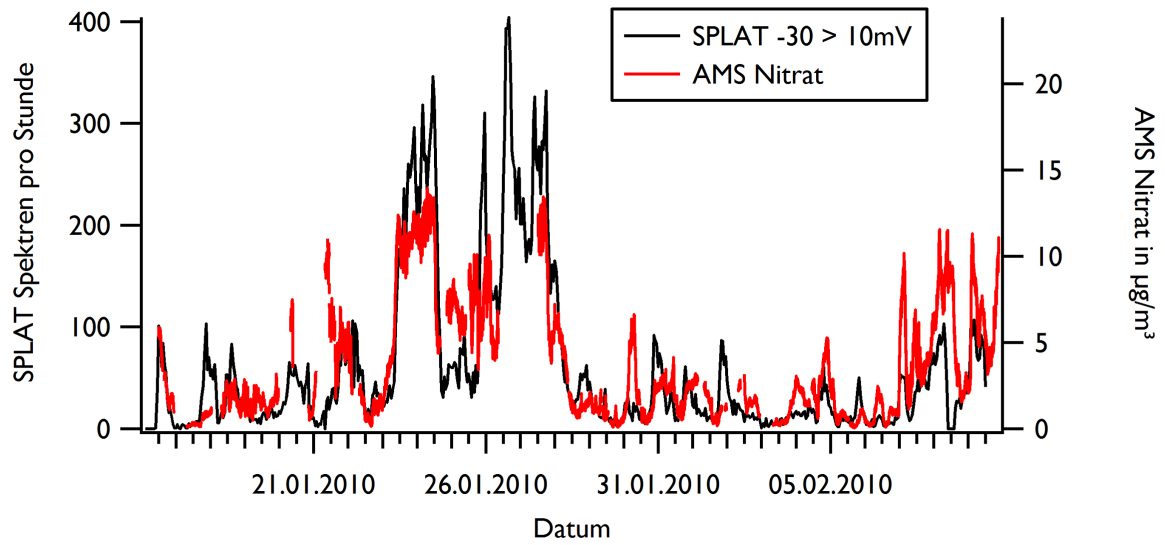


(a)

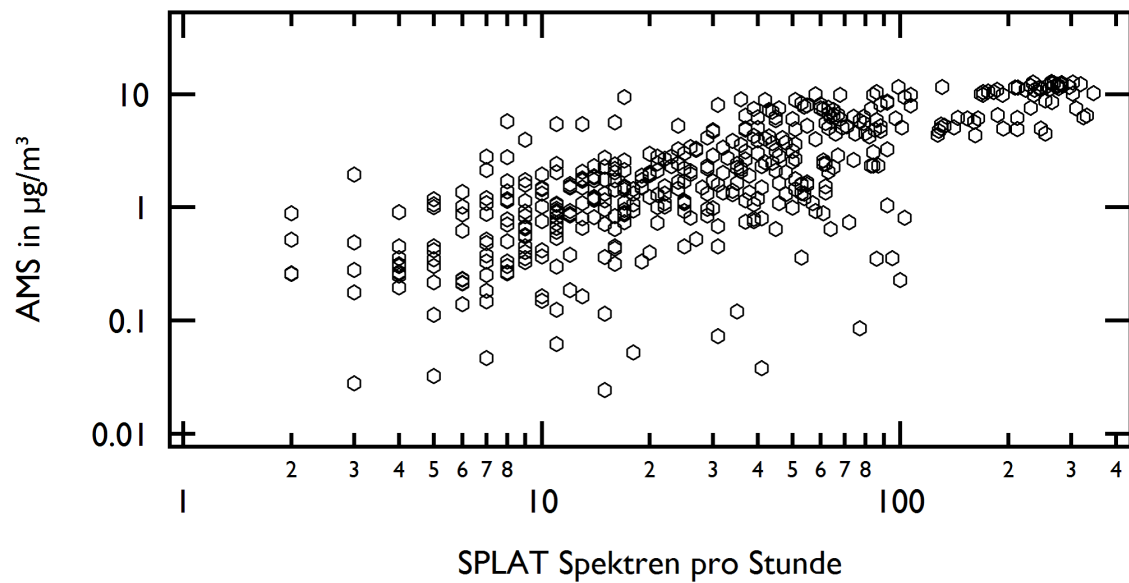


(b)

**Abbildung 5.2:** Zeitreihe von ausgewählten SPLAT Partikeln im Vergleich mit der Sulfat Konzentration des AMS. Die Massenspur -48 ( $SO^-$ ) gibt relativ gut die Grundtendenz der AMS Zeitreihe wieder (a), bis auf die Perioden in denen viele trockene Partikel gemessen werden (b) die kein Signal für Wasser  $m/z$  18 ( $H_2O$ ) enthalten.

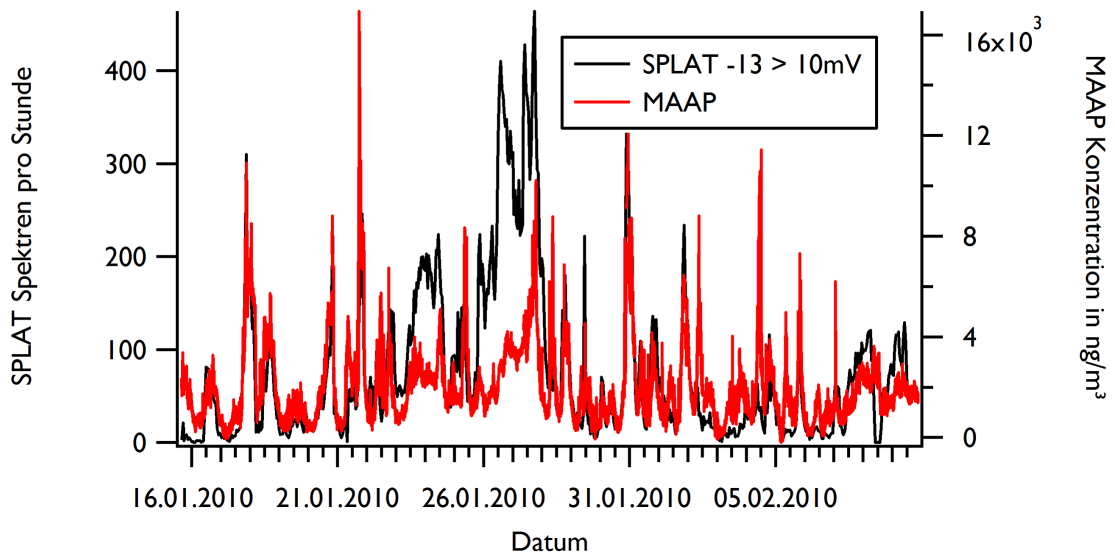


(a)

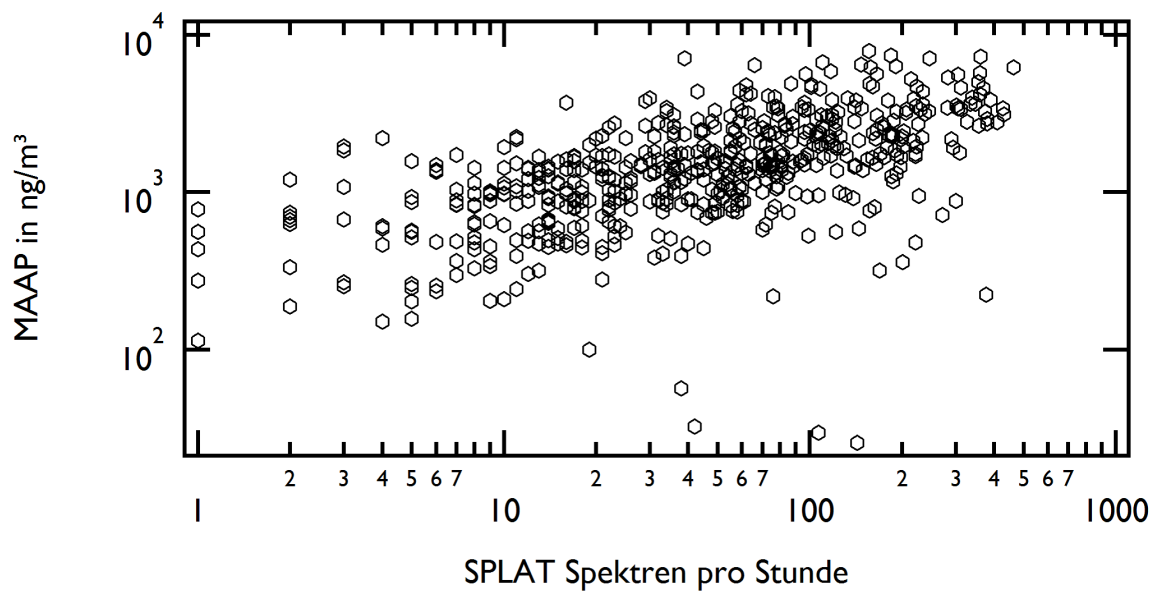


(b)

**Abbildung 5.3:** Zeitreihe von ausgewählten SPLAT Partikeln im Vergleich mit der Nitrat Konzentration beim AMS. Der  $m/z$ -Wert -30 ( $NO^-$ ) zeigt prinzipiell eine gute Übereinstimmung mit der AMS Zeitreihe (a). Auch eine Korrelation der pro Stunde gemittelten Nitrat Konzentration ist zu erkennen (b).

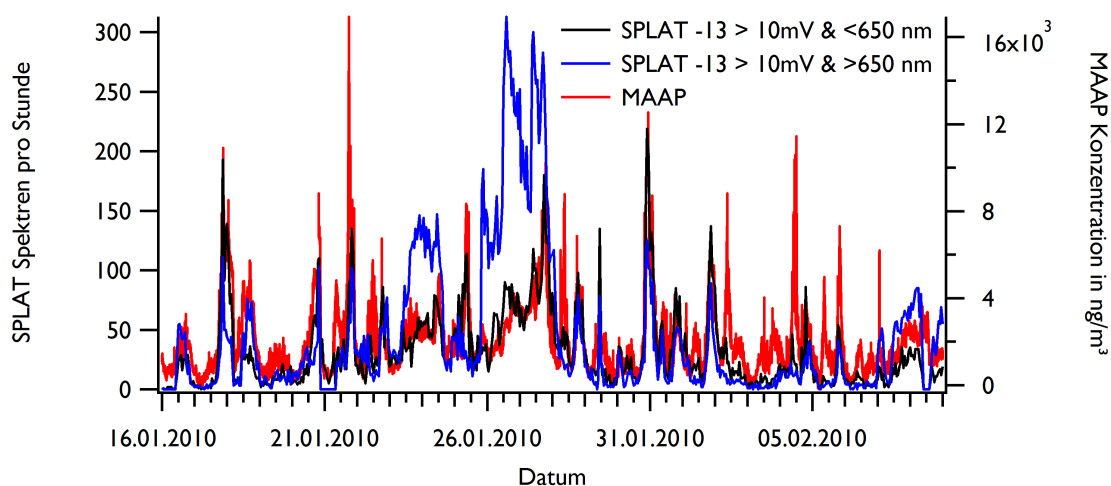


(a)



(b)

**Abbildung 5.4:** Vergleich der Zeitreihe von ausgewählten kohlenstoffhaltigen Partikeln mit der vom MAAP gemessenen Rußkonzentration. Die Kurven zeigen bis auf zwei größere Zeitperioden eine gute Übereinstimmung (a). Die Korrelation (b) ist auf Grund der Zeitperioden (24.01 und 26.01-28.01) nicht so stark ausgeprägt aber zu erkennen. Die relativ erhöhte Anzahl an Partikeln im SPLAT wird durch große Partikel verursacht (c).



**Abbildung 5.5:** Zeitreihe der kohlenstoffhaltigen Partikel größer und kleiner 650 nm. Die Abweichungen zur Rußmassenkonzentration hängen scheinbar mit der Partikelgröße zusammen.

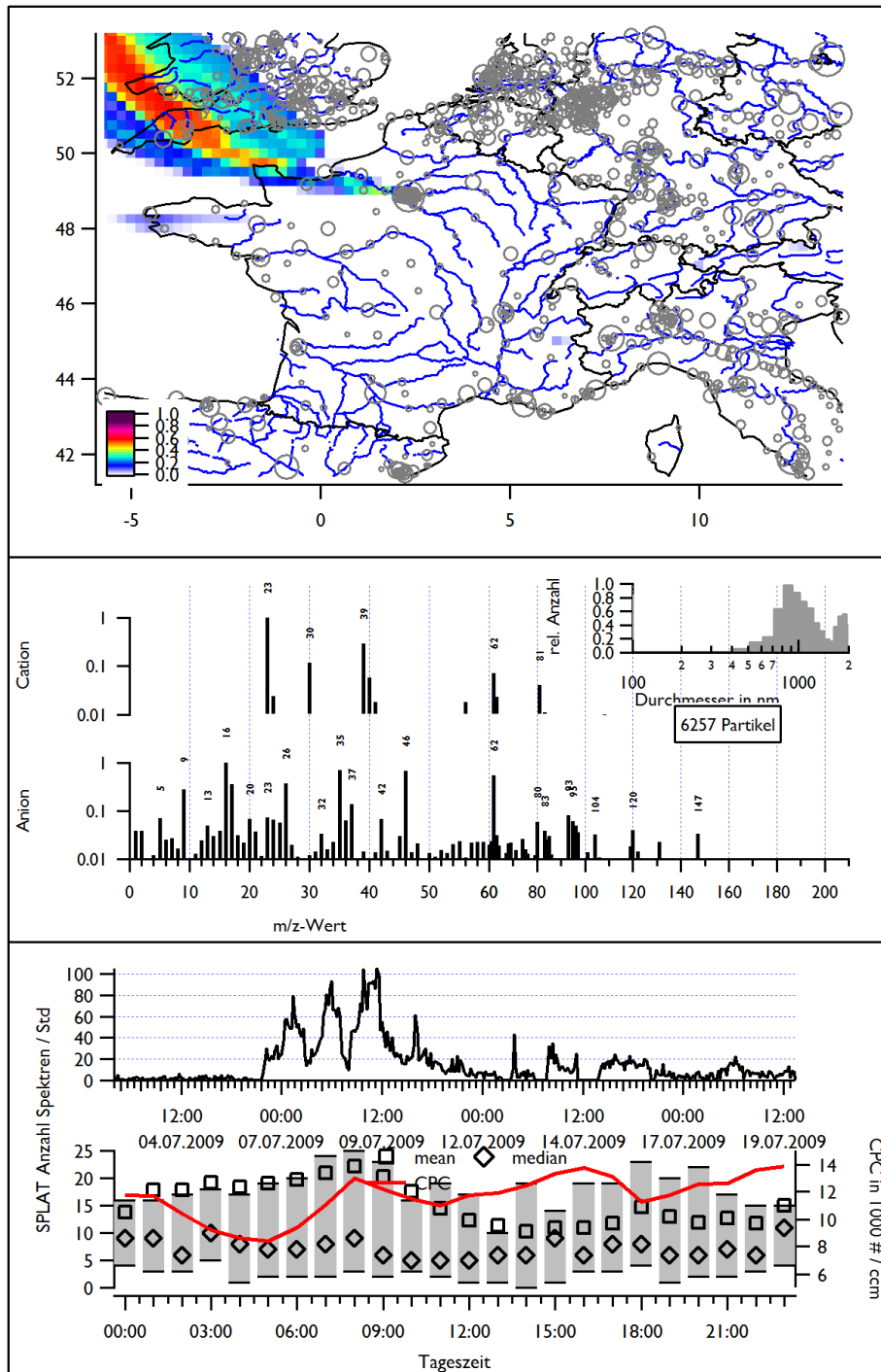
### 5.3 Vorgehensweise zur Datenauswertung mit CRISP

Zunächst werden die Rohdaten des SPLAT mit CRISP geladen und die Massenkalkulation durchgeführt. Die Anzahl der verschiedenen sinnvollen Partikelklassen wird über eine Vielzahl an automatischen Einteilungen mit variierender Klassenzahl ermittelt. Anhand der Einteilungskriterien (Abschnitt 4.6.2.7) wird eine optimale Anzahl an Partikelklassen durch den Operator bestimmt und eine entsprechende Einteilung ausgewählt.

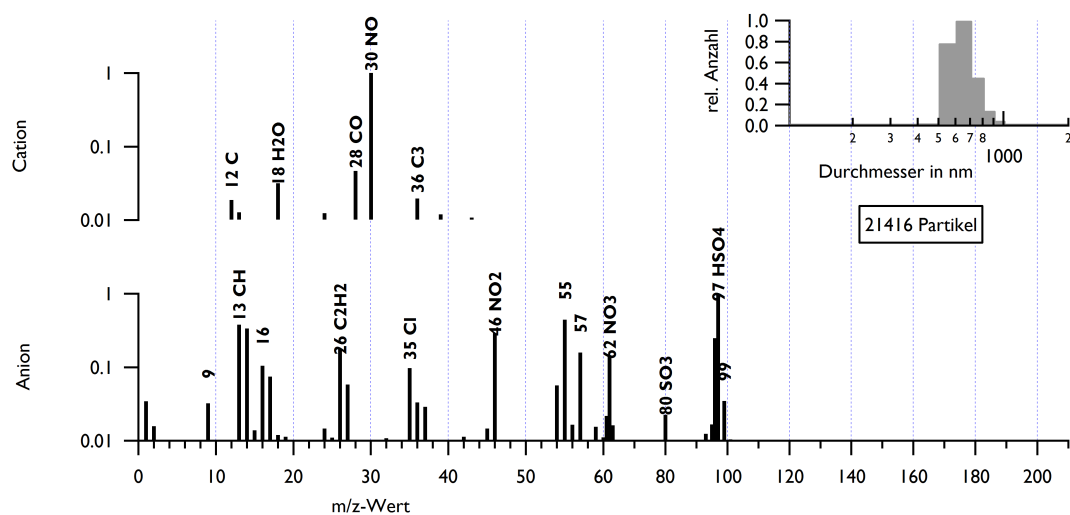
CRISP erstellt für eine Einteilung der Partikel mit dem Befehl *saveclustplots* zu jeder Ergebnisklasse eine Übersichtsseite mit den, für eine manuellen Bewertung der Klassen häufig verwendeten Graphen (Abbildung 5.6):

- Mittleres Anionen und Kationen Massenspektrum aller Partikel der Klasse
- Größen- bzw. Flugzeitverteilung der Partikel als Histogramm
- Zeitreihe der Auftrittshäufigkeit pro Stunde
- Der, über die gesamte Messdauer gemittelte, Tagesgang mit Median, Mittelwert und den 25 % und 75 % Perzentilen (Boxplot)
- Übersichtskarte über die Korrelation der Klassenzeitreihe mit den Emissionssensitivitäten der FLEXPART Ergebnisse.

Eine Einschätzung über die Herkunft der Partikelklassen erfolgt zunächst anhand der Tagesgänge. So ist zu erwarten, dass Partikel, die überwiegend in der Nähe des Probeneinlasses entstehen und anthropogenen Ursprungs sind, einen deutlichen Tagesgang zeigen. Bei Partikeln, die überwiegend von entfernten Quellen stammen, erwartet man meistens keine Abhängigkeit von der Tageszeit am Messort. Zusätzlich lässt sich die



**Abbildung 5.6:** Von CRISP erstellte Seite zur Charakterisierung von Partikelklassen. Mit einer Karte der Korrelation zu den Flexpartergegebnissen, der Zeitreihe, dem Boxplot des Tagesgangs, den mittlere Massenspektren für Anionen und Kationen und der Partikelflugzeitverteilung.



**Abbildung 5.7:** Mittlere Massenspektren und Partikelflugzeiten für die mit Fuzzy-C-means gefundene Partikelklasse vom 01.07. (Klasse 0). Die Hauptkomponenten bilden Nitrat und Sulfat.

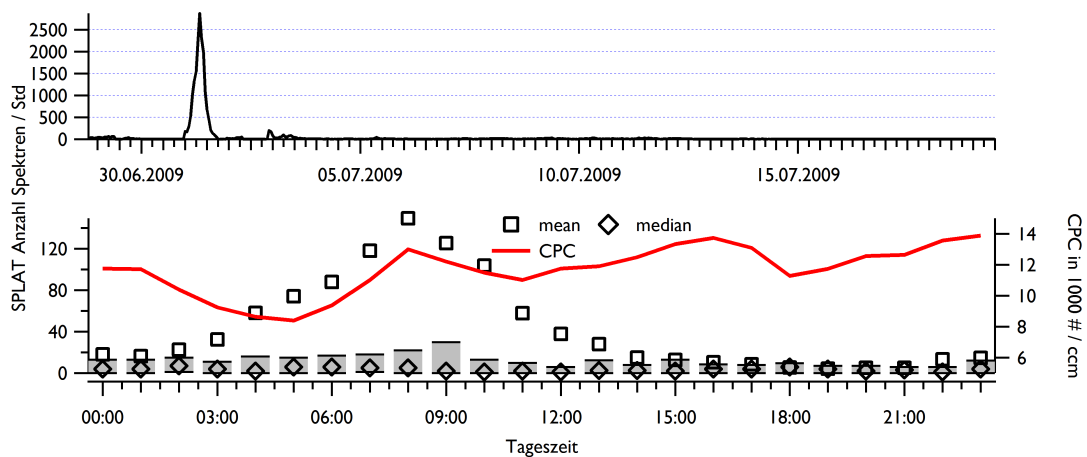
Größe der Partikel betrachten. So gewinnen organische Partikeln bei ihrem Transport durch die Atmosphäre im Laufe der Zeit durch Kondensation von organischen Gasen auf ihrer Oberfläche an Größe. Reine Mineralstaubpartikel dagegen, sollten den Weg durch die Atmosphäre bzgl. ihrer Größe relativ unverändert überstehen, sodass sich die Größenverteilung aufgrund von Sedimentation eher zu kleineren Partikeln verschiebt.

### 5.3.1 Sommermesskampagne Paris 2009

Im Juli 2009 wurde das SPLAT noch weitgehend unmodifiziert in LoLa betrieben. Im ersten Teil der Kampagne wurde der Ablationslaser mit einer Wellenlänge von 193 nm eingesetzt. Nach 14 Tagen wurde das Gasgemisch getauscht, um im Rahmen der Diplomarbeit von Anja Roth die Partikel mit einer Wellenlänge von 308 nm zu ablatieren. Leider fiel das Gerät etwa 5 Tagen nach dem Gastausch aus. In diesem Zeitraum konnten knapp 6000 Partikel analysiert werden.

In der gesamten Messdauer wurden etwa 63.000 Partikel analysiert und Massenspektren aufgezeichnet. Darunter waren zwei Ereignisse, die bereits während der Messung markant aufgefallen sind. So wurden am 01.07 über 20.000 Partikel analysiert, deren Massenspektren hauptsächlich Nitrat und Sulfat zeigten (Abbildung 5.7). Desweiteren fiel der französische Nationalfeiertag, der mit viel Feuerwerk gefeiert wird, in den Messzeitraum.

Die Ergebnisse der automatischen Einteilung aller Partikel werden daher im Speziellen daraufhin untersucht, wie deutlich diese beiden Ereignisse hervortreten. Zur automatischen Einteilung der Partikel wird der fuzzy-c-means Algorithmus mit einer Klassenzahl von 20 verwendet. Es wird die neue im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur



**Abbildung 5.8:** Zeitreihe und Tagesgang der Spektren die zur Klasse 0 dem 01.07 gehören. Der Tagesmittelwert (mean) wird durch die große Zahl an Spektren vom 01.07. stark nach oben gezogen.

Dimensionsreduktion verwendet. Die Anzahl der Referenzspektren wird auf 80 gesetzt.

Die Auswertung der Ergebnisse zeigen, dass die Spektren der beiden Ereignisse eigene Klassen bilden. So finden sich die Spektren des 01.07 in der Klasse 0 wieder und sind relativ gut von den restlichen Spektren getrennt (Abbildung 5.8). Um genauere Aussagen über die Herkunft dieser Partikel machen zu können wurden die Ergebnisse der einzelnen FLEXPART Simulationen je Zeitschritt mit dem entsprechenden Wert der Zeitreihe der Klasse multipliziert und zellenweise aufaddiert.

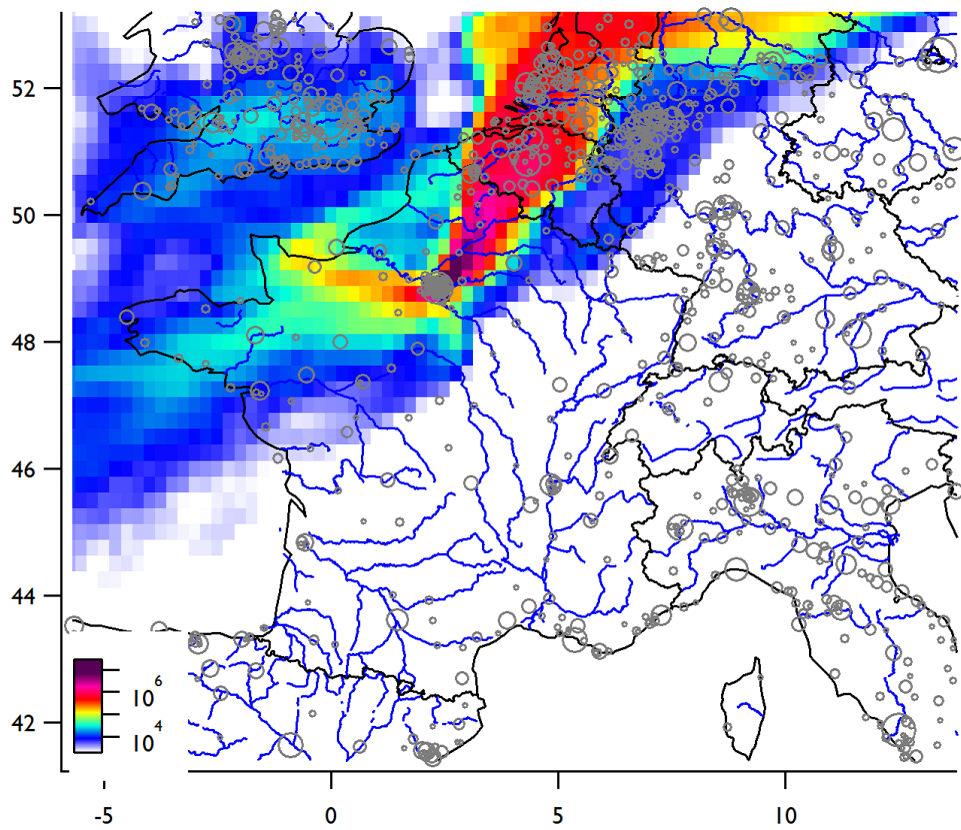
Abbildung 5.9 zeigt das Ergebnis dieser Berechnung. Mit hoher Wahrscheinlichkeit kommen die Partikel somit aus der Küstenregion der Niederlande und Belgiens. Hierbei handelt es sich um ein dicht besiedeltes sehr industriell geprägtes Gebiet. Die Partikel sind vermutlich anthropogenen Ursprungs und eventuell mit dem Verbrennen von Erdgas oder Öl in Raffinerien verbunden.

Auch das Feuerwerk-Aerosol ist deutlich in den Klassifizierungsergebnissen zu finden. Insgesamt lassen sich drei Klassen (19, 8, 12) aufgrund ihrer Zeitreihe (Auftreten um 0 Uhr) mit dem Feuerwerk assoziieren. Wobei die Klasse 19 (Abbildung 5.10) hauptsächlich in der Nacht zum 14.07 austritt, in der im Umfeld des Probeneinlasses Feuerwerk statt gefunden hat, während die anderen Klassen auch Maxima in den Folgenächten aufweisen und vermutlich von gealtertem Feuerwerk-Aerosol aus den Nachbarorten stammen.

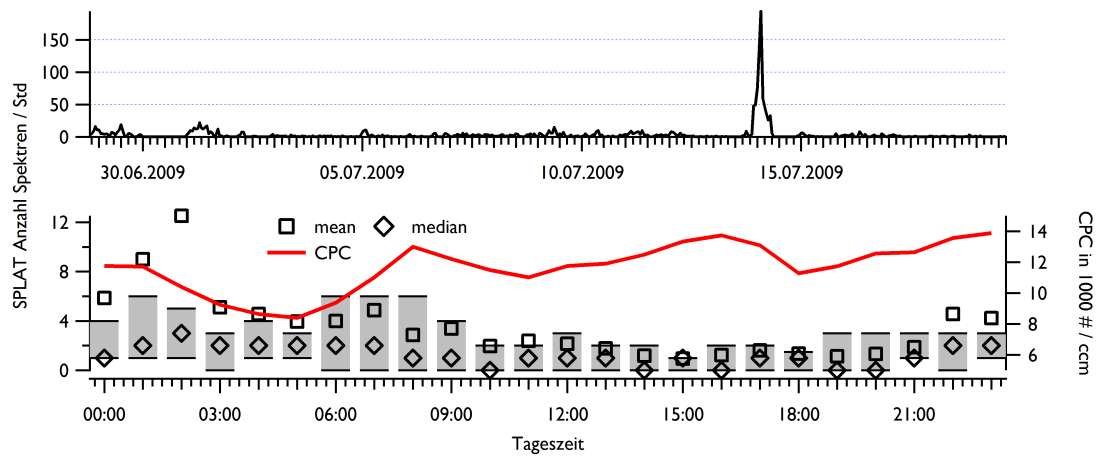
Im mittleren Massenspektrum der Kationen des Feuerwerk-Aerosols (Klasse 19) zeigen sich eine Vielzahl von Metallen, die auch in Feuerwerkskörpern zum Einsatz kommen (Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Cu, Sr, Ba, Pb).

Die Spektren der Anionen zeigen dabei die typischerweise in Metallsalzen eingesetzten Anionen wie Sulfat, Nitrat und Chlorid.

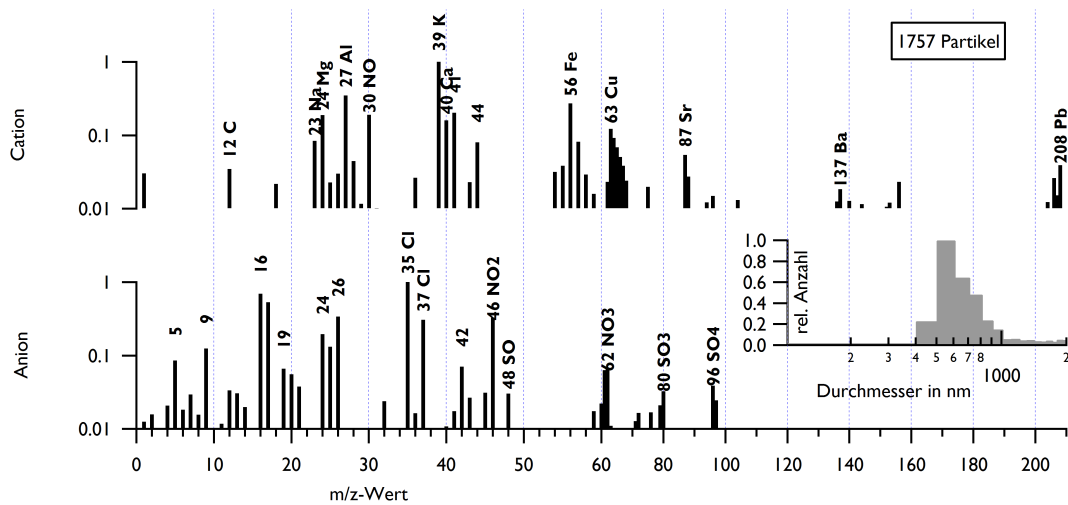
Exemplarisch wurde anhand dieser beiden Beispiele die Auswertung von Einzelpartikelspektren mit Hinblick auf spezielle Ereignisse gezeigt. Mit CRISP lassen sich solche Ergebnisse in relativ kurzer Zeit erzielen. Eine tiefgehendere Analyse kann dann die



**Abbildung 5.9:** Mögliche Quellregionen für die Partikel des 01.07. Farblich kodiert ist das zeitliche Integral des Produktes von Anzahl an gemessenen Partikeln mit den Emissionssensitivitäten aus FLEXPART. Die grauen Kreise symbolisieren Orte.



**Abbildung 5.10:** Zeitreihe des Feuerwerk-Aerosols (Klasse 19). Dem Nationalfeiertag in Frankreich entsprechend tritt das Feuerwerk in der Nacht zum 14.07 auf.



**Abbildung 5.11:** Mittlere Massenspektren und Partikelflugzeiten für eine mit Fuzzy-C-means gefundene Partikelklasse 19. Die Klasse ist mit dem Feuerwerk zum Nationalfeiertag am 14.07 assoziiert. Das Kationen Spektrum weist überwiegend Metalle (Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Cu, Sr, Ba, Pb) auf, die als Farb- oder Hilfsstoffe in Feuerwerkskörpern eingesetzt werden. Das Anionen Spektrum zeigt mit Sulfat, Nitrat und Chlorid die typischerweise in Metallsalzen eingesetzten Anionen.

anderen Messgeräte mit einbeziehen.

### 5.3.2 Wintermesskampagne Paris 2010

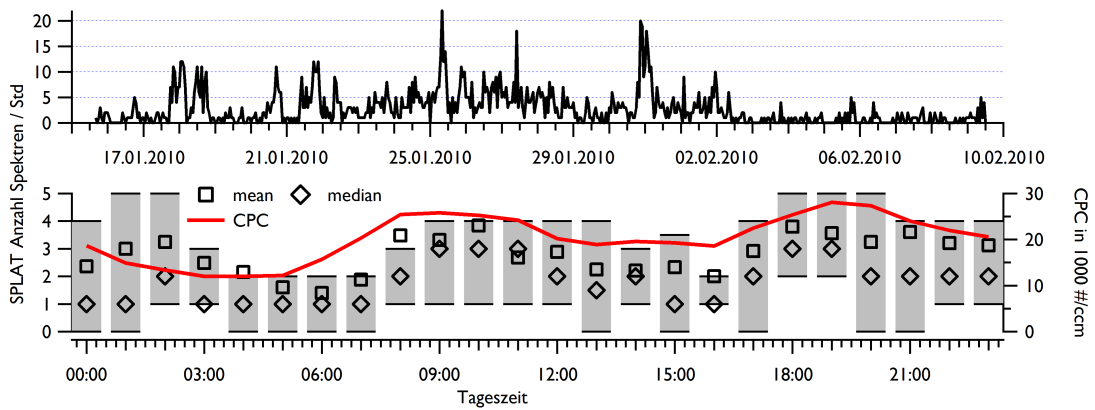
Zur Messkampagne im Winter 2010 (15.01.10-15.02.10) war bereits der Umbau des SPLAT in die Stufe SPLAT3 erfolgt. Während der Messkampagne wurden über 531.000 Partikel detektiert und von über 163.000 Partikeln ein Massenspektrum aufgenommen. An diesen Zahlen kann man die Notwendigkeit automatisierter Einteilungen der Partikel deutlich erkennen.

Für einen ersten Überblick werden mithilfe des ExploreData Panels, Partikel ausgewählt deren Gesamtsignal im Stickspektrum mehr als 1V beträgt, die Einheit rührt wiederum daher, dass im Stickspektrum Kanäle des Flugzeitspektrums aufsummiert werden, die in Volt gemessen werden. Das sind etwa 20 % aller Partikel. Durch die Einschränkung der Partikelzahl auf deutliche Spektren wird die Berechnungsdauer für den folgenden Schritt in Grenzen gehalten. Die ausgewählten Partikel werden automatisch klassifiziert. Es wird der k-means Algorithmus angewandt und systematisch die Anzahl an Klassen variiert. Bei jeder Klassenzahl werden 10 Wiederholungen mit unterschiedlichen Startwerten durchgeführt. Mit Hilfe der Einteilungskriterien (Abschnitt 4.6.2.7) wird die optimale Anzahl an Klassen zur Beschreibung des Datensatzes auf 15 bestimmt und eine Einteilung die besonders gute Werte liefert zur weiteren Analyse übernommen.

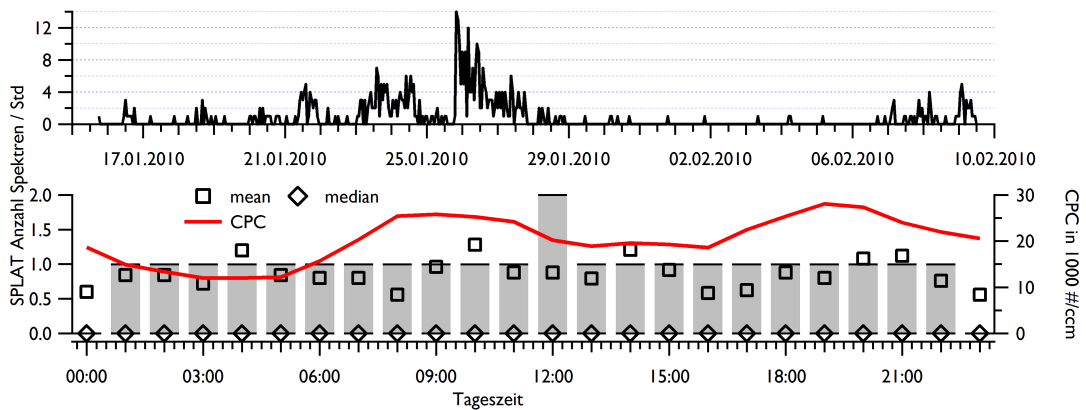
Im Folgenden werden die Klassen 3 und 4, als Beispiele für Klassen mit und ohne Tagesgang genauer besprochen. Abbildung 5.12 zeigt die beiden entsprechenden Zeitreihen und Tagesgänge in der Übersicht. Klasse 3 zeigt eine deutliche Struktur in der Zeitreihe, die auch im Tagesgang erkennbar ist. Die Zeitreihe der Klasse 4 weist Perioden mit einer erhöhten Anzahl auf, aber der entsprechende mittlere Tagesgang zeigt keine Struktur.

Es liegt die Vermutung nahe, dass der Weg der Partikel von ihrer Quellregion bis zur Probenahme für die Partikel der Klasse 3 (mittlere Durchmesser etwa 400 nm) relativ kurz und für die Partikel in Klasse 4 (mittlerer Durchmesser etwa 800 nm) eher weit war. Über die Massenspektren (Abbildung 5.13) der Klassen lässt sich die Herkunft der Partikel weiter eingrenzen. Die Partikel der Klasse 3 zeigen hauptsächlich Kohlenstoffcluster und Sulfat, sie entsprechen somit Rußpartikeln, die in der Regel mit dem Straßenverkehr verbunden sind. Partikel die mit dem Verkehrsaufkommen assoziiert sind zeigen typischerweise einen deutlichen Tagesgang mit den Hauptverkehrszeiten (Maxima vormittags und abends). Das SPLAT ist aber nicht in der Lage die frisch emittierten Partikel, die kleiner als 100 nm sind, zu detektieren. Es detektiert die Rußpartikel erst, nachdem sie durch Agglomeration und Kondensation an Größe gewonnen haben, wodurch sich die mögliche Quellregion auf den Großraum Paris vergrößert. Daher ist der Tagesgang im SPLAT vermutlich nicht so stark ausgeprägt wie erwartet und zudem je nach Windrichtung und Windgeschwindigkeit verschoben. Zum Vergleich wurde zu den Tagesgängen der Verlauf der Partikelanzahlkonzentration, gemessen mit einem CPC (*Condensation Particle Counter*) in LoLa, eingezeichnet. So ist deutlich die Verzögerung der SPLAT-Messung gegenüber dem CPC, insbesondere im Vormittagsverkehr, sichtbar.

Die Partikel der Klasse 4 zeigen hauptsächlich Metalle (Na, Al, K, V, Fe), Nitrat und etwas Kohlenwasserstoffe. Diese Zusammensetzung weist auf eine Quelle im Umfeld von

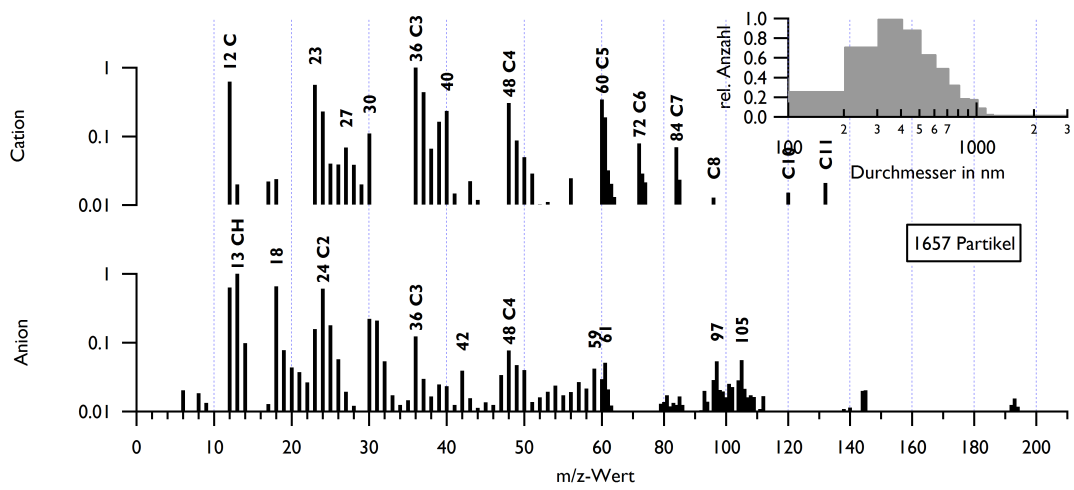


(a)

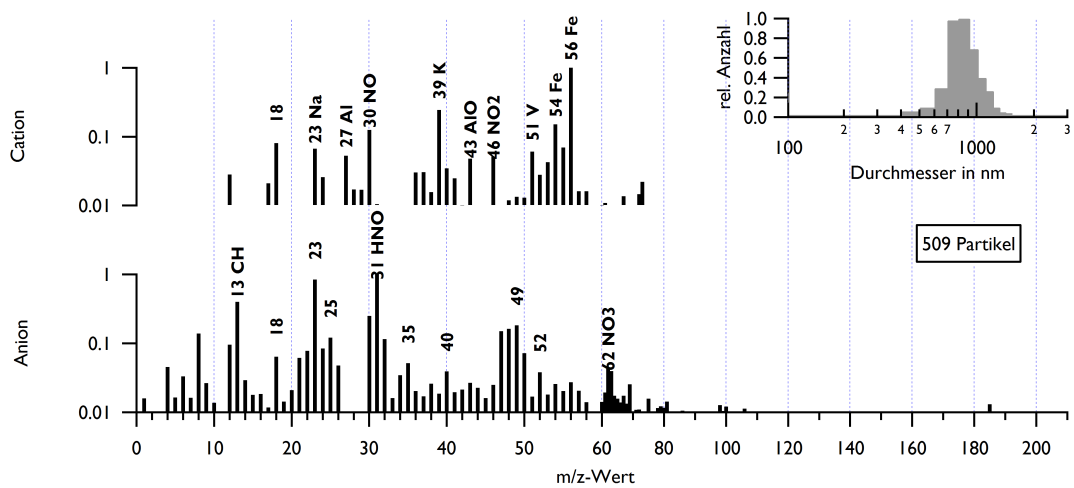


(b)

**Abbildung 5.12:** Zeitreihe und Tagesgang der Klassen 3 (a) und 4 (b), der Partikeleinteilung für die Wintermesskampagne. Klasse 3 zeigt eine deutliche Struktur in der Zeitreihe, die auch im Tagesgang als zwei ausgeprägte Maxima (8-12 Uhr, 17-20 Uhr) und einem schwächeren Maxima erkennbar ist. Klasse 4 zeigt dagegen keinen Tagesgang, aber in der Zeitreihe sind 3-4 Perioden mit erhöhter Anzahl zu erkennen.

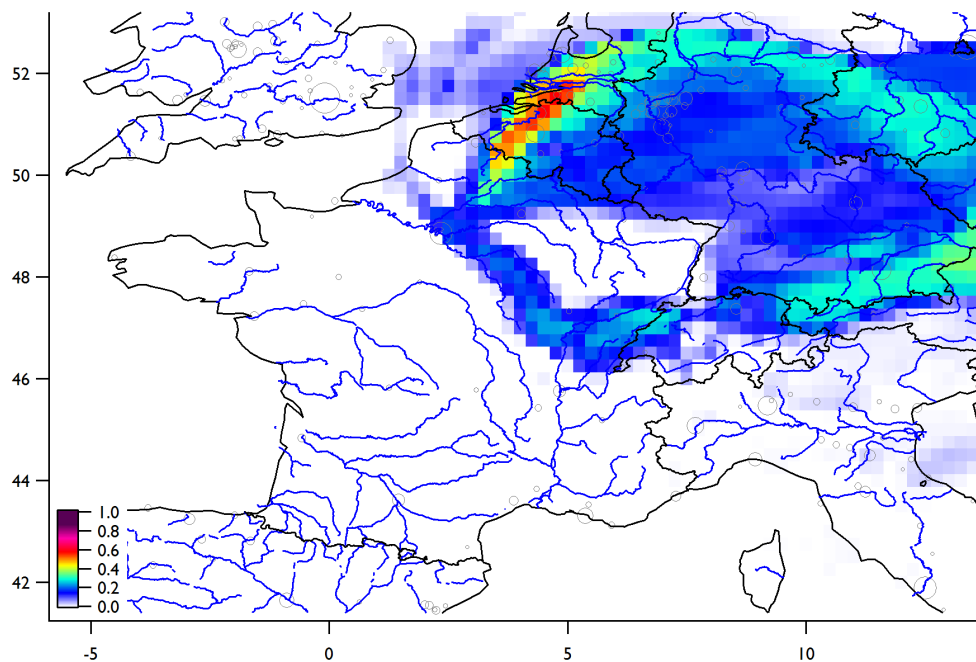


(a)



(b)

**Abbildung 5.13:** Massenspektren der Klassen 3 (a) und 4 (b), der Partikeleinteilung für die Wintermesskampagne. Klasse 3 enthält überwiegend Kohlenstoffcluster und ist vermutlich auf gealterte Rußpartikel zurückzuführen. Klasse 4 zeigt dagegen hauptsächlich Metalle (Na, Al, K, V, Fe), Nitrat und etwas Kohlenwasserstoffe. Es handelt sich vermutlich um Partikel, die von metallverarbeitender Industrie emittiert wurden.



**Abbildung 5.14:** Ergebnis der Korrelation der Metallindustrie-Klasse (Klasse 4) mit den FLEXPART Simulationen. Ein sehr guter Korrelationskoeffizient wird für den Grenzbereich zwischen der Niederlande und Belgien ermittelt.

metallverarbeitender Industrie hin. Durch den Vergleich der Zeitreihe mit den Ergebnissen der FLEXPART Simulationen kann die Quellregion weiter eingegrenzt werden. So zeigt Abbildung 5.14 deutlich, dass die Quellregion für die Metallindustrie-Klasse vermutlich im Bereich der Grenze der Niederlande zu Belgien liegt.

Anhand der ausgewählten Beispiele lässt sich gut die Stärke der Einzelpartikelanalyse mit hoher Zeitaufösung für die Identifizierung von möglichen Quellregionen von Partikelklassen zeigen.

Allerdings setzt das eine eindeutige Klassifizierung der Partikel voraus und insbesondere der Vergleich mit den FLEXPART Simulationen erfordert einen langen Beobachtungszeitraum und kontinuierlich emittierende Quellen, um aussagekräftige Ergebnisse zu liefern.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war einerseits die Weiterentwicklung des SPLAT (*Single Particle Laser Ablation Time of flight mass spectrometer*) zu einem einsatzfähigen, für Feldmessungen optimierten Messinstrument und andererseits die Entwicklung der Auswertungssoftware CRISP (*Concise Retrieval of Information from Single Particles*) zur umfassenden und effizienten Analyse einer hohen Anzahl an Einzelpartikeldaten. Diese Ziele konnten folgendermaßen umgesetzt werden:

- Im instrumentellen Teil der Arbeit wurde der Aerosoleinlass des SPLAT und die optische Detektion kleiner Partikel verbessert. Die Entwicklung des SPLAT verlief kontinuierlich, dennoch lassen sich zwei größere Stufen benennen, zum einen der Einbau der neuen aerodynamischen Linse (SPLAT3) und schließlich der Einbau der elliptischen Spiegel (SPLAT5).
- Durch den Einbau der neuen aerodynamischen Linse und der Verwendung der elliptischen Spiegel zur Sammlung des Partikelstreulichts konnte der detektierbare Partikelgrößenbereich des SPLAT in Richtung kleinerer und größerer Partikel erweitert werden. Im SPLAT5-Aufbau können Partikel im Größenbereich von etwa 100 nm bis 3  $\mu\text{m}$  Durchmesser, bei einem gleichzeitigen Anstieg der mittleren optischen Detektionseffizienz von etwa 25 % auf etwa 90 %, erfasst werden.
- Aufgrund der gesteigerten Effizienz und des erweiterten Größenbereichs steigt die Zahl der pro Zeiteinheit potentiell detektierbaren Partikel. Um dieses Potential auszunutzen, wurde die Steuerelektronik des SPLAT grundlegend überarbeitet und die Zeit zwischen der Detektion eines Partikels und der Weitergabe seiner Flugzeit an den Datenaufnahme-Rechner deutlich gesenkt. Lag die maximale Übertragungsrate vorher bei etwa 3-4 Partikelflugzeiten pro Sekunde, so können nun mehr als 50 Partikelflugzeiten pro Sekunde übertragen werden, sodass die maximale Ablationsrate nun durch den Ablationslaser, der maximal 10-15 mal pro Sekunde schießen kann, begrenzt wird.

Die Weiterentwicklungen des SPLAT erfolgten unter Einbeziehung physikalischer Gesetzmäßigkeiten und theoretischer Simulationen.

- So konnte mithilfe der Mie-Theorie durch umfangreiche Berechnungen der partikelgrößenabhängige Verlauf der Detektionseffizienz im SPLAT3-Aufbau erklärt und der Einfluss der Lichtquelle auf den SPLAT5-Aufbau abgeschätzt werden.
- Desweiteren konnte die Geometrie des optischen Aufbaus, durch ein eigens entwickeltes Programm zur Simulation optischer Strahlengänge, optimiert werden.

- Daneben wurde die Beschleunigung der Partikel durch die aerodynamische Linse theoretisch betrachtet und eine neue Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Partikelgeschwindigkeit und der Partikelgröße formuliert.
- Ebenso wurde die Auswirkung verschiedener Einflüsse auf die Flugzeit der Ionen im Massenspektrometer und der damit verbundenen Massenkalkulation untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Schwankungen der Massenkalkulation bei der Ablation einzelner Partikel im Wesentlichen auf eine initiale Geschwindigkeit der Ionen zurückzuführen ist.

Neben der Verbesserung der Analyse-Fertigkeiten des SPLAT lag ein weiterer Fokus dieser Arbeit auf der Vorbereitung des SPLAT für regelmäßige Einsätze in Feldmessungen.

- Eine große Rolle spielt hierfür der neue Aufbau des Aerosoleinlasssystems mit der kritischen Düse, die ohne großen Zeitverlust einfach zu demontieren und zu reinigen ist und mit der aerodynamischen Linse, die durch ihre Geometrie im Prinzip wartungsfrei betrieben werden kann.
- Weiterhin wurde die Justage des SPLAT durch den Einbau von Schrittmotoren zum automatischen und systematischen Abfahren von Positionen der aerodynamischen Linse (Autoscan) erleichtert. Die optimale Messposition kann so zügig gefunden werden.
- Aufbauend auf der Autoscanfunktion konnte über theoretische Betrachtungen eine Methode entwickelt werden, mit der sich der Partikelstrahl und die optische Detektion des SPLAT charakterisieren lassen.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit bildet die Konzipierung und Implementierung einer effizienten Software zur Auswertung von Einzelpartikeldaten. Die Anforderungen an die Software bestanden vor allem in der Umwandlung der rohen Flugzeitspektren in Massenspektren (Kalibration und Integration der  $m/z$ -Werte) und in der automatischen und manuellen Einteilung der Massenspektren. Des Weiteren sollte die Auswertung der Partikelspektren externe Daten, wie Zeitreihen anderer Messgeräte oder Ergebnisse meteorologischer Simulationen, miteinbeziehen. Zudem sollte die Software durch den Einsatz grafischer Oberflächen benutzerfreundlich gestaltet sein.

Nach einer Begutachtung der bestehenden frei zugänglichen Software-Pakete zur Auswertung von Einzelpartikeldaten und einer Abschätzung über den nötigen Aufwand, sie für die beschriebenen Zwecke anzupassen, wurde eine eigene Software entwickelt.

- Mit CRISP wurde eine umfangreiche Auswertepattform erstellt, die eine Benutzeroberfläche zur effizienten Analyse von Einzelpartikeldaten zur Verfügung stellt. Aufbauend auf einer flexiblen Infrastruktur, die z.B. die Erstellung von Fenstern mit konfigurierbarem Layout erlaubt oder interaktive Parameterfenster erzeugt, wurden neue Konzepte umgesetzt, die so in der Einzelpartikelanalytik bisher noch nicht eingesetzt wurden.

- Durch die Behandlung der rohen Flugzeitspektren mit einer Wavelet-Transformation wird in einem Schritt der Untergrund, das Rauschen und ein starkes Tailing bei intensiven Signalen entfernt, ohne die Lage der Signale zu verändern.
- Die Entwicklung einer speichereffizienten Methode zur Bestimmung des minimal aufspannenden Baums erlaubt es, selbst große Datensätze hierarchisch einzuteilen, ohne die Abstände aller Partikel zueinander im Speicher vorhalten zu müssen.
- Als Alternative zum typischerweise verwendeten euklidischen Abstand wurde der Korrelationskoeffizient als Abstandsfunktion zweier Massenspektren implementiert, der eher dem chemischen Verständnis entspricht, da bei der manuellen Beurteilung der Ähnlichkeit zweier Massenspektren weniger die absoluten Werte sondern die relativen Höhen der Werte zueinander betrachtet werden.
- Komplet neu ist nach Kenntnisstand des Autors auch die Verkleinerung der Problemgröße (Anzahl Partikel mal Anzahl Dimensionen pro Partikel) vor dem automatischen Einteilen von Massenspektren. Bei vergleichbarer Einteilungsqualität wird so die Berechnungsdauer um den Faktor 3-10 verkürzt, wenn nicht anhand der  $m/z$  Werte sondern auf Basis der Abstände der Spektren zu verschiedenen Referenzspektren eingeteilt wird.
- Zur Unterstützung bei der Auswertung von Feldmessungen wurde eine Methode entwickelt, um die Ergebnisse von meteorologischen Simulationen nicht nur qualitativ zu berücksichtigen, sondern auch für eigene Berechnungen zu verwenden und so mögliche Quellregionen von Aerosolpartikeln bestimmten Typs zu ermitteln.

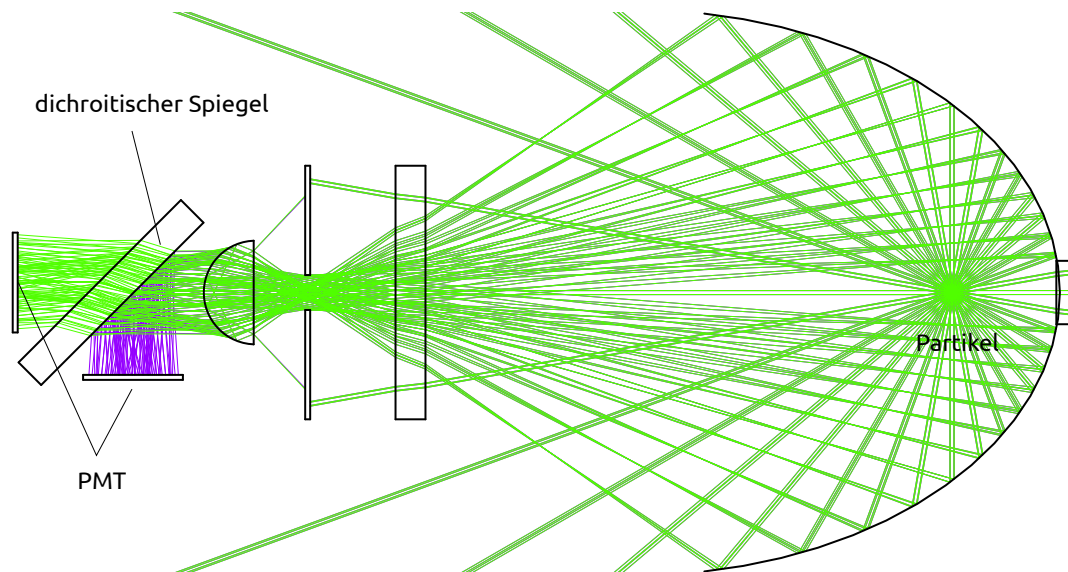
Abgerundet wird CRISP durch Detaillösungen, die ein effizientes Arbeiten ermöglichen sollen, wie beispielsweise das durchgängige Arbeiten mit chemischen Summenformeln zur Angabe von  $m/z$  Werten oder dem automatischen und systematischen Durchführen von Klassifizierungen zusammen mit der Bestimmung der Einteilungsgüte und einer übersichtlichen Darstellung der Ergebnisse. Dazu kommen Funktionen die öfter wiederkehrende Aufgaben automatisieren, wie das Erstellen von Karten, das Laden von Daten aus dem Internet, oder die Berechnung von Streulichtintensitäten nach Mie.

So ist der Benutzer in der Lage sich vor allem auf die Beurteilung der Ergebnisse konzentrieren zu können, ohne zuviel Zeit für das Zusammenführen der unterschiedlichen Datenquellen aufzuwenden.

Die Fähigkeiten des Programmpaketes wurden anschließend an der exemplarischen Auswertung des Megapoli Datensatzes demonstriert. So konnte eine optimale Anzahl an verschiedenen Partikeltypen identifiziert und eine Aussage über deren mögliche Quellgebiete getroffen werden.

Auch nach der intensiven Weiterentwicklung des SPLAT bleiben noch einige Felder übrig, die sich in Zukunft optimieren lassen. Sowohl im Bereich der instrumentellen Entwicklung als auch im Bereich der Datenauswertung. Die folgende Auflistung zeigt die aus Sicht des Autors noch offenen Punkte mit Verbesserungspotenzial.

**Einlass:** Um die Positionierung der Linse weiter zu vereinfachen wäre es nötig den Ausgang der Linse auf der Mittelachse des Rezipienten zu zentrieren. Wichtig wäre



**Abbildung 6.1:** Strahlengang zur simultanen Messung von Streulicht (blau) und Floreszenzlicht (grün), berechnet mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Programm zur Simulation optischer Aufbauten. Im Brennpunkt des elliptischen Spiegels wird sowohl Licht gestreut als auch Fluoreszenzlicht emittiert. Das Floreszenzlicht lässt sich mit einem dichroitischen Spiegel vom direkten Streulicht abtrennen und separat detektieren.

noch die Linse in Abhängigkeit von der Flussrate, also bei unterschiedlichem Durchmesser der kritischen Düse, zu charakterisieren.

**mechanischer Aufbau:** Der vorläufige Rahmen für den SPLAT5-Aufbau lässt sich noch stark verbessern, in dem insbesondere darauf zu achten ist, dass Bauteile, die während der Justage des Geräts bedient werden müssen, zugänglich sind.

**Detektion:** Die Verwendung der elliptischen Spiegel erfordert ein hohes Maß an mechanischer Präzision und eine genaue Ausrichtung auf die Mittelachse des Rezipienten. Mit einer Konstruktion, die eine Verschiebung eines Spiegels senkrecht zur Partikelflugrichtung ermöglicht, ließe sich die Position der optischen Bauteile optimal zur Flugrichtung der Partikel einstellen. Durch ein Verlagern des Raumfilters in den Vakuumbereich und das Schwärzen der Bauteile, die sich in der Nähe des Laserstrahlengangs befinden, könnte die Menge an unerwünschtem Streulicht weiter reduziert und so kleiner Partikel effizienter detektiert werden. Aufgrund der elliptischen Spiegel sollte es möglich sein die Größe der Partikel auch anhand der an ihnen gestreuten Menge Licht zu bestimmen.

**Steuerelektronik:** Eine Trennung der maximal möglichen Frequenz der aerodynamischen Partikelgrößenbestimmung und der Ablationsfrequenz, würde eine bessere Statistik bei der Charakterisierung der beprobten Luftmassen erlauben.

**Fluoreszenz:** Bei einer Laser Wellenlänge von 405 nm können in biologischen Partikeln bereits Fluoreszenzen angeregt werden. Das Fluoreszenz-Licht könnten durch den Einsatz eines dichrotischen Spiegels und eines weiteren PMTs (Abbildung 6.1) detektiert werden, wodurch eine zusätzliche Charakterisierung der einzelnen Partikeln erfolgen würde.

**Ablation:** Um den Ablationsprozess reproduzierbarer und quantitativer zu machen, wäre es nötig die Verdampfung des Partikels von der Ionisation zu trennen. Hilfreich könnte z.B. eine langsame Verdampfung durch einen zum Partikelstrahl kollinear Angeordneten cw-IR-Laser sein, der der optischen Detektion langsam aufheizt und verdampft.

Die starken Schwankungen ließen sich vermutlich durch den Einsatz einer verzögerten Extraktion minimieren.

**Software:** Durch die im SPLAT5-Aufbau stark gestiegene Anzahl an detektierten Partikeln, steigen auch die Anforderungen an die Auswertemethoden und den Auswerterechner. Hier wäre es sinnvoll die Matrix der Stickspektren separat zu verwalten, damit sie nicht ständig im Arbeitsspeicher vorgehalten werden muss. Sie könnte z.B. in Form einer Datenbank, eines HDF Files, oder als Datei mit einem eigenen binären Format realisiert werden. Idealerweise würde die Speicherung der Daten als Datenbank auf einem zentralen Server erfolgen. Die Datenbank ließe sich auch auf die Daten der anderen, im Arbeitskreis verfügbaren, Messgeräte ausweiten und würde die Verfügbarkeit und Sicherheit der Daten erhöhen.

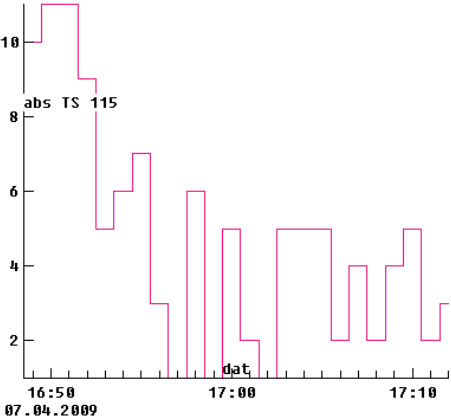
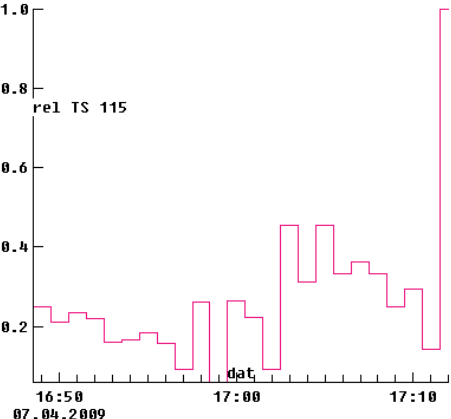
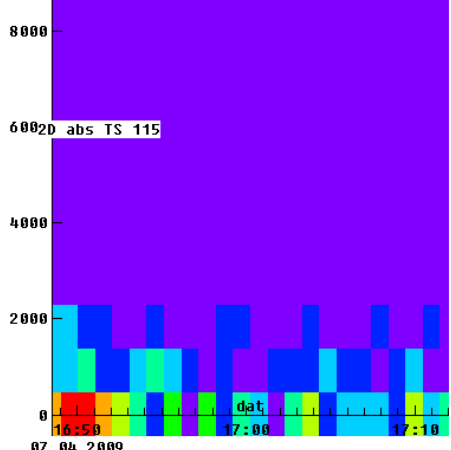
**CRISP:** Wünschenswert wäre eine systematische Untersuchung der Ergebnisse von CRISP anhand von Beispieldaten, um eventuell eine Standard Prozedur für die Auswertung von Einzelpartikeldaten zu entwickeln und Erfahrungswerte über die Validität der mit CRISP erzeugten Ergebnisse zu erhalten.

## 7 Anhang - Tabellen zu CRISP

**Tabelle 7.1:** Übersicht über die verwendeten Parameter zur automatischen Massenkalkulation mit CRISP.

Name	Auswirkung
startA	Startwert für den Kalibrationsparameter $a$ nach Gleichung 2.29.
IntA	Intervall um den Startwert $a$ in dem nach der besten Massenkalkulation gesucht wird.
stepA	Definiert zusammen mit stepB den kleinsten Schritt der bei der Suche nach dem Maximum gemacht wird.
stepB	Definiert zusammen mit stepA den kleinsten Schritt der bei der Suche nach dem Maximum gemacht wird.
MaxStep	Je weiter wir vom Maximum entfernt sind desto eher hören wir mit der Rekursion auf. MaxStep gibt dabei den frühesten Zeitpunkt zum Abbruch an. Der Zahlenwert gibt das Vielfache von StepA und StepB an, bei dem abgebrochen werden kann.
MinSum	Startwert für das Maximum. Durch große Werte lässt sich verhindern dass in Spektren ohne Signal zu viel Zeit verbraucht wird.
anz	Anzahl an $\frac{m}{z}$ -Werten die berechnet werden sollen
width	Breite des Wavlets mit dem das Rohspektrum gefaltet wird.
BG offset	Möchte man keine Wavlettransformation, wird der Wert der Kanäle vor dem Signal abgezogen.
thresh	Vor der Berechnung werden alle Werte die kleiner als MinSum sind auf null gesetzt. Das hat aber keine Auswirkung auf die Stickspektren.
Mass	Hier lassen sich in einer Liste eigene Moleküle und deren Gewichtung für die Massenkalkulation festlegen.

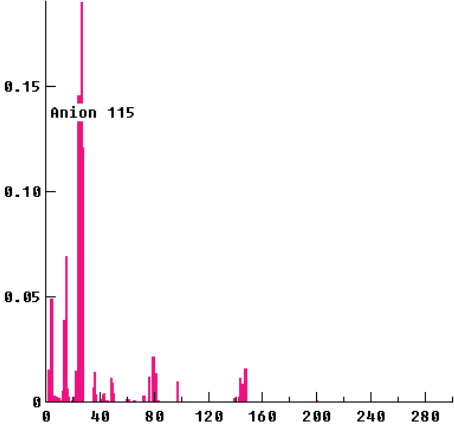
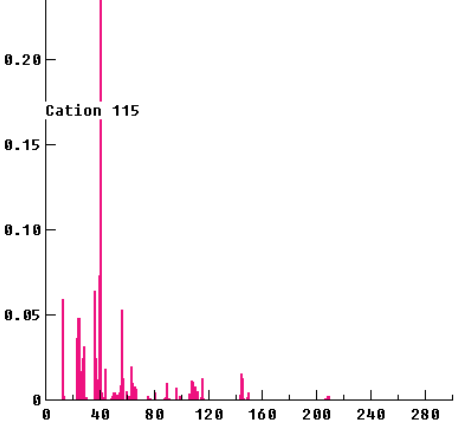
**Tabelle 7.2:** Verfügbare Darstellungsarten in der ExploreData Benutzeroberfläche

Name	Beschreibung	Beispiel
abs TS matching Part	Es wird die Anzahl der ausgewählten Partikel gegen die Zeit aufgetragen. Die zeitliche Schrittweite wird mit der Option "TimeStep" in Sekunden angegeben.	
rel TS matching Part	Es wird die Anteil der ausgewählten Partikel an allen Partikeln gegen die Zeit aufgetragen. Die zeitliche Schrittweite wird mit der Option "TimeStep" in Sekunden angegeben.	
TS of abs Hist	Es wird für jedes angegebene Kriterium ein zeitlich aufgelöstes Histogramm erstellt. Die Werte des Kriteriums werden in gleichgroße Abschnitte eingeteilt, die Anzahl der Abschnitte wird durch die Option "Bins" festgelegt. Die zeitliche Auflösung wird durch die Option "TimeStep" bestimmt. Die absolute Anzahl der zutreffenden Partikel ist farbcodiert.	

**Tabelle 7.2:** Verfügbare Darstellungsarten in der ExploreData Benutzeroberfläche

Name	Beschreibung	Beispiel
TS of rel Hist	<p>Es wird für jedes angegebene Kriterium ein zeitlich aufgelöstes Histogramm erstellt. Die Werte des Kriteriums werden in gleichgroße Abschnitte eingeteilt, die Anzahl der Abschnitte wird durch die Option "Bins" festgelegt. Die zeitliche Auflösung wird durch die Option "TimeStep" bestimmt. Der relative Anteil der zutreffenden Partikel an allen Partikeln ist farbcodiert.</p>	
Histo of Values	<p>Es wird für jedes angegebene Kriterium ein Histogramm erstellt. Die Werte des Kriteriums werden in gleichgroße Abschnitte eingeteilt, die Anzahl der Abschnitte wird durch die Option "Bins" festgelegt. Die Häufigkeit ist auf der X-Achse aufgetragen. In schwarz wird das Histogramm für alle Partikel angezeigt.</p>	

**Tabelle 7.2:** Verfügbare Darstellungsarten in der ExploreData Benutzeroberfläche

Name	Beschreibung	Beispiel
Anion (Mean Massspek)	Über die Anionen-Massenspektren der ausgewählten Partikel gemitteltes Spektrum.	 <p>A mass spectrum plot for an anion. The x-axis represents the mass-to-charge ratio (m/z) from 0 to 280, with major ticks every 40 units. The y-axis represents relative intensity from 0 to 0.15, with major ticks every 0.05 units. The base peak is at m/z 115, with a relative intensity of approximately 0.15. Other significant peaks are observed at m/z 15, 29, 43, 57, 71, 85, 99, 113, 127, 141, 155, 169, 183, 197, 211, 225, 239, 253, 267, and 281.</p>
Cation (Mean Massspek)	Über die Kationen-Massenspektren der ausgewählten Partikel gemitteltes Spektrum.	 <p>A mass spectrum plot for a cation. The x-axis represents the mass-to-charge ratio (m/z) from 0 to 280, with major ticks every 40 units. The y-axis represents relative intensity from 0 to 0.20, with major ticks every 0.05 units. The base peak is at m/z 115, with a relative intensity of approximately 0.20. Other significant peaks are observed at m/z 15, 29, 43, 57, 71, 85, 99, 113, 127, 141, 155, 169, 183, 197, 211, 225, 239, 253, 267, and 281.</p>

**Tabelle 7.2:** Verfügbare Darstellungsarten in der ExploreData Benutzeroberfläche

Name	Beschreibung	Beispiel
Critvals vs Anion MZ	<p>Die Kriteriumswerte werden in gleichgroße Abschnitte eingeteilt und für jeden Abschnitt wird das mittlere Anionen Massenspektrum der zutreffenden in den Abschnitt fallenden Partikel angezeigt. Die Signalintensität im Massenspektrum ist farbcodiert</p>	
Critvals vs Cation MZ	<p>Die Kriteriumswerte werden in gleichgroße Abschnitte eingeteilt und für jeden Abschnitt wird das mittlere Cationen Massenspektrum der zutreffenden in den Abschnitt fallenden Partikel angezeigt. Die Signalintensität im Massenspektrum ist farbcodiert. Auf der X-Achse sind die Kriteriumswerte aufgetragen und auf der Y-Achse die m/z Werte</p>	

**Tabelle 7.3:** Übersicht über die in CRISP zur Massenkalkulation verwendeten Fragmentionen

Anion	Masse	Gewichtung	Cation	Masse	Gewichtung	Cation	Masse	Gewichtung
C	12	1	Li	7,016	1	VO	66,9389	1
CH	13,0078	1	C	12	1	C5H9	69,0704	1
CH2	14,0156	1	CH	13,01	1	N4H13	69,114	1
CH3	15,0235	1	CH3	15,02	1	C5H11	71,0861	1
O	15,9949	1	O	15,99	1	FeO	71,9299	1
OH	17,0027	1	OH	17,00	1	Na2CN	71,9826	1
H2O	18,0106	1	NH3	17,03	1	C6	72	1
F	18,9984	1	NH4	18,03	1	FeOH	72,9377	1
C2	24	1	SiO+2	21,99	1	CaO2H	72,9602	1
C2H	25,0078	1	Na	22,99	1	C4H9O	73,0653	1
C2H2	26,0156	1	Mg	23,98	1	CaCl	74,9314	1
HCN	27,0109	1	C2	24	1	K2	77,9274	1
NO	29,998	1	Al	26,98	1	NaKO	77,9484	1
HNO	31,0058	1	C2H3	27,02	1	Na2O2	77,9694	1
O2	31,9898	1	Si	27,98	1	NaKOH	78,9562	1
Cl	34,9689	1	NO	30,00	1	CaMgO	79,9426	1
C3	36	1	CNH4	30,03	1	Na2Cl	80,9484	1
37Cl	36,9659	1	CH3O	31,02	1	CaAlO	82,939	1
NaO	38,9847	1	N2H7	35,06	1	C6H11	83,0861	1
C2HO	41,0027	1	C3	36	1	VO2H	83,9416	1
CNO	41,998	1	C3H	37,01	1	C7	84	1
HCNO	43,0058	1	K	38,96	1	C5H10N	84,0813	1
CO2	43,9898	1	NaO	38,98	1	C6H13	85,1017	1
HCO2	44,9977	1	Ca	39,96	1	C5H11O	87,081	1
NO2	45,9929	1	NaOH	39,99	1	CaSO	87,9296	1
CH2O2	46,0055	1	41K	40,96	1	Na2C3H7	89,0343	1
PO	46,9687	1	C3H5	41,04	1	FeO2H2	89,9404	1
C4	48	1	C2NH4	42,03	1	Na2NO2	91,9724	1
HSO	48,9748	1	AlO	42,98	1	K2O	93,9223	1
C4H2	50,0157	1	SiO	43,97	1	Na2SO	93,9465	1
C4H7	55,0548	1	N2O	44,00	1	Na2O3	93,9643	1
C3H5O	57,034	1	C2H6N	44,05	1	Ca2O	95,9201	1
AlO2	58,9714	1	C2H5O	45,03	1	C8	96	1
C5	60	1	Na2	45,98	1	C8H	97,0078	1
C5H	61,0078	1	NO2	45,99	1	C7H13	97,1017	1
NO3	61,9878	1	Ti	47,95	2	ZnCl	98,898	1
PO2	62,9636	1	C4	48	1	C7H15	99,1174	1
C5H9	69,0704	1	C4H	49,01	1	C6H13O	101,097	1
HCl2	70,9455	1	V	50,94	1	CaSO2	103,924	1
C4H7O	71,0497	1	C4H3	51,02	1	C9	108	1
C6	72	1	Cr	51,94	1	C8H15	111,117	1
AlO3	74,9663	1	54Fe	53,94	1	C7H14N	112,113	1
SiO3	75,9617	1	Mn	54,94	1	C8H18	114,141	1
PO3	78,9585	1	C4H7	55,05	1	CaPO3	118,921	1
SO3	79,9568	1	Fe	55,93	1	C10	120	1
SO3	79,9568	1	CaO	55,96	1	C11	132	1
HSO3	80,9646	1	CaOH	56,97	1	C12	144	1
C6H11	83,0861	1	C4H9	57,07	1	C13	156	1
C7	84	1	Ni	57,94	1	C14	168	1
NaNO3	84,9776	1	C3NH8	58,07	1	K2HSO4	174,887	2
C5H12N	86,097	1	Co	58,93	1	C15	180	1
NaCl2	92,9275	1	C3H7O	59,05	1	C16	192	1
SO4	95,9517	1	C5	60	1	204Pb	203,973	2
HSO4	96,9596	1	C5H	61,01	1	C17	204	1
C6H4	76,0313	1	NaK	61,95	1	206Pb	205,974	2
			Na2O	61,97	1	207Pb	206,976	1
			Cu	62,93	1	Pb	207,977	2
			Na2OH	62,98	1	K3SO4	212,843	3
			Zn	63,93	1	C18	216	1
			TiO	63,94	1	C19	228	1
			65Cu	64,93	1			

# Literaturverzeichnis

- [1] Jonathan Allen, *YAADA software toolkit to analyze single-particle mass spectral data*, <http://www.yaada.org/>, 2008. 82
- [2] P. Andujar, S. Lanone, P. Brochard, and J. Boczkowski, *Effets respiratoires des nanoparticules manufacturées*, *Revue des Maladies Respiratoires* **26** (2009), no. 6, 625–637. 10
- [3] C. L Bailey, R. W Barber, D. R Emerson, D. A Lockerby, and J. M Reese, *A critical review of the drag force on a sphere in the transition flow regime*, Rarefied Gas Dynamics (Monopoli (Bari), Italy), International Symposium, July 2005. 43
- [4] James C. Bezdek, Robert Ehrlich, and William Full, *FCM: The fuzzy c-means clustering algorithm*, *Computers & Geosciences* **10** (1984), no. 2-3, 191–203. 105, 112
- [5] Xinhui Bi, Guohua Zhang, Lei Li, Xinming Wang, Mei Li, Guoying Sheng, Jiamo Fu, and Zhen Zhou, *Mixing state of biomass burning particles by single particle aerosol mass spectrometer in the urban area of PRD, china*, *Atmospheric Environment* **45** (2011), no. 20, 3447–3453. 10
- [6] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley-VCH, 1998. 32
- [7] M. Brands, M. Kamphus, T. Bottger, J. Schneider, F. Drewnick, A. Roth, J. Curtius, C. Voigt, A. Borbon, M. Beekmann, A. Bourdon, T. Perrin, and S. Borrmann, *Characterization of a newly developed aircraft-based laser ablation aerosol mass spectrometer (ALABAMA) and first field deployment in urban pollution plumes over paris during MEGAPOLI 2009*, *Aerosol Science and Technology* **45** (2011), no. 1, 46–64. 23
- [8] M.r. Canagaratna, J.t. Jayne, J.l. Jimenez, J.d. Allan, M.r. Alfarra, Q. Zhang, T.b. Onasch, F. Drewnick, H. Coe, A. Middlebrook, A. Delia, L.r. Williams, A.m. Trimborn, M.j. Northway, P.f. DeCarlo, C.e. Kolb, P. Davidovits, and D.r. Worsnop, *Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer*, *Mass Spectrometry Reviews* **26** (2007), no. 2, 185–222. 128
- [9] Wikipedia contributors, *Merge sort*, June 2012, Page Version ID: 498796917. 111
- [10] J. Cozic, S. Mertes, B. Verheggen, D. J. Cziczo, S. J. Gallavardin, S. Walter, U. Baltensperger, and E. Weingartner, *Black carbon enrichment in atmospheric ice particle*

- residuals observed in lower tropospheric mixed phase clouds*, Journal of Geophysical Research **113** (2008), no. D15. 10
- [11] D.L. Davies and D.W. Bouldin, *A cluster separation measure*, Pattern Analysis and Machine Intelligence, IEEE Transactions on (1979), no. 2, 224–227. 113
- [12] M.J.L. de Hoon, S. Imoto, J. Nolan, and S. Miyano, *Open source clustering software*, Bioinformatics **20** (2004), no. 9, 1453–1454. 109
- [13] T. Donnelly, J. G. Lunney, S. Amoruso, R. Bruzzese, X. Wang, and X. Ni, *Dynamics of the plumes produced by ultrafast laser ablation of metals*, Journal of Applied Physics **108** (2010), no. 4, 043309. 45
- [14] R.R. Draxler and G.D. Rolph, *HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model access via NOAA ARL READY website*, 2011. 83, 120
- [15] J. C. Dunn, *Well-separated clusters and optimal fuzzy partitions*, Journal of Cybernetics **4** (1974), no. 1, 95–104. 113
- [16] Paul S. Epstein, *On the resistance experienced by spheres in their motion through gases*, Physical Review **23** (1924), no. 6, 710–733. 19, 43
- [17] N. Erdmann, A. Dell’Acqua, P. Cavalli, C. Grüning, N. Omenetto, J. P. Putaud, F. Raes, and R. Van Dingenen, *Instrument characterization and first application of the single particle analysis and sizing system (SPASS) for atmospheric aerosols*, Aerosol science and technology **39** (2005), no. 5, 377–393. 28
- [18] Matthias Ettner-Mahl, *Entwicklung und Charakterisierung eines Laserablations-massenspektrometers zur Echtzeit-Analyse von atmosphärischen Aerosolpartikeln*, Ph.D. thesis, Mainz, 2006. 22, 23, 66
- [19] F. Freutel, J. Schneider, F. Drewnick, S.-L. von der Weiden-Reinmüller, M. Crippa, A. S. H. Prévôt, U. Baltensperger, L. Poulain, A. Wiedensohler, J. Sciare, R. Sarda-Estève, J. F. Burkhardt, S. Eckhardt, A. Stohl, V. Gros, A. Colomb, V. Michoud, J. F. Doussin, A. Borbon, M. Haeffelin, Y. Morille, M. Beekmann, and S. Borrmann, *Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of paris during summer 2009: Meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution*, Atmos. Chem. Phys. Disc. **submitted** (2012). 125
- [20] Friederike Freutel, *Identifizierung charakteristischer massenspektrometrischer Marker für primäre biologische Aerosolpartikel*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 2009. 45
- [21] F. Gaie-Levrel, *Développement d’un instrument d’analyse physico-chimique en temps réel pour l’étude de la fraction organique de l’aérosol atmosphérique: SPLAM: single particle laser ablation mass spectrometry*, Ph.D. thesis, Université Diderot, Paris, 2009. 26, 27, 42

- [22] J. C. Gower and G. J. S. Ross, *Minimum spanning trees and single linkage cluster analysis*, Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics) **18** (1969), no. 1, 54–64. 105, 109
- [23] Guntram J.R. Haas and Kurt Kalcher, *Fast recording software with automatic mass calibration for the LAser-Microprobe-Mass-Analyzer LAMMA-500*, Computers & Chemistry **20** (1996), no. 3, 347–352. 93
- [24] J.A. Hartigan and M.A. Wong, *Algorithm AS 136: A k-means clustering algorithm*, Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics) **28** (1979), no. 1, 100–108. 104, 112
- [25] R. M. Healy, J. Sciare, L. Poulain, K. Kamili, M. Merkel, T. Müller, A. Wiedensohler, S. Eckhardt, A. Stohl, R. Sarda-Estève, E. McGillicuddy, I. P. O’Connor, J. R. Sodeau, and J. C. Wenger, *Sources and mixing state of size-resolved elemental carbon particles in a european megacity: Paris*, Atmos. Chem. Phys. **12** (2012), no. 4, 1681–1700. 10
- [26] Stefan Helders, *World gazetteer: World gazetteer home*, <http://www.world-gazetteer.com/>. 119
- [27] K. P. Hinz, R. Kaufmann, and B. Spengler, *Laser-induced mass analysis of single particles in the airborne state*, Analytical Chemistry **66** (1994), no. 13, 2071–2076. 28, 50
- [28] Tatiana E. Itina, Karine Gouriet, Leonid V. Zhigilei, Sylvie Noël, Jörg Hermann, and Marc Sentis, *Mechanisms of small clusters production by short and ultra-short laser ablation*, Applied Surface Science **253** (2007), no. 19, 7656–7661. 45
- [29] M. Kamphus, M. Ettner-Mahl, M. Brands, J. Curtius, F. Drewnick, and S. Borrmann, *Comparison of two aerodynamic lenses as an inlet for a single particle laser ablation mass spectrometer*, Aerosol Science and Technology **42** (2008), no. 11, 970–980. 13, 24, 25, 33
- [30] M. Kamphus, M. Ettner-Mahl, F. Drewnick, J. Curtius, S. Mertes, and S. Borrmann, *Chemical analysis of ambient aerosol particles and ice nuclei in mixed phase clouds by single particle laser ablation mass spectrometry*, Geophysical Research Abstracts, vol. 9, 2007, p. 06109. 10, 13
- [31] M. Kamphus, M. Ettner-Mahl, T. Klimach, F. Drewnick, L. Keller, D.J. Cziczo, S. Mertes, S. Borrmann, and J. Curtius, *Chemical composition of ambient aerosol, ice residues and cloud droplet residues in mixed-phase clouds: single particle analysis during the cloud and aerosol characterization experiment (CLACE 6)*, Atmos. Chem. Phys. **10** (2010), no. 16, 8077–8095. 10, 13
- [32] M. Kulmala, H. Vehkamäki, T. Petäjä, M. Dal Maso, A. Lauri, V.M. Kerminen, W. Birmili, and PH McMurry, *Formation and growth rates of ultrafine atmospheric*

- particles: a review of observations*, Journal of Aerosol Science **35** (2004), no. 2, 143–176. 12
- [33] Prashant Kumar, Alan Robins, Sotiris Vardoulakis, and Rex Britter, *A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls*, Atmospheric Environment **44** (2010), no. 39, 5035–5052. 10, 30
- [34] Kwang-Sung Lee, Sung-Woo Cho, and Donggeun Lee, *Development and experimental evaluation of aerodynamic lens as an aerosol inlet of single particle mass spectrometry*, Journal of Aerosol Science **39** (2008), no. 4, 287–304. 20
- [35] P. Liu, P.J. Ziemann, D.B. Kittelson, and P.H. McMurry, *Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: II. experimental evaluation of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions*, Aerosol Science and Technology **22** (1995), no. 3, 314–324. 24
- [36] Edmund R. Malinowski, *Factor analysis in chemistry*, 3. ed., John Wiley & Sons, March 2002. 107
- [37] P. J. McKeown, M. V. Johnston, and D. M. Murphy, *On-line single-particle analysis by laser desorption mass spectrometry*, Analytical Chemistry **63** (1991), no. 18, 2069–2073. 28
- [38] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, Annalen der Physik **330** (1908), no. 3, 377–445. 28
- [39] John C. Miller and Richard F. Haglund, *Laser ablation and desorption*, Academic Press, 1998. 45
- [40] Daniel M. Murphy, *The design of single particle laser mass spectrometers*, Mass Spectrometry Reviews **26** (2007), no. 2, 150–165. 50
- [41] L.E. Murr and K.M. Garza, *Natural and anthropogenic environmental nanoparticles: Their microstructural characterization and respiratory health implications*, Atmospheric Environment **43** (2009), no. 17, 2683–2692. 10
- [42] Musicant, *EDAM ENCHILADA: environmental chemistry through intelligent atmospheric data analysis*, <http://sourceforge.net/projects/edam-enchilada/>, 2008. 82, 93
- [43] G. Navarro and R. Paredes, *On sorting, heaps, and minimum spanning trees*, Algorithmica **57** (2010), no. 4, 585–620. 111
- [44] Nullsoft, Inc., *NSIS: nullsoft scriptable install system*, <http://nsis.sourceforge.net/>, 2009. 92
- [45] Scott Prahl, *Mie scattering calculation*, [http://omlc.ogi.edu/calc/mie\\_calc.html](http://omlc.ogi.edu/calc/mie_calc.html), 2007. 29

- [46] Kimberly A. Prather, Trent Nordmeyer, and Kimberly Salt, *Real-time characterization of individual aerosol particles using time-of-flight mass spectrometry*, *Anal. Chem.* **66** (1994), no. 9, 1403–1407. 28, 82
- [47] T.P. Rebotier and K.A. Prather, *Aerosol time-of-flight mass spectrometry data analysis: A benchmark of clustering algorithms*, *Analytica chimica acta* **585** (2007), no. 1, 38–54. 107, 108, 113
- [48] Anja Roth, *Untersuchung des Einflusses der Laserwellenlänge in der Einzelpartikel-Laserablations-Aerosol-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 2009. 45, 46
- [49] Peter Schaaf, *Laser processing of materials: Fundamentals, applications and developments*, Springer, August 2010. 45
- [50] J. Schreiner, U. Schild, C. Voigt, and K. Mauersberger, *Focusing of aerosols into a particle beam at pressures from 10 to 150 torr*, *Aerosol science and technology* **31** (1999), no. 5, 373–382. 18, 23
- [51] John H. Seinfeld and Spyros N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, 2. auflage ed., John Wiley & Sons, September 2006. 10
- [52] Rich Signell, *NGDC GEODAS coastline extractor*, <http://www.ngdc.noaa.gov/mgg/coast/>. 119
- [53] S. Solomon, *Climate change 2007: the physical science basis: contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*, Cambridge Univ Pr, 2007. 10
- [54] A. Stohl, C. Forster, A. Frank, P. Seibert, and G. Wotawa, *Technical note: The lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2*, *Atmos. Chem. Phys.* **5** (2005), no. 9, 2461–2474. 120, 122
- [55] Jiming Sun and Parisa A. Ariya, *Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): a review*, *Atmospheric Environment* **40** (2006), no. 5, 795–820. 10
- [56] Tobias Vetter, *Berechnung der mie-streufunktionen zur kalibrierung optischer partikelzähler*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 2004. 29, 32
- [57] R Vogt, U Kirchner, V Scheer, K.P Hinz, A Trimborn, and B Spengler, *Identification of diesel exhaust particles at an autobahn, urban and rural location using single-particle mass spectrometry*, *Journal of Aerosol Science* **34** (2003), no. 3, 319–337. 10
- [58] D. von der Linde and K. Sokolowski-Tinten, *The physical mechanisms of short-pulse laser ablation*, *Applied Surface Science* **154–155** (2000), no. 0, 1–10. 54