

Einsatz eines Aerosolmassenspektrometers  
während der CYPHEX-Kampagne  
und  
zur Methodenentwicklung einer  
Echtzeitquantifizierung gasförmiger Amine

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades

**„Doktor der Naturwissenschaften“**

im Promotionsfach Chemie

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

Vorgelegt von

**Moritz Julian David Mann**

Geboren in Mainz

Mainz, den 19.01.2015



Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

D77 Dissertation der Johannes-Gutenberg Universität Mainz



*„Because it's there.“*

George H. L. Mallory

## Zusammenfassung

Atmosphärische Aerosole haben einen starken Einfluss auf das Klima, der bisher nur grundlegend verstanden ist und weiterer Forschung bedarf. Das atmosphärische Verhalten der Aerosolpartikel hängt maßgeblich von ihrer Größe und chemischen Zusammensetzung ab. Durch Reflexion, Absorption und Streuung des Sonnenlichtes verändern sie den Strahlungshaushalt der Erde direkt und durch ihre Einflussnahme auf die Wolkenbildung indirekt. Besonders gealterte, stark oxidierte organische Aerosole mit großem Sauerstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis wirken als effektive Wolkenkondensationskeime. Neben primären Aerosolpartikeln, die direkt partikelförmig in die Atmosphäre gelangen, spielen sekundäre Aerosolpartikel eine große Rolle, die aus Vorläufergasen in der Atmosphäre entstehen. Aktuelle Forschungsergebnisse legen nahe, dass kurzkettige aliphatische Amine bei Nukleationsprozessen beteiligt sind und somit die Partikelneubildung vielerorts mitsteuern. Um die Rolle von Aminen in der Atmosphäre besser erforschen und industrielle Emissionen kontrollieren zu können, bedarf es einer zuverlässigen Methode zur Echtzeitquantifizierung gasförmiger Amine mit hoher Zeitauflösung und niedriger Nachweisgrenze.

Das hochauflösende Flugzeit-Aerosolmassenspektrometer (HR-ToF-AMS) bietet die Möglichkeit, atmosphärische Partikel in Echtzeit zu analysieren. Dabei werden Größe, Menge und grundlegende chemische Zusammensetzung erfasst. Anorganische Aerosolbestandteile können eindeutig zugeordnet werden. Es ist jedoch kaum möglich, einzelne organische Verbindungen in den komplizierten Massenspektren atmosphärischer Aerosole zu identifizieren und quantifizieren.

In dieser Arbeit wird atmosphärisches Aerosol untersucht, das im Westen Zyperns während der CYPHEX-Kampagne mit einem HR-ToF-AMS gemessen wurde. An diesem Standort ist vor allem stark gealtertes Aerosol vorzufinden, das aus Zentral- und Westeuropa stammt. Lokale Einflüsse spielen fast keine Rolle. Es wurde eine durchschnittliche Massenkonzentration von  $10,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$  gefunden, zusammengesetzt aus 57 % Sulfat, 30 % organischen Bestandteilen, 12 % Ammonium, < 1 % Nitrat und < 1 % Chlorid, bezogen auf das Gewicht. Der Median des vakuum-aerodynamischen Durchmessers betrug 446,25 nm. Es wurde sehr acides Aerosol gefunden, dessen anorganische Bestandteile weitgehend der Zusammensetzung von Ammoniumhydrogensulfat entsprachen. Tag-Nacht-Schwankungen in der Zusammensetzung

wurden beobachtet. Die Sulfatkonzentration und die Acidität zeigten tagsüber Maxima und nachts Minima. Konzentrationsschwankungen an Nitrat und Chlorid zeigten einen weniger ausgeprägten Rhythmus, Maxima fallen aber immer mit Minima der Sulfatkonzentration, Aerosolacidität und Umgebungstemperatur zusammen. Organische Aerosolbestandteile entsprachen stark gealtertem, schwerflüchtigem oxidiertem organischem Aerosol. Es wurde eine interne Mischung der Partikel beobachtet, die ebenfalls meist bei alten Aerosolen auftritt.

Um mit dem HR-ToF-AMS auch einzelne organische Verbindungen identifizieren und quantifizieren zu können, wurde eine Methode entwickelt, mit der man Amine der Gasphase selektiv in künstlich erzeugte Phosphorsäurepartikel aufnimmt und so für die HR-ToF-AMS-Messung zugänglich macht. Dadurch kombiniert man die Vorteile der *Online*-Messung des HR-ToF-AMS mit den Vorteilen klassischer *Offline*-Probenahmen. So können in Echtzeit sehr einfache Massenspektren gemessen werden, in denen störende Komponenten abgetrennt sind, während die Analyten eindeutig identifiziert werden können. Systeme dieser Art wurden GTRAP-AMS (*Gaseous compound TRapping in Artificially-generated Particles – Aerosol Mass Spectrometry*) genannt. Kalibrierungen für (Mono)Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Diethylamin und Triethylamin ergaben Nachweisgrenzen im ppt-Bereich bei einer Zeitauflösung von 3 min. Kammerexperimente zur Aminemission von Pflanzen zeigten eine gute Übereinstimmung des neu entwickelten Systems mit einer Gasdiffusionsabscheider-*Offline*-Probenahme und anschließender ionenchromatographischer Analyse. Beide Methoden zeigten Reaktionen der Pflanzen auf eine Veränderung der Lichtverhältnisse, während erhöhte Ozonkonzentrationen die Aminemission nicht veränderten. Die GTRAP-AMS-Methode eignet sich bereits für die Messung von Umgebungsluftkonzentrationen an einigen Orten, für die meisten Orte reicht die Nachweisgrenze allerdings noch nicht aus. Die Technik könnte bereits zur Echtzeitkontrolle industrieller Abgasemissionen eingesetzt werden.

## Abstract

Atmospheric aerosols strongly influence Earth's climate due to direct effects like scattering, reflection and absorption of sunlight, as well as indirect effects such as their influence on cloud formation. Currently, there is only basic knowledge on these mechanisms – hence, further research is necessary. The atmospheric behavior of aerosol particles and their influence on climate depend decisively on their chemical composition. Especially aged low-volatile oxygenated organic aerosols with a high oxygen-to-carbon ratio effectively act as cloud condensation nuclei. Apart from primary aerosols, that enter the atmosphere directly as particulate matter, secondary aerosol particles, which arise from precursor gases in the atmosphere are of great importance as well. Current research suggests that low-weight aliphatic amines are involved in nucleation processes and thus contribute to the number of new particles in many locations. This calls for a reliable method for quantifying gaseous amines online with high time resolution and low limits of detection, in order to explore the behavior of amines in the atmosphere and to monitor industrial emissions.

The high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS) has the ability to measure particles' size, quantity and to give information about the basic chemical composition in real time. Inorganic aerosol components can be unequivocally identified. However, identifying and quantifying individual organic compounds within the complex mass spectra of atmospheric aerosols is hardly possible.

In this thesis, the atmospheric aerosol that was measured by a HR-ToF-AMS in the west of Cyprus during the CYPHEX campaign is analyzed. Highly aged aerosol originating from Central and Western Europe is predominantly found in this location. Local influences are considered negligible. Average aerosol mass concentrations of  $10.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$  were detected, consisting of 57 % sulfate, 30 % organic compounds, 12 % ammonium, < 1 % nitrate and < 1 % chloride by weight. The median vacuum aerodynamic diameter was 446.25 nm. The measured aerosol was highly acidic, having a very similar composition to ammonium bisulfate concerning its inorganic part. Day-night variations were observed in the composition. Sulfate concentration and acidity had daytime maxima and nighttime minima. Less regular fluctuations were observed for nitrate and chloride concentrations; however, the maxima always coincided with the minima of sulfate concentration, acidity and

temperature. Organic aerosol components corresponded to aged low-volatile oxygenated organic aerosols. An internal mixture of the aerosol particles was observed, a typical characteristic for aged aerosols.

In order to be able to identify and to quantify gaseous amines in real time, a new method using the HR-ToF-AMS is proposed in this study. Phosphoric acid particles are generated artificially, which then selectively take up amines and make them available for the HR-ToF-AMS measurement. Thereby, the approach effectively combines the advantages of HR-ToF-AMS online measurement with the advantages of traditional offline sampling methods. Interfering compounds are eliminated, which results in simple mass spectra, thus the analyte can be identified easily. This and similar systems are named GTRAP-AMS (*Gaseous compound TRapping in Artificially-generated Particles – Aerosol Mass Spectrometry*). Limits of detection in the ppt range at a time resolution of 3 min were achieved for (mono)methylamine, dimethylamine, trimethylamine, diethylamine and trimethylamine. Chamber experiments on the amine emissions of plants yielded good agreements between the newly developed GTRAP-AMS method and an offline sampling method using denuders and ion chromatography analysis. Both methods demonstrated plants respond to changing lighting conditions, while increasing ozone concentrations did not show any influence on amine emission. The GTRAP-AMS method is ready to be used for ambient amine concentration measurements, although the limits of detection are still too high for most locations. However, it can already to be employed for real time monitoring of industrial emissions.



## Inhalt

Zusammenfassung .....	6
Abstract .....	8
1. Einleitung.....	15
1.1    Atmosphärische Aerosole .....	15
1.1.1    Unterteilung von Aerosol nach ihrer Entstehung .....	17
1.1.2    Unterteilung von Aerosolen nach ihrem Ursprung .....	18
1.1.3    Unterteilung von Aerosolen nach ihrer Partikelgröße .....	19
1.1.4    Lebensdauer atmosphärischer Partikel .....	21
1.1.5    Klimatischer Einfluss atmosphärischer Aerosole .....	22
1.1.6    Bildung neuer Partikel durch Nukleation .....	24
1.1.7    Organisches Aerosol und die Alterung von Partikeln .....	26
1.2    Atmosphärische Amine .....	28
1.2.1    Quellen und Umgebungsluftkonzentrationen atmosphärischer Amine .....	28
1.2.2    Die Rolle von Aminen in der Atmosphäre .....	32
1.2.3    CO <sub>2</sub> -Abscheidung und Speicherung durch Aminwäsche .....	35
2. Analytische Methoden und Instrumente .....	37
2.1    Massenspektrometrie .....	37
2.1.1    Einlasssysteme .....	39
2.1.2    Ionenquellen .....	39
2.1.3    Massenanalysatoren .....	43
2.1.4    Detektoren .....	46
2.2    Das hochauflösende Flugzeit-Aerosolmassenspektrometer (HR-ToF-AMS) .....	48
2.2.1    Einlasssystem des HR-ToF-AMS .....	49
2.2.2    Partikelflugzeitkammer und Messmodi .....	50
2.2.3    Ionisierungskammer .....	52
2.2.4    Der Flugzeitmassenanalysator des HR-ToF-AMS .....	53

2.3	Pneumatischer Zerstäuber .....	54
2.4	Gasdiffusionsabscheider .....	55
2.5	Permeationsquellen .....	56
3.	Einsatz eines HR-ToF-AMS während der CYPHEX-Kampagne .....	57
3.1	Lage der Messstation .....	57
3.2	Motivation zur Aerosolmessung während der CYPHEX-Kampagne.....	58
3.3	Aufbau der Messstation .....	59
3.4	Datenauswertung.....	60
3.5	Ergebnisse .....	61
3.5.1	Zusammensetzung des Aerosols.....	61
3.5.2	Größenverteilung der Aerosolpartikel .....	75
3.5.3	Vergleich zwischen AMS und Filterprobenahmen.....	81
3.6	Zusammenfassung.....	85
3.7	Ausblick.....	87
4.	Quantifizierung gasförmiger Amine .....	88
4.1	Echtzeit-Messungen mit einem HR-ToF-AMS .....	88
4.1.1	Motivation.....	88
4.1.2	Experimenteller Aufbau des GTRAP-AMS.....	90
4.1.3	Auswertung und Ergebnisse .....	95
4.1.4	Zusammenfassung der Methodenentwicklung .....	110
4.2	Entwicklung Gasdiffusionsabscheider-IC-Methode .....	111
4.2.1	Experimentelles Vorgehen .....	111
4.2.2	Auswertung und Ergebnisse .....	114
4.2.3	Zusammenfassung .....	123
4.3	Kammerexperimente zur Aminemission von Pflanzen .....	124
4.3.1	Experimentelles Vorgehen.....	124
4.3.2	Ergebnisse zur Aminemission von <i>Chenopodium vulvaria</i> L.....	126

4.3.3	Ergebnisse zur Aminemission von <i>Mercurialis Annua</i> L.....	133
4.3.4	Zusammenfassung.....	135
4.4	Ausblick zur Quantifizierung gasförmiger Amine.....	136
5.	Anhang.....	138
5.1	Allgemeine Informationen zur Datenauswertung.....	138
5.1.1	Berechnung der Nachweisgrenzen.....	138
5.1.2	Signifikanz von Korrelationsanalysen.....	138
5.1.3	Umrechnung von Konzentrationen.....	138
5.1.4	Kalibrierung des HR-ToF-AMS.....	139
5.2	CYPHEX-Kampagne.....	141
5.2.1	Übersicht: Kalibrierungen und Messungen.....	141
5.2.2	Flussratenkalibrierung.....	141
5.2.3	Partikelgrößenkalibrierungen.....	142
5.2.4	Nachweisgrenzen.....	143
5.2.5	<i>Collection Efficiency</i> .....	144
5.2.6	Ionisierungseffizienz.....	144
5.2.7	Massenspektren.....	145
5.3	Datenauswertung der GTRAP-AMS-Messungen.....	148
5.4	Kammerexperimente mit <i>Chenopodium vulvaria</i> L. und <i>Mercurialis annua</i> L.....	148
5.5	Verwendete Chemikalien.....	150
5.6	Abbildungsverzeichnis.....	151
5.7	Tabellenverzeichnis.....	156
5.8	Abkürzungsverzeichnis.....	158
5.9	Literaturquellen.....	160
5.10	Vorträge, Posterpräsentationen und Veröffentlichungen.....	171
5.11	Danksagung.....	173
5.12	Lebenslauf.....	175



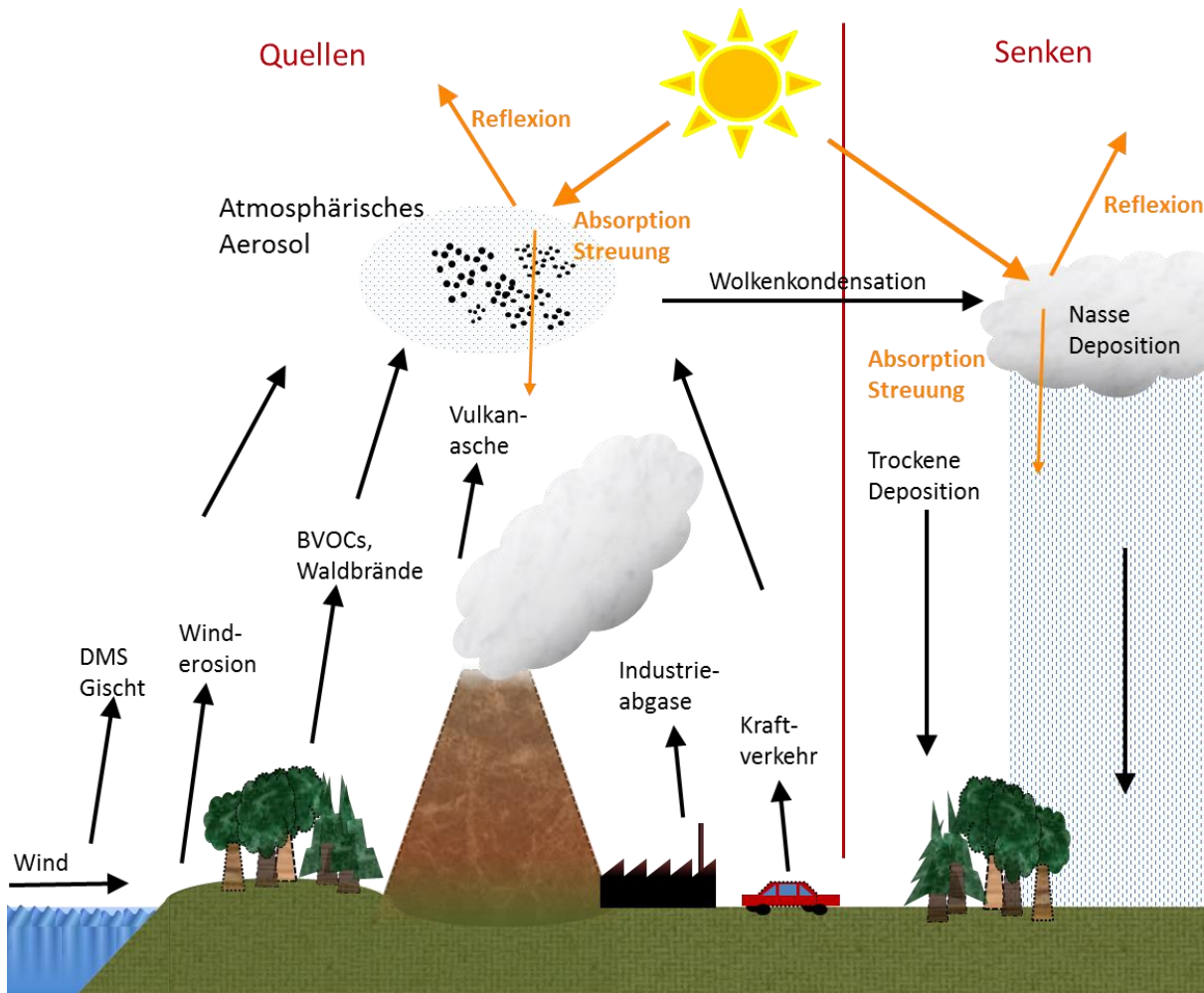
## 1. Einleitung

In dieser Arbeit werden atmosphärische Aerosolpartikel in Umgebungsluft auf Zypern untersucht, während der Cyphex-Kampagne (*Cyprus Photochemistry Experiment*), einer Forschungskampagne, die vom Max-Planck-Institut für Chemie (Mainz) und dem Cyprus Institute (Nikosia) zwischen dem 04. Juli und dem 03. August 2014 durchgeführt wurde. In einem zweiten Teil wird ein System entwickelt, um kurz-kettige aliphatische Amine aus der Gasphase in Echtzeit zu quantifizieren. Für beide Aufgabenstellungen ist das hochauflösende Flugzeit-Aerosolmassenspektrometer (*High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer*, HR-ToF-AMS) der Firma Aerodyne Research das zentrale Messinstrument, andere Techniken werden lediglich zum Vergleich verwendet. Im Folgenden wird zunächst die Rolle von Aerosolen in der Atmosphäre erläutert, anschließend wird genauer auf den Beitrag von Aminen eingegangen.

### 1.1 Atmosphärische Aerosole

Die Atmosphäre besteht hauptsächlich aus Gasen, aber sie enthält auch Flüssigkeiten und Feststoffe in Form von Partikeln. Dieses heterogene Zweiphasensystem aus fein verteilten Schwebeteilchen und der umgebenden Luft bezeichnet man als atmosphärisches Aerosol. Der Begriff Aerosol umfasst Gas- und Partikelphase. Phänomene wie Nebel, Dunst, Wolken, Stäube oder Smog sind atmosphärische Aerosole, die mit dem bloßen Auge sichtbar sind. Wolken machen den größten Gewichtsanteil an atmosphärischem. Trotz ihres geringen Massen- und Volumenanteils beeinflussen atmosphärische Aerosole die Übertragung von Strahlungsenergie auf die Umgebungsluft und somit die räumliche Wärmeverteilung maßgeblich. Sie wirken sich dadurch auf Wetter und Klima aus, wobei das genaue Ausmaß weitgehend unbekannt ist. Atmosphärische Aerosolpartikel stammen aus verschiedenen Quellen und können daher aus einer Vielzahl anorganischer und organischer Verbindungen bestehen. Aerosole aus kleineren Partikeln können tief in die menschliche Lunge eindringen und sind auf Grund ihrer gesundheitsschädlichen Wirkung von allgemeinem Interesse (Graedel und Crutzen, 1994; IPCC, 2014; Jimenez *et al.*, 2009; Meszaros, 1999). Aerosole werden nach ihrer Entstehung, ihrem Ursprung und ihrer Größe klassifiziert, wie im Folgenden erläutert wird.

Abbildung 1 gibt einen ersten groben Überblick, welche Rolle Aerosole in der Erdatmosphäre spielen. In dieser Arbeit werden hauptsächlich Partikel  $< 2,5 \mu\text{m}$  in Bodennähe und deren Entstehung diskutiert und untersucht.



**Abbildung 1:** Quellen und Senken atmosphärischer Aerosole.

### 1.1.1 Unterteilung von Aerosol nach ihrer Entstehung

Aerosole werden nach der Art ihrer Entstehung in primäre und sekundäre Aerosole unterteilt. Partikel primärer Aerosole wurden bereits partikelförmig in die Atmosphäre eingetragen, während Partikel sekundärer Aerosole erst in der Atmosphäre gebildet werden.

Primäre Aerosole werden meist durch mechanische Prozesse gebildet. Sie entstehen zum Beispiel durch Winderosion, Pollenemission von Pflanzen, Brechen von Wellen (*sea spray*), Abriebvorgänge und Vulkanismus, aber auch durch nicht-mechanische Prozesse wie Verbrennungsprozesse. Daher sind Ruß (*black carbon, BC*), Sand, Mineralstaub, Pollen, Pflanzenabrieb und Meersalz typische primäre Aerosolpartikel.

Sekundäre atmosphärische Aerosole werden erst in der Atmosphäre durch Gas-Partikel-Umwandlung (*gas-particle-conversion*) gebildet. Durch chemische Reaktionen, wie Oxidationen, werden leichtflüchtige gasförmige Vorläufersubstanzen verändert und dadurch zu schwerflüchtigen Verbindungen. Auf Grund ihres niedrigen Dampfdrucks kondensieren diese nun auf der Oberfläche vorhandener Partikel oder bilden neue Partikel durch Nukleationsprozesse (genauer beschrieben in Abschnitt 1.1.6). Wichtige Beispiele für flüchtige Vorläufersubstanzen sind Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), Dimethylsulfid (DMS,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ), Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) und flüchtige organische Verbindungen (*volatile organic compounds, VOCs*). Ihre jährlichen Emissionen sind in Tabelle 1 zu sehen. Oxidiert werden diese Verbindungen in der Atmosphäre unter anderem durch Ozon ( $\text{O}_3$ ), Hydroxyl-Radikale ( $\cdot\text{OH}$ ) und Nitrat-Radikale ( $\cdot\text{NO}_3$ ). Sekundäre Aerosolpartikel bestehen hauptsächlich aus Sulfat, Nitrat, Ammonium und organischen Verbindungen (Feichter *et al.*, 2007; Hoffmann *et al.*, 2007; IPCC, 2014; Schnelle-Kreis *et al.*, 2007).

**Tabelle 1:** Globale Emission von Vorläufersubstanzen für sekundäre Aerosole (Schnelle-Kreis *et al.*, 2007).

Vorläufersubstanz	Emission
$\text{NO}_x$	41 Tg N/a
$\text{NH}_3$	54 Tg N/a
$\text{SO}_2$	88 Tg S/a
DMS und $\text{H}_2\text{S}$	25 Tg S/a
VOCs <sup>1</sup>	236 Tg C/a

<sup>1</sup>An biogenen VOCs sind hier nur Terpene berücksichtigt, kein Isopren und keine oxidierten VOCs.

### 1.1.2 Unterteilung von Aerosolen nach ihrem Ursprung

Aerosole und Vorläufersubstanzen, die aus natürlichen Quellen ohne menschlichen Einfluss in die Atmosphäre emittiert wurden, bezeichnet man als biogen. Die Emission anthropogener Aerosole und Vorläufersubstanzen hingegen wird vom Menschen verursacht. In Tabelle 2 wird der Eintrag von biogenem und anthropogenem sowie primärem und sekundärem Aerosol in die Atmosphäre abgeschätzt. Ruß, Sulfat, Nitrat und Ammonium sind hauptsächlich anthropogen, während Meersalz, Mineralstaub, Pollen und Pflanzenabrieb meist aus biogenen Quellen stammen (IPCC, 2014).

**Tabelle 2:** Geschätzter Eintrag von primären und sekundären anthropogenen und biogenen Aerosolen in die Atmosphäre (Seinfeld und Pandis, 1998).

Quelle	Geschätzter Eintrag in die Atmosphäre / Tga <sup>-1</sup>
<b>Gesamtes natürliches Aerosol</b>	<b>11 713,6</b>
<b>Primäres natürliches Aerosol</b>	<b>11 670,0</b>
• Mineralstaub 0,1- 2,5 µm	308,0
• Mineralstaub 2,5-10,0 µm	1 182,0
• Seesalz	10 100,0
• Vulkanstaub	30,0
• Pflanzenabrieb	50,0
<b>Sekundäres natürliches Aerosol</b>	<b>43,6</b>
• Sulfate aus DMS	12,4
• Sulfate aus vulkanischem SO <sub>2</sub>	20,0
• Organisches Aerosol aus VOCs	11,2
<b>Gesamtes anthropogenes Aerosol</b>	<b>262,9</b>
<b>Primäres anthropogenes Aerosol</b>	<b>193,0</b>
• Industriestaub	100,0
• Ruß (in Tg C a <sup>-1</sup> )	12,0
• Organisches Aerosol (in Tg C a <sup>-1</sup> )	81,0
<b>Sekundäres anthropogenes Aerosol</b>	<b>69,9</b>
• Sulfate aus SO <sub>2</sub> (in Tg S a <sup>-1</sup> )	48,6
• Nitrate aus NO <sub>x</sub> (in Tg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a <sup>-1</sup> )	21,3

### 1.1.3 Unterteilung von Aerosolen nach ihrer Partikelgröße

Bei atmosphärischen Aerosolen werden zunächst die zwei Größenklassen *fine mode* und *coarse mode* unterschieden. Den *fine mode* unterteilt man wiederum in den *nucleation mode* und den *accumulation mode* (Seinfeld und Pandis, 1998). In Tabelle 3 sind Größenklassen und die dazugehörigen aerodynamischen Durchmesser  $d_{ae}$  aufgelistet. Der aerodynamische Durchmesser eines Partikels entspricht dem Durchmesser einer Kugel der Dichte  $1 \text{ g/cm}^3$ , die in ruhender Luft dieselbe Sinkgeschwindigkeit wie das Partikel hat (Schnelle-Kreis *et al.*, 2007). Er wird als Näherung verwendet, da reale atmosphärische Partikel sehr verschiedene Formen haben, die nur schwer bestimmt und mathematisch beschrieben werden können.

**Tabelle 3:** Größenklassen von Partikeln.

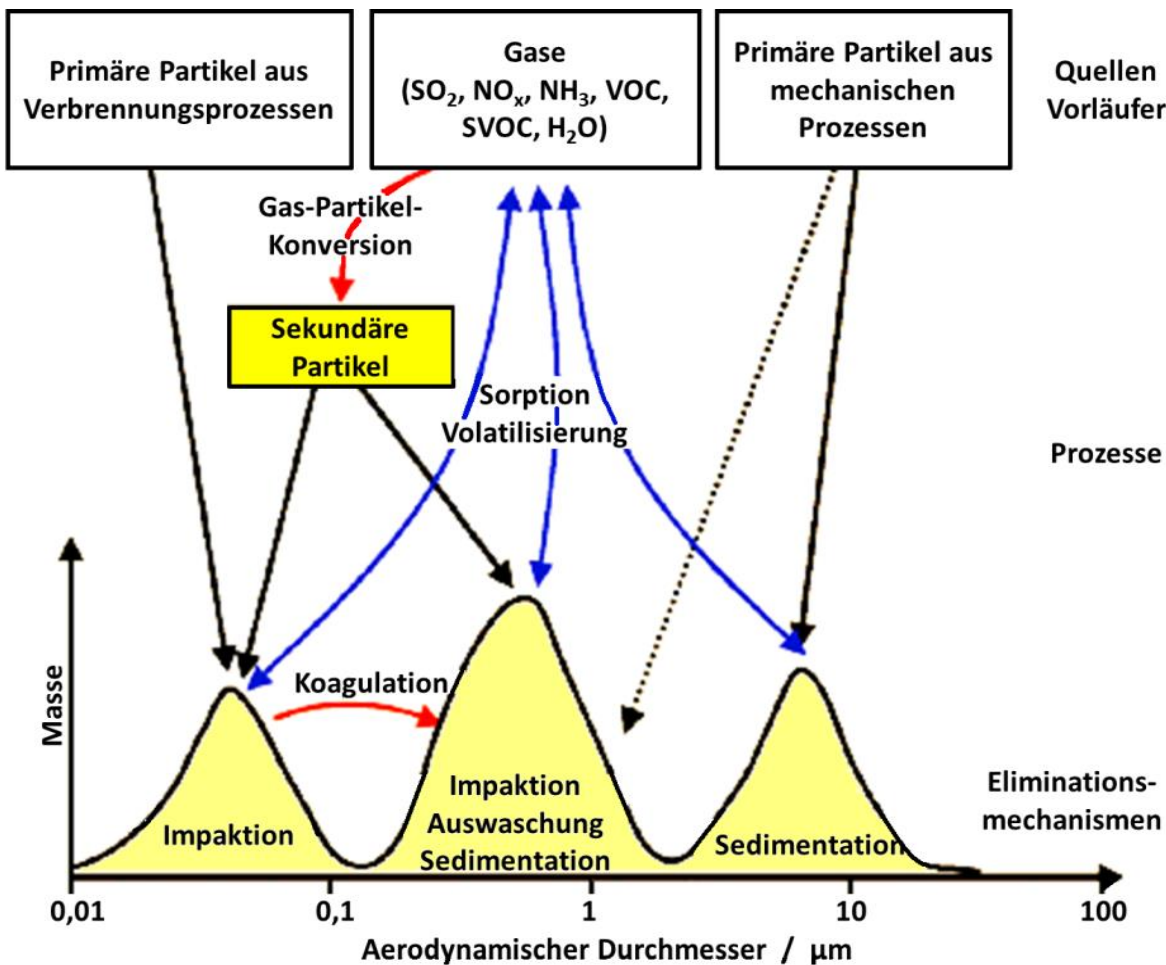
Größenklasse	Aerodynamischer Durchmesser $d_{ae}$ / nm
<i>coarse mode</i>	> 2 500
<i>fine mode</i>	1 bis 2 500
• <i>nucleation mode</i>	1 bis 100
• <i>accumulation mode</i>	100 bis 2 000

Primäre Partikel findet man meistens im *coarse mode*, da durch mechanische Prozesse hauptsächlich größere Partikel entstehen. Im *fine mode* findet man hingegen eher sekundäre Partikel. Wenn Partikel durch Nukleation, also durch Partikelneubildung aus Vorläufersubstanzen in der Gasphase, entstehen, dann liegt deren Größe zunächst im *nucleation mode*. Diese Partikel wachsen dann durch Koagulation oder durch Kondensation weiterer schwerflüchtiger Substanzen auf ihrer Oberfläche zu typischen Größen des *accumulation mode* an.

Im *fine mode* findet man daher einen größeren Anteil an chemischen Verbindungen, die Reaktionsprodukte von flüchtigen Vorläuferverbindungen wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  oder VOCs sind. Verbrennungen können allerdings auch sehr kleine Rußpartikel erzeugen, die man im *fine mode* finden kann. Im *coarse mode* dominieren Staub und Meersalz, also typische Substanzen aus primären Quellen. Auf Partikeln des *coarse modes* können aber auch Gase kondensieren, sodass diese weiter wachsen und das ehemals primäre Aerosolpartikel eine Hülle aus Substanzen bekommt, die typisch für sekundäre Aerosole sind. Dadurch erhält man eine interne Mischung der Partikel. Durch die unterschiedlichen Entstehungsprozesse

der verschiedenen Größenklassen erhält man eine trimodale Größenverteilung (siehe Abbildung 2), die man so in der Atmosphäre vorfindet.

Zur Unterteilung in verschiedene Größenklassen ist auch die Bezeichnung  $PM_x$  gebräuchlich. Das steht für *Particulate Matter*  $< x$ , wobei  $x$  den aerodynamischen Durchmesser in Mikrometern angibt. Am häufigsten werden bei dieser Bezeichnung  $PM_{10}$  und  $PM_{2,5}$  angegeben, also alle Partikel kleiner als 10  $\mu\text{m}$  beziehungsweise 2,5  $\mu\text{m}$  (Lelieveld *et al.*, 2002; Schnelle-Kreis *et al.*, 2007; Seinfeld und Pandis, 1998).



**Abbildung 2:** Größenverteilung atmosphärischer Partikel, sowie ihre Entstehungs- und Eliminierungsprozesse (Schnelle-Kreis *et al.*, 2007).

Die Partikelgröße ist auch für die gesundheitsrelevante Wirkung von Aerosolen maßgebend. Bei Inhalation können kleine Partikel tief in die Lunge eindringen und dort Schaden anrichten. Wird der Körper der Einwirkung von Aerosolen ausgesetzt, dann können Atemwegs- und Herz-Kreislaufkrankungen zunehmen und sich verschlimmern (Hinds, 1999; Pöschl, 2005).

#### 1.1.4 Lebensdauer atmosphärischer Partikel

Die Partikelgröße bedingt maßgeblich, durch welche Mechanismen Partikel aus der Atmosphäre entfernt werden und ist somit entscheidend für ihre Lebensdauer, also ihre Aufenthaltszeit in der Atmosphäre. Sie liegt typischerweise im Bereich von weniger als einem Tag bis zu zwei Wochen in der Troposphäre, aber im Bereich von einem Jahr in der Stratosphäre.

Bei größeren Partikeln macht sich der Einfluss der Schwerkraft stärker bemerkbar, daher verlassen Partikel des *coarse modes* die Atmosphäre meist durch Sedimentation. Durch diese trockene Deposition können sie auf Oberflächen und Böden gefunden werden. In der Troposphäre haben sie eine vergleichsweise kurze Lebensdauer von maximal einem Tag.

Auf Partikeln des *accumulation modes* kondensiert häufig Wasser, dadurch tragen sie zur Wolkenbildung bei und fallen in Regentropfen zu Boden. Sie können sich auch unterhalb von Regenwolken befinden und so aus der Atmosphäre ausgewaschen werden. Beide Fälle bezeichnet man als nasse Deposition. In der Troposphäre haben sie eine Lebensdauer von bis zu zwei Wochen.

Partikel des *nucleation modes* sind sehr klein und wachsen durch Koagulation oder Kondensation sehr schnell zu größeren Partikeln an. Ihre Lebensdauer ist also nicht dadurch begrenzt, dass sie aus der Atmosphäre entfernt werden, sondern dadurch, dass sie vom *nucleation mode* in den *accumulation mode* wechseln. Ihre Lebensdauer in der Troposphäre liegt unter einem Tag (Graedel und Crutzen, 1994; IPCC, 2014; Schnelle-Kreis *et al.*, 2007).

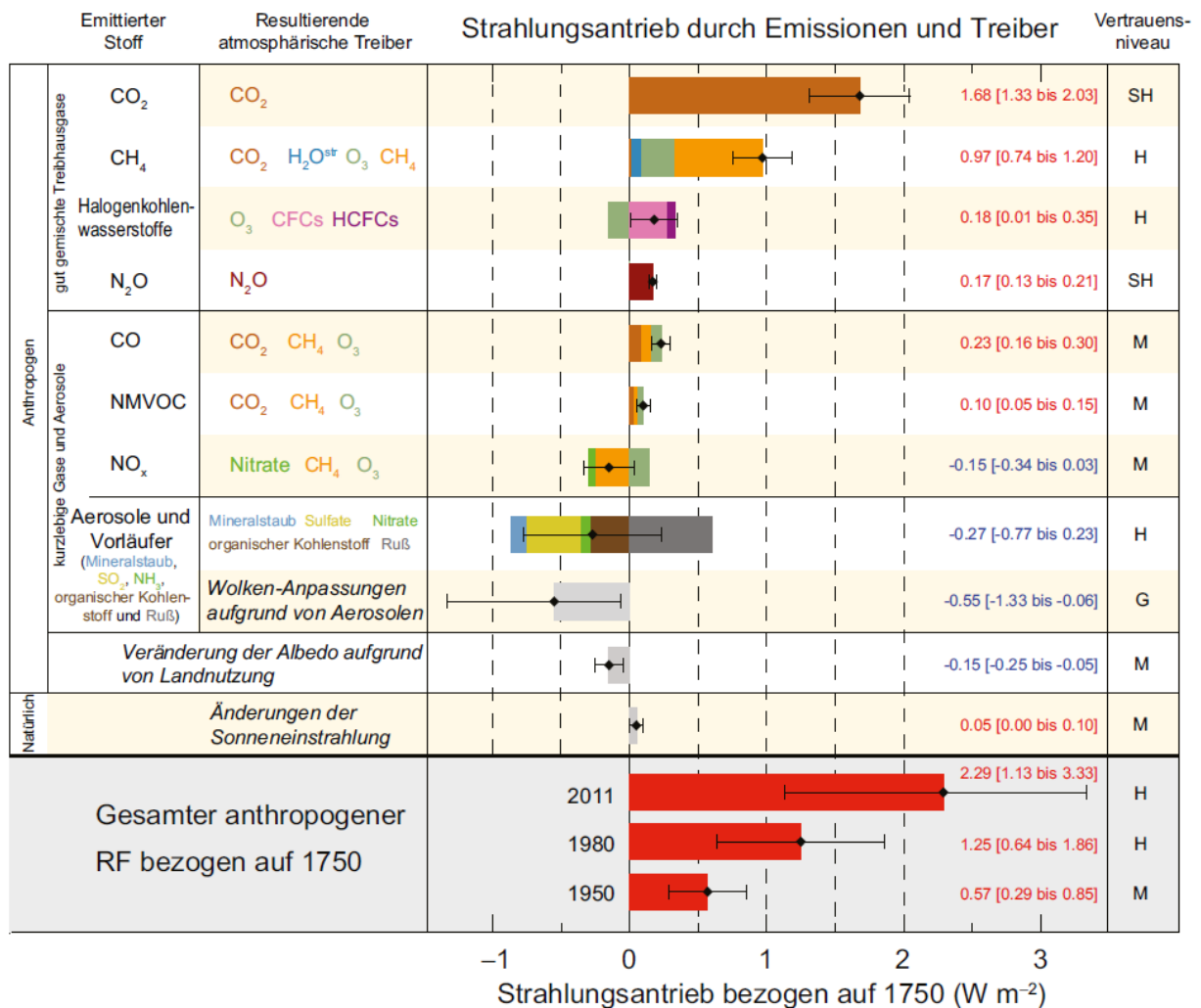
### 1.1.5 Klimatischer Einfluss atmosphärischer Aerosole

Atmosphärische Partikel beeinflussen den Strahlungshaushalt der Erde und sind somit relevant für das Klima. Dieser Einfluss hängt hauptsächlich von Größe und chemischer Zusammensetzung der Partikel ab. Als Maß für das Rückstrahlvermögen wird die Albedo (lateinisch „Weißheit“) der Erde verwendet. Die Albedo ist gegeben als:

$$Albedo = \frac{\text{reflektierte Lichtmenge}}{\text{einfallende Lichtmenge}} \quad (1)$$

Sulfat-Aerosole sind hell, dadurch reflektieren und streuen sie Licht. Ein Teil des Lichts wird dabei zurück ins Universum geleitet und die Albedo der Erde wird erhöht. Helle Aerosole bewirken somit eine Senkung der Temperatur. Dunkle farbige Aerosole, wie Rußpartikel, absorbieren Licht, dadurch wird die Albedo der Erde geringer. Die aufgenommene Strahlung wird als Wärme an die Umgebungsluft abgegeben, wodurch die Temperatur der Erdatmosphäre erhöht wird. Streuung, Absorption und Reflektion an Partikeln selbst wird als direkter klimatischer Effekt von Aerosolen bezeichnet. Die Streueffizienz wird maximal, wenn die Wellenlänge der einfallenden Strahlung in Bereich des Partikeldurchmessers liegt. Daher streuen Partikel des *accumulation mode* besonders stark.

Als indirekten klimatischen Effekt bezeichnet man den Einfluss von atmosphärischen Aerosolen auf die Wolkenbildung. Als Wolkenkondensationskeime (*cloud condensation nuclei*, CCN) und Eiskeime (*ice nuclei*, IN) tragen sie zur Bildung von Wolkentröpfchen oder Eiskristallen bei. Welche Aerosole als Wolkenkondensationskeim wirken können, hängt von der Feuchtigkeit der Umgebungsluft sowie der Partikelgröße und ihrer chemischen Zusammensetzung ab. Besonders Partikel aus polaren hygroskopischen Verbindungen mit einem Durchmesser von mindestens 100 nm tragen zur Wolkenbildung bei. Durch eine große Anzahl an Wolkenkondensationskeimen können Wolken mit einer größeren Anzahl an Wassertropfen geringerer Größe entstehen. Diese Wolken erhöhen die Erdalbedo stärker und haben eine längere Lebenszeit. Eine größere Partikelzahl kann auch zu einer größeren Wolkenmenge führen. Der indirekte klimatische Effekt hat einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Albedo als der direkte Effekt (Feichter *et al.*, 2007; IPCC, 2014; Jimenez *et al.*, 2009; Lohmann und Feichter, 2005; Piazzola und Kaloshin, 2005; Seinfeld und Pandis, 1998; Twomey, 1977).



**Abbildung 3:** Geschätzte Veränderungen des globalen Strahlungsantriebs (IPCC, 2014).

Abbildung 3 zeigt eine Abschätzung der Veränderungen des globalen Strahlungshaushalts im Jahr 2011 bezogen auf das Jahr 1750. Als Maß dient der Strahlungsantrieb (*radiative forcing*, RF). Der Strahlungsantrieb durch Treibhausgase ist 2011 deutlich höher als 1750, sie tragen also stärker zur Erderwärmung bei. Anthropogenen Aerosolen wird insgesamt ein negativer Wert und damit eine kühlender klimatischer Effekt zugeschrieben. Besonders ihr Beitrag auf die Wolkenbildung hat einen stark negativen Strahlungsantrieb und somit kühlenden Einfluss. Lediglich Rußpartikel haben einen positiven Strahlungsantrieb. Allerdings ist der Beitrag von Wolken, Aerosolen und ihren Interaktionen noch mit großen Unsicherheiten behaftet und schlecht verstanden, weshalb weiterhin große Anstrengungen auf diesem Gebiet unternommen werden müssen. Durch ihren kühlenden Effekt heben Aerosole den wärmenden Effekt von Treibhausgasen teilweise auf. Da sie aber eine deutlich kürzere Lebensdauer haben und angestrebt wird, ihren Ausstoß zu verringern, könnte sich die Erderwärmung durch Treibhausgase bald stärker bemerkbar machen (Almeida *et al.*, 2013; IPCC, 2014).

### 1.1.6 Bildung neuer Partikel durch Nukleation

Zur Partikelneubildung kommt es, wenn sich eine hohe Konzentration an schwerflüchtigen Substanzen in der Gasphase befindet, die Partikelkonzentration aber gering ist, also nicht genug Oberfläche zur Kondensation vorhanden ist. Bei Nukleationsprozessen werden zunächst thermodynamisch stabile Cluster (engl.: *thermodynamic stabile clusters*, TSCs) mit einem Durchmesser von ca. 1 nm gebildet. Cluster in dieser Größe befinden sich nahe eines dynamischen Gleichgewichts, da Gasphasenkomponenten sehr schnell auf ihnen kondensieren, aber auch schnell wieder von diesen verdampfen können. Dadurch wachsen sie insgesamt nur sehr langsam und stellen einen kritischen Schritt im Nukleationsprozess dar. Sobald eine kritische Größe von 1,2 nm überschritten wird, beschleunigt sich der Wachstumsprozess. In Abbildung 4 ist die Entstehung atmosphärischer Partikel und ihr Wachstum zu Wolkenkondensationskeimen (CCN) dargestellt.

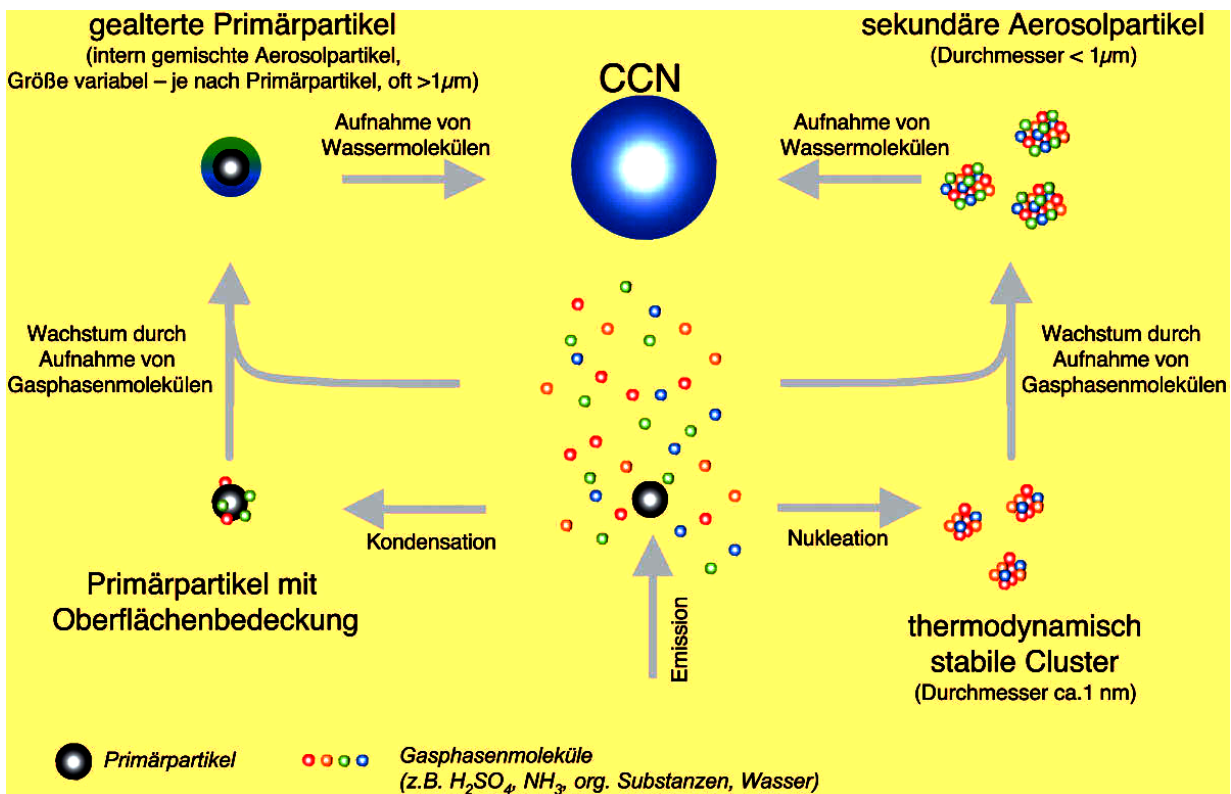


Abbildung 4: Übersicht zur Entstehung atmosphärischer Partikel (Hoffmann *et al.*, 2007).

Für die Bildung der TSCs gilt Schwefelsäure als das wichtigste atmosphärische Ausgangsmolekül, da sie schwerflüchtig und stark hygroskopisch ist. Atmosphärische Schwefelsäure entsteht aus Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) oder Dimethylsulfid (CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, DMS). Diese werden als leichtflüchtige Vorläufersubstanz aus einer Vielzahl von Quellen emittiert.

Kammerexperimente und Modellrechnungen legen ternäre TSCs nahe, neben Schwefelsäure und Wasser benötigt man also noch einen dritten Stoff, um Partikelneubildungen bei atmosphärischen Konzentrationen erklären zu können. Es gibt verschiedene Vorschläge, welche Verbindung die  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Cluster stabilisieren könnten, und die Suche nach solchen Verbindungen ist weiterhin Gegenstand der aktuellen Forschung.

Längere Zeit galt Ammoniak als die fehlende dritte Verbindung, mit der man auch in Modellrechnungen die große Partikelzahl erreicht, die man in der Umgebungsluft misst. Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) ist die häufigste atmosphärische Base und kann  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Cluster stabilisieren. Ein Teil der atmosphärischen Nukleationsprozesse kann durch  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$ -Cluster erklärt werden. Die Rolle von Ammoniak wurde aber bisher überschätzt. Es hängt vermutlich stark von lokalen Bedingungen ab, durch welche Substanzen  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Cluster stabilisiert werden. Verbindungen wie organische Säuren, Iod, organische Iodverbindungen, ionische Verbindungen und Amine sind in der Diskussion (Andreae, 2013; Ehn *et al.*, 2014; Hoffmann *et al.*, 2007; IPCC, 2014; Kerminen *et al.*, 2010; Kulmala, 2003). Besondere Aufmerksamkeit bekommen kurzkettige aliphatische Amine in der aktuellen Forschung. Bei Nukleationsprozessen verhalten sie sich ähnlich wie Ammoniak, stabilisieren  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Cluster besser, spielen zumindest in einigen Umgebungen eine wichtige Rolle und könnten so einen großen Anteil der Partikelneubildungen in der Atmosphäre erklären (Almeida *et al.*, 2013; Andreae, 2013; IPCC, 2014; Kulmala *et al.*, 2013; Smith *et al.*, 2010). Auf ihre Rolle in der Atmosphäre wird in Abschnitt 1.2.2 genauer eingegangen.

### 1.1.7 Organisches Aerosol und die Alterung von Partikeln

Organisches Aerosol (OA) kann zu erheblichen Teilen aus primären und sekundären Quellen stammen und sowohl natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs sein. Besonders hoch ist der Anteil an organischen Verbindungen in Partikeln  $< 1 \mu\text{m}$  mit 20 bis 90 %, abhängig vom jeweiligen Standort. In diesen Partikeln spielt vor allem sekundäres organisches Aerosol (SOA) eine große Rolle, das sich aus flüchtigen organischen Vorläufersubstanzen (VOCs) bildet. Aromatische VOCs sind häufig anthropogen und stammen vor allem aus dem Kraftverkehr und der Industrie. Global gesehen stammt der Großteil an SOA aber aus der Biosphäre, entsteht also aus biogenen flüchtigen organischen Vorläufersubstanzen (BVOCs, *biogenic volatile organic compounds*), die von Ozeanen oder der Vegetation an Land emittiert werden. Isopren, Monoterpene und Sesquiterpene sind typische BVOCs. Sie werden von Pflanzen zur Temperaturregulierung, als Schutz vor Ozon und Radikalen, aber auch zur Verteidigung gegen Fressfeinde, zum Anlocken von Bestäubern und zur Kommunikation mit anderen Pflanzen emittiert. Die Emission hängt dabei von Faktoren wie Temperatur, Strahlung, Bodenfeuchte, Luftfeuchtigkeit und  $\text{CO}_2$ -Konzentration ab. Anthropogene Emissionen wie Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ ) könnten aber maßgeblich zur Oxidation der BVOCs beitragen und anthropogenes primäres organisches Aerosol (POA) bietet häufig die Oberfläche auf der diese Stoffe dann kondensieren. Dadurch wird auch SOA aus natürlichen Quellen stark vom Menschen beeinflusst und verändert.

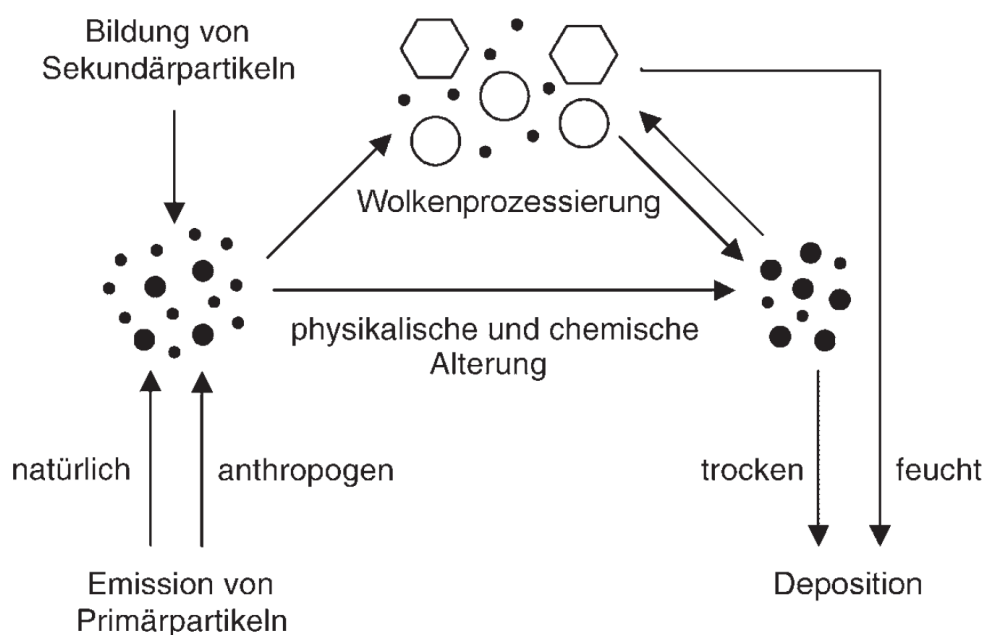


Abbildung 5: Quellen, Alterung und Deposition von atmosphärischen Aerosolen (Pöschl, 2005).

Speziell organische Verbindungen können sich chemisch stark verändern, während sie sich in Partikeln aufhalten, das bezeichnet man als Alterung. So kann Zwei-Phasen-Chemie an der Partikeloberfläche stattfinden. Kondensiert Wasser auf der Oberfläche eines festen Partikels, können hydrophile Substanzen in Lösung gehen und man erhält ein Drei-Phasen-System. Die meisten Wolken verdampfen wieder und erzeugen keinen Niederschlag, dabei lassen sie dann chemisch veränderte Wolkenkondensationskeime beziehungsweise Eiskeime zurück. Dieser Vorgang kann mehrfach stattfinden und das Aerosol verändern, dies bezeichnet man als Wolkenprozessierung. Auch ohne als Wolkenkondensationskeim oder Eiskeim zu fungieren, altern Partikel. Bei Temperaturschwankungen, wie Tag und Nacht, können flüchtige und halbflüchtige Substanzen wiederholt verdampfen und auf Partikeln kondensieren. Durch diese Phasenübergänge kommt es zu einer internen Mischung der Partikel, da Aerosole aus verschiedenen Quellen, die nebeneinander vorliegen, so Stoffe austauschen und sich vermischen können. Bei Alterungsprozessen finden Reaktionen wie zum Beispiel Oxidationen, Nitrierungen, Säure-Base-Reaktionen, Hydrolysen, Kondensationsoligomerisierungen, radikalische Oligomerisierungen und, durch Wechselwirkungen mit Solarstrahlung, auch Photolysereaktionen statt.

Wenn Partikel altern, nimmt das Sauerstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis (O:C-Verhältnis) der organischen Verbindungen zu, dadurch erhöhen sich häufig ihre Hygroskopie und die Möglichkeit als Wolkenkondensationskeime zu fungieren. Die Reaktivität nimmt meist ab und optische Eigenschaften können sich verändern. An den meisten Orten findet man oxidiertes organisches Aerosol (OOA) mit einem O:C-Verhältnis zwischen 0,25 und 1,0. Ein O:C-Verhältnis von 1,0 zeigt bereits stark gealtertes Aerosol an (Garbariene *et al.*, 2012; Hoffmann *et al.*, 2007; IPCC, 2014; Jimenez *et al.*, 2009; Pöschl, 2005; Seinfeld und Pandis, 1998).

## 1.2 Atmosphärische Amine

Amine sind in der Umgebungsluft allgegenwärtig, kommen in der Gas- und Partikelphase vor und gehören neben Ammoniak zu den wenigen atmosphärischen Basen. Sie werden aus verschiedenen anthropogenen und biogenen Quellen emittiert. Besonders kurzkettige aliphatische Amine können sich, ähnlich wie Ammoniak, an der Bildung von thermodynamisch stabilen Clustern beteiligen und somit zur Bildung neuer Partikel in der Atmosphäre beitragen. Diese Rolle ist nur unzureichend untersucht und deshalb Gegenstand der aktuellen Forschung (Ge *et al.*, 2011a; Ge *et al.*, 2011b). Bisher fehlt jedoch eine Technik, um Amine als Spurengase in Echtzeit zu quantifizieren.

### 1.2.1 Quellen und Umgebungsluftkonzentrationen atmosphärischer Amine

Kurzkettige aliphatische Amine mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen sind in der Erdatmosphäre am häufigsten. Man findet vor allem (Mono)Methylamin (MMA,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), Dimethylamin (DMA,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ), Trimethylamin (TMA,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ), (Mono)Ethylamin (MEA,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ), Diethylamin (DEA,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ), Trimethylamin (TEA,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ), 1-Propylamin ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ) und 1-Butylamin ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ). Am häufigsten sind dabei die Methylamine (MMA, DMA, TMA) gefolgt von den Ethylaminen (MEA, DEA, TEA) (Ge *et al.*, 2011a).

Amine werden hauptsächlich aus anthropogenen Quellen emittiert. Hierbei überwiegt die Nutztierhaltung, während die Industrie eine untergeordnete Rolle spielt und hauptsächlich für aromatische Amine verantwortlich ist. Etwa 30 % der Emissionen stammen aus den Ozeanen und werden hauptsächlich durch bakterielle Zersetzungen biologischer Substanzen erzeugt. Weitere 20 % kommen aus der Verbrennung von Biomasse oder werden aus Böden emittiert, besonders im Herbst durch die Zersetzung von Laub (Almeida *et al.*, 2013; Ge *et al.*, 2011a; Kieloahoa *et al.*, 2013; Kulmala und Petäjä, 2011). In Tabelle 4 werden die Emissionen an Ammoniak und Methylaminen (MMA, DMA und TMA) durch Viehhaltung und Biomassenverbrennung sowie die globale Gesamtemission abgeschätzt.

**Tabelle 4:** Geschätzte jährliche Emissionen an Ammoniak und Methylaminen (Ge *et al.*, 2011a; Schade und Crutzen, 1995).

Amin	Geschätzter Ausstoß / Gg N/a						Globale Emission
	Viehhaltung					Biomassen- verbrennung	
	Rinder	Schweine	Geflügel	Pferde	Schafe		
<b>NH<sub>3</sub></b>	17 600	2 600	1 500	400	120	1 770±1 180	50 000±30 000
<b>MA</b>	20±11	1,4±0,3	0,95±0,75	0,2±0,2	1,4±0,8	29±13	83±26
<b>DMA</b>	11±7	0,35±0,15	0,6±0,4	0,1±0,1	0,8±0,5	20±11	33±19
<b>TMA</b>	94±24	5±2	2,05±0,55	0,5±0,3	6,8±2,3	11±4	169±33
<b>Amine</b>							
<b>Gesamt</b>	125±42	6,75±2,45	3,8±1,9	0,8±0,6	9,9±4,5	60±28	285±78

TMA kommt am häufigsten in der Atmosphäre vor, da es von einer größeren Anzahl von Quellen emittiert wird und häufig auch in größerer Menge. Die globalen Emissionen liegen dennoch zwei bis drei Größenordnungen unter denen von Ammoniak. In ländlichen Gebieten werden höhere Konzentrationen als in Städten gemessen. Hierfür werden Viehhaltung und Landwirtschaft als Quellen angenommen (Grönberg *et al.*, 1992a), zum Beispiel verursachen Decarboxylationsreaktionen im Magen-Darm-Trakt der Tiere und in den Tierexkrementen durch anaerobe Bakterien hohe Emissionen. Innenluftmessungen in Ställen zeigen Konzentrationen von mehreren Mikrogramm pro Kubikmeter (Kallinger und Niessner, 1999).

Ozeane gelten als Senke und Quelle für Amine. Sie können durch Lösungsprozesse aus der Atmosphäre entfernt werden. Allerdings finden auch biologische Zersetzungen von Proteinen, Aminosäuren und anderen organischen Stickstoffverbindungen statt, die zur Freisetzung von Aminen führen. Amine kommen auch in Ausscheidungen und Stoffwechselprodukten maritimer Organismen vor, da viele Wasserpflanzen, Meerestiere und Bakterien Methylamine (MMA, DMA und TMA) enthalten (Calderón *et al.*, 2007; Wang und Lee, 1994). Deshalb emittieren Ozeane ca. 80 Gigagramm Stickstoff pro Jahr in Form von Methylaminen und zählen zu den Hauptquellen atmosphärischer Amine (Ge *et al.*, 2011a).

Abwasser, Industrie und Kraftverkehr gelten global als unbedeutend und können eher lokal von Bedeutung sein (Schade und Crutzen, 1995). In Umgebungsluft misst man

Konzentrationen  $< 1\text{-}14 \text{ nmol N/m}^3$  an aliphatischen Aminen, Ammoniak liegt hingegen im Bereich von  $\sim 1\ 000 \text{ nmol N/m}^3$  (Cornell *et al.*, 2003). In Tabelle 5 befinden sich Beispiele für Gasphasenkonzentrationen von Methylaminen. In Tabelle 6 sind verschiedene bekannte Quellen an Methyl- und Ethylaminen aufgelistet. Man erkennt, dass die Art der Quellen sehr vielfältig ist.

**Tabelle 5:** Gasphasenkonzentration von Methylaminen in Umgebungsluft (Ge *et al.*, 2011a).

Ort	MMA	DMA	TMA	Literaturquelle
Industriegebiet	15 – 120 ppbv	0 - 131 ppbv	0 - 121 ppbv	(Fuselli <i>et al.</i> , 1982)
Küstengebiet Hawaii	$11 \pm 5 \text{ pmol/m}^3$	$93 \pm 51 \text{ pmol/m}^3$	$30 \pm 19 \text{ pmol/m}^3$	(Van Neste <i>et al.</i> , 1987)
Rhode Island	$52 \pm 12 \text{ pmol/m}^3$	$240 \pm 40 \text{ pmol/m}^3$	$100 \pm 40 \text{ pmol/m}^3$	(Van Neste <i>et al.</i> , 1987)
Malmö (Küste Schweden)	$200 \pm 50 \text{ pmol/m}^3$	$50 \pm 20 \text{ pmol/m}^3$	$390 \pm 140 \text{ pmol/m}^3$	(Grönberg <i>et al.</i> , 1992b)
Schweden ländlich	$10 \pm 3 \text{ pptv}$	$1,8 \pm 0,6 \text{ pptv}$	$41 \pm 14 \text{ pptv}$	(Grönberg <i>et al.</i> , 1992a)
Schweden städtisch	$16 \pm 5 \text{ pptv}$	$0,5 \pm 0,3 \text{ pptv}$	$5,2 \pm 2 \text{ pptv}$	(Grönberg <i>et al.</i> , 1992a)
Ackerbaugebiet	41 - 289 pptv	21 - 76 pptv	89 - 108 pptv	(Schade und Crutzen, 1995)
Arabisches Meer	$37 - 241 \text{ pmol/m}^3$	$16 - 870 \text{ pmol/m}^3$	$0 - 13 \text{ pmol/m}^3$	(Gibb <i>et al.</i> , 1999)

**Tabelle 6:** Bekannte Quellen von Methyl- und Ethylaminen (Ge *et al.*, 2011a).

Amin	Bekannte Quelle
MMA	Nutztierhaltung (Rinder und Schweine), Fischverarbeitung, Industrie, Kraftverkehr, Abwasser, Erde, Mülldeponien, Tabakrauch, Nahrungsmittel, Bakterien, Ozeane, Verbrennung von Biomasse, Vegetation
DMA	Nutztierhaltung (Rinder), Fischverarbeitung, (Chemie-) Industrie, Kraftverkehr, Abwasser, Erde, Mülldeponie, Tabakrauch, Nahrungsmittel, Bakterien, Ozeane, Verbrennung von Biomasse
TMA	Nutztierhaltung (Rinder, Schweine und Geflügel), Tierkörperverwertung, Fischverarbeitung, Maisstärke Herstellung, (Chemie- und Leder-) Industrie, Kraftverkehr, Abwasser, Erde, Mülldeponien, Tabakrauch, Nahrungsmittel, Ozeane, Verbrennung von Biomasse, Vegetation
MEA	Nutztierhaltung (Rinder und Schweine), Fischverarbeitung, Kraftverkehr, Abwasser, Mülldeponie, Tabakrauch, Nahrungsmittel, Bakterien
DEA	Nutztierhaltung (Rinder), Fischverarbeitung, (Milch-, Textil-, Lösungsmittel- und Chemie-) Industrie, Kraftverkehr, Abwasser, Mülldeponien, Tabakrauch
TEA	Nutztierhaltung (Rinder und Schweine), Lösungsmittelindustrie, Abwasser

### 1.2.1.1 Beispiele für Pflanzen als Aminquellen

Zwei Beispiele für biogene Quellen sind die Pflanzen Einjähriges Bingelkraut (*Mercurialis annua* L.) und Stinkender Gänsefuß (*Chenopodium vulvaria* L.). Sie tragen nicht maßgeblich zur globalen Aminemission bei, werden in dieser Arbeit aber stellvertretend für Emissionen der Vegetation untersucht, da sie schon lange für die Emission von Methylaminen bekannt sind (Cromwell, 1949; Cromwell, 1950), sich auf Grund ihrer Größe für Kammerexperimente eignen und im Botanischen Garten der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angepflanzt werden können. Die Pflanzen in den Abbildungen 6 und 7 wurden für diese Arbeit gezüchtet.



**Abbildung 6:** Einjähriges Bingelkraut (*Mercurialis annua* L.).



**Abbildung 7:** Stinkender Gänsefuß (*Chenopodium vulvaria* L.).

### 1.2.2 Die Rolle von Aminen in der Atmosphäre

Trotz ihrer dargestellten Relevanz werden Amine nur in wenigen Modellrechnungen berücksichtigt. Das liegt vor allem daran, dass nur wenig über ihre thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften bekannt ist. Auf Grund ihres hohen Dampfdrucks werden kurzkettige aliphatische Amine meist in der Gasphase vermutet und ihre Gas-Partikel-Partitionierung kaum berücksichtigt. Amine sind aber sehr gut wasserlöslich, deshalb ist es wahrscheinlich, dass sie in wässrigen Aerosolen gelöst werden. Aufgrund ihrer Basizität ist der Lösungsvorgang stark pH-abhängig. In flüssigen wasserhaltigen Aerosolen können Amine mit organischen Säuren und Carbonylverbindungen zu Iminen, Enaminen, Säureamiden und Imidazolderivaten reagieren (Hellén *et al.*, 2014; Kanakidou *et al.*, 2005; Murphy *et al.*, 2007; Qiu und Zhang, 2013; Sellegri *et al.*, 2005). In Abbildung 8 ist der Kreislauf von Aminen in der Atmosphäre dargestellt.

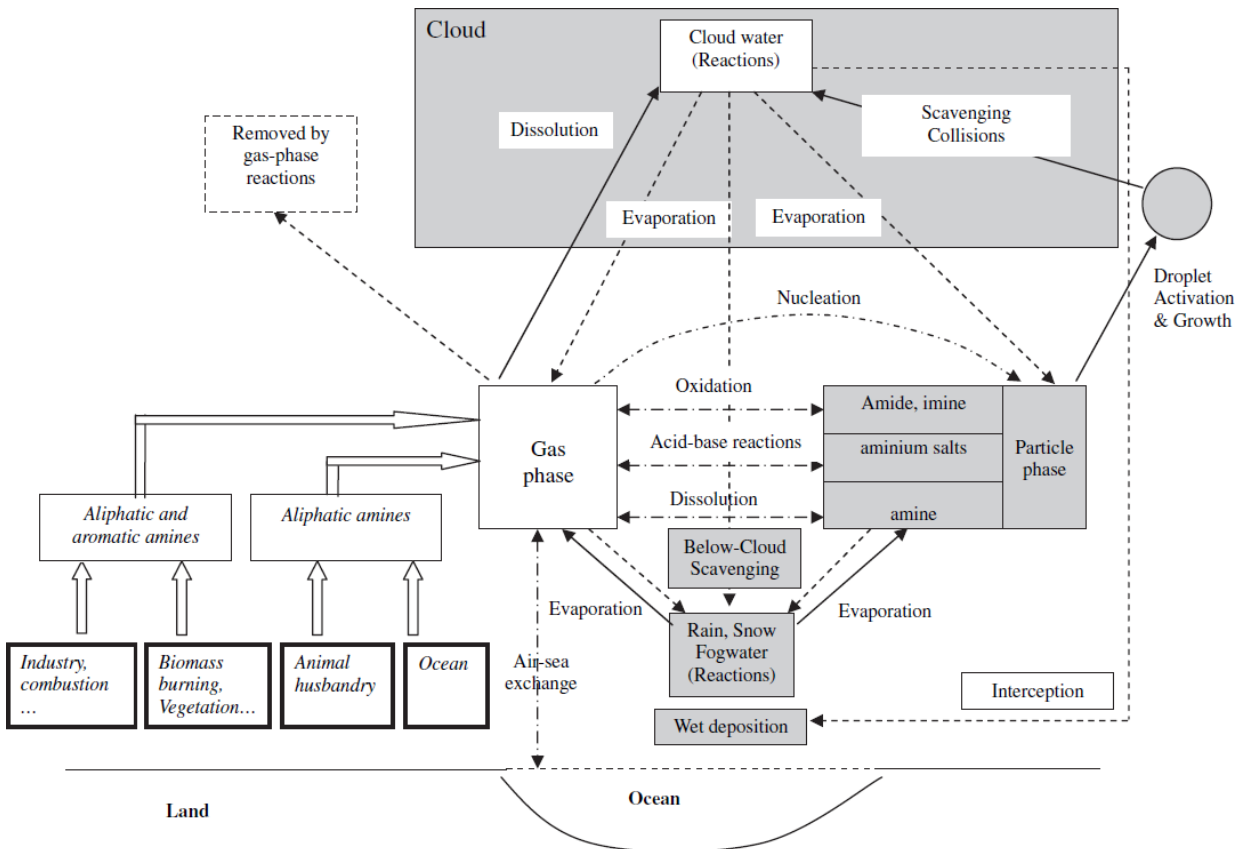


Abbildung 8: Atmosphärischer Amin-Kreislauf (Ge *et al.*, 2011a).

Als starke Basen können aliphatische Amine schnell in Säure-Base-Reaktionen umgesetzt werden und gasförmige atmosphärische Säuren (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in der Gasphase oder an

Partikeloberflächen neutralisieren. Ähnlich wie Ammoniak bilden sie dann Salzpartikel. Amine sind stärkere Basen als Ammoniak und können daher auch in Gegenwart größerer Ammoniakkonzentrationen von Bedeutung sein (Ge *et al.*, 2011a; Kulmala und Petäjä, 2011; Qiu und Zhang, 2013; Sorooshian *et al.*, 2008).

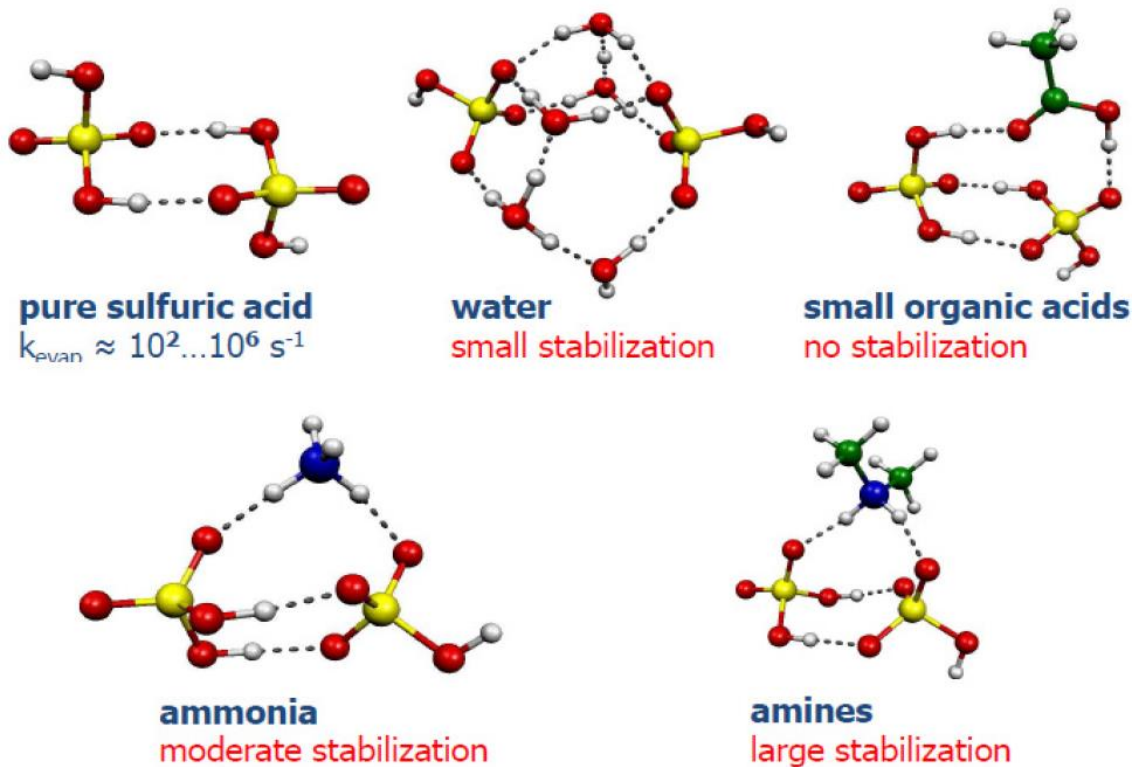
In der Gasphase werden Amine häufig durch Hydroxyl-Radikale ( $\bullet\text{OH}$ ), Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ ) oder Ozon ( $\text{O}_3$ ) oxidiert und bilden dann sekundäre organische Aerosole (Murphy *et al.*, 2007). Die atmosphärische Lebensdauer kurzkettiger aliphatischer Amine liegt im Bereich von Stunden und wird hauptsächlich durch die Reaktion mit  $\bullet\text{OH}$  begrenzt. Die Lebensdauer von Ammoniak ist mit 72,3 Tagen deutlich länger (Ge *et al.*, 2011a; Hellén *et al.*, 2014).

Amine können also durch Säure-Base-Reaktionen, Oxidationen oder Lösungsprozesse von der Gas- in die Partikelphase wechseln. Auf Grund der hohen Basizität werden Säure-Base-Reaktionen als wichtigster Weg vermutet. In Kammerexperimenten wurden Gasphasenreaktionen zwischen Aminen und Salpeter- oder Schwefelsäure untersucht und es wurde gezeigt, dass sie Alkylammoniumnitrate oder -sulfate bilden (Angelino *et al.*, 2001; Murphy *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2008). Alkylammoniumchloride und -nitrate können sich auch bei niedrigen Temperaturen in der Atmosphäre bilden. So wurden im Winter Ionensignale von  $^{58}(\text{C}_3\text{H}_8\text{N})^+$ ,  $^{59}(\text{C}_3\text{H}_9\text{N})^+$ ,  $^{86}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})^+$ ,  $^{100}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N})^+$  und  $^{101}(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N})^+$  in Toronto, und in Logan, Utah in atmosphärischen *fine-mode*-Partikeln gefunden. Sie werden TMA, DEA, TEA und den dazugehörigen Kationen zugeordnet (Angelino *et al.*, 2001; Ge *et al.*, 2011a).

Theoretische Studien zeigen, dass Amine sowohl in neutralen, als auch ionen-induzierten Schwefelsäure-Wasser-Nukleationsprozessen effektiver sind als Ammoniak und somit an der Bildung von thermodynamisch stabilen Clustern und ihrem Wachstum beteiligt sind. Säure-Amin-Wasser-Komplexe haben eine größere thermodynamische Stabilität als Säure-Ammoniak-Wasser-Komplexe. Trimethylamin und Dimethylamin können Schwefelsäure-Cluster besonders gut stabilisieren. Die Komplexe haben eine starke Protonen-Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen und daher ionischen Charakter (Berndt *et al.*, 2014; Jen *et al.*, 2014; Loukonen *et al.*, 2010; Rozenberg *et al.*, 2014; Yu *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2012).

Abbildung 9 auf der folgenden Seite zeigt die Stabilisierung von Schwefelsäure-Clustern durch verschiedene Verbindungen und ihre räumliche Anordnung. Besonders Dimethylamin

wurde im Zusammenhang mit Nukleationsprozessen in Feldmessungen und Kammerexperimenten untersucht. So wurde in Hyytiälä (Finnland) die Konzentration an Dimethylammoniumkationen ( $\text{DMA}^+$ ) in Partikeln des *accumulation modes* gemessen. Während Nukleationsereignissen war die  $\text{DMA}^+$ -Konzentration 30-mal höher als an Tagen, an denen keine Nukleationsereignisse stattfanden. Diese Messungen deuten darauf hin, dass Dimethylammoniumsulfat und -hydrogensulfat an Partikelneubildungen beteiligt sind (Kulmala *et al.*, 2001; Mäkelä *et al.*, 2001). Am CERN (*Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire*) wurde mit Hilfe der CLOUD-Kammer (*Cosmics Leaving Outdoor Droplets*) gezeigt, dass Dimethylammoniumkonzentrationen von 5 pptv Partikelbildungsraten mehr als 1 000-fach stärker ansteigen lassen als eine Konzentration von 250 pptv Ammoniak. Durch die bessere Stabilisierung nimmt die Verdunstung ab und die Keimbildung wird beschleunigt. In einigen Regionen können die beobachteten Partikelbildungsraten damit bereits erklärt werden, in anderen Regionen müssen andere ternäre Cluster verantwortlich sein (Almeida *et al.*, 2013; Kürten *et al.*, 2014).



**Abbildung 9:** Stabilisierung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clustern durch verschiedene Verbindungen (Kerminen *et al.*, 2010).

### 1.2.3 CO<sub>2</sub>-Abscheidung und Speicherung durch Aminwäsche

Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) wirkt in der Atmosphäre als Treibhausgas und gilt als Hauptursache der globalen Erderwärmung (IPCC, 2014). Eine Möglichkeit um CO<sub>2</sub> aus Umgebungsluft und Abgasen abzuscheiden und anschließend zu speichern, stellt das Verfahren der Aminwäsche dar. Beim Einsatz dieser Technik werden allerdings Amine in die Atmosphäre emittiert. Sollte die Aminwäsche breite Anwendung finden, wird sie zu einer nicht vernachlässigbaren Quelle für atmosphärische Amine werden. Diese Amine sind häufig giftig, könnten zu einer Bildung von sekundärem organischem Aerosol führen und dadurch Einfluss auf Klima und Wetter nehmen (vergleiche Abschnitt 1.1.5, S. 22 und Abschnitt 1.2.2, S. 32). Bisher fehlt eine Technik, um die Emissionen der Anlage zu überwachen und in Echtzeit zu quantifizieren.

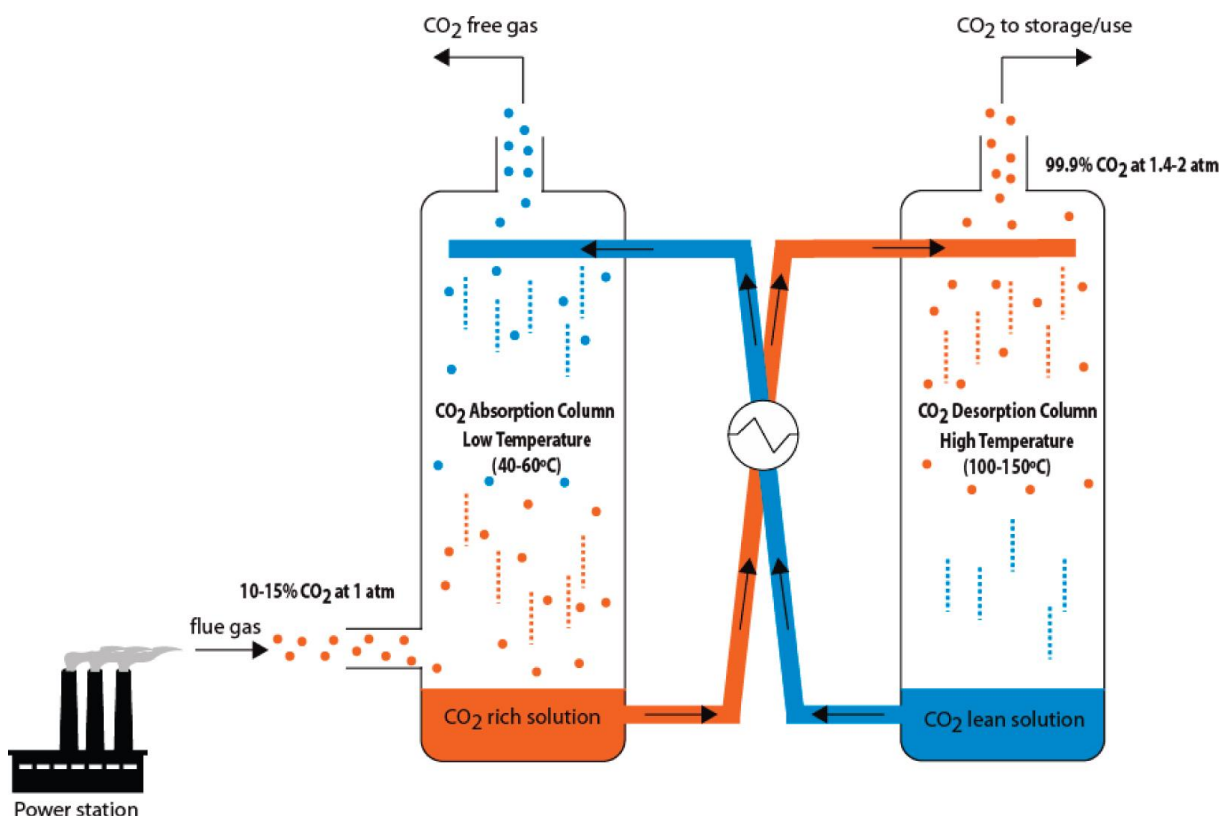


Abbildung 10: Schematischer Aufbau der industriellen Aminwäsche (Puxty *et al.*, 2009).

In Abbildung 10 ist der schematische Aufbau der industriellen Aminwäsche dargestellt. CO<sub>2</sub>-haltiges Abgas wird mit wässriger Aminlösung gewaschen und anschließend in die Umgebungsluft emittiert. Diese Abluft enthält dann fast kein CO<sub>2</sub> mehr, dafür aber Amine.

Die wässrige Aminlösung wird anschließend an anderer Stelle erhitzt, gibt CO<sub>2</sub> ab, welches gesammelt wird, und wird wiederverwendet. Für diese Technik sind Mono-, Di- und Triethanolamin am attraktivsten, aber auch Alkylamine sind in der Diskussion. Manche Amine, die eingesetzt werden, haben eine hohe Verdunstungsrate, sodass bis zu 8,5 mg/m<sup>3</sup> an Amin-Stickstoff emittiert wird. Das entspricht einem Verlust von 1,6 kg Aminlösung pro Tonne CO<sub>2</sub>. In der Nähe von Aminwäsche-Anlagen wurden Aminkonzentrationen im unteren ppm-Bereich gemessen (Ge *et al.*, 2014; Ge *et al.*, 2011a; Lepaumier *et al.*, 2009; Puxty *et al.*, 2009).

## 2. Analytische Methoden und Instrumente

In diesem Kapitel werden die Funktionsweisen aller eingesetzten Geräte und die zugrundeliegenden analytischen Techniken erläutert. Instrumente und Methoden, die in Kooperationen oder lediglich für Vergleichsmessungen zum Einsatz kamen, werden ausgelassen.

### 2.1 Massenspektrometrie

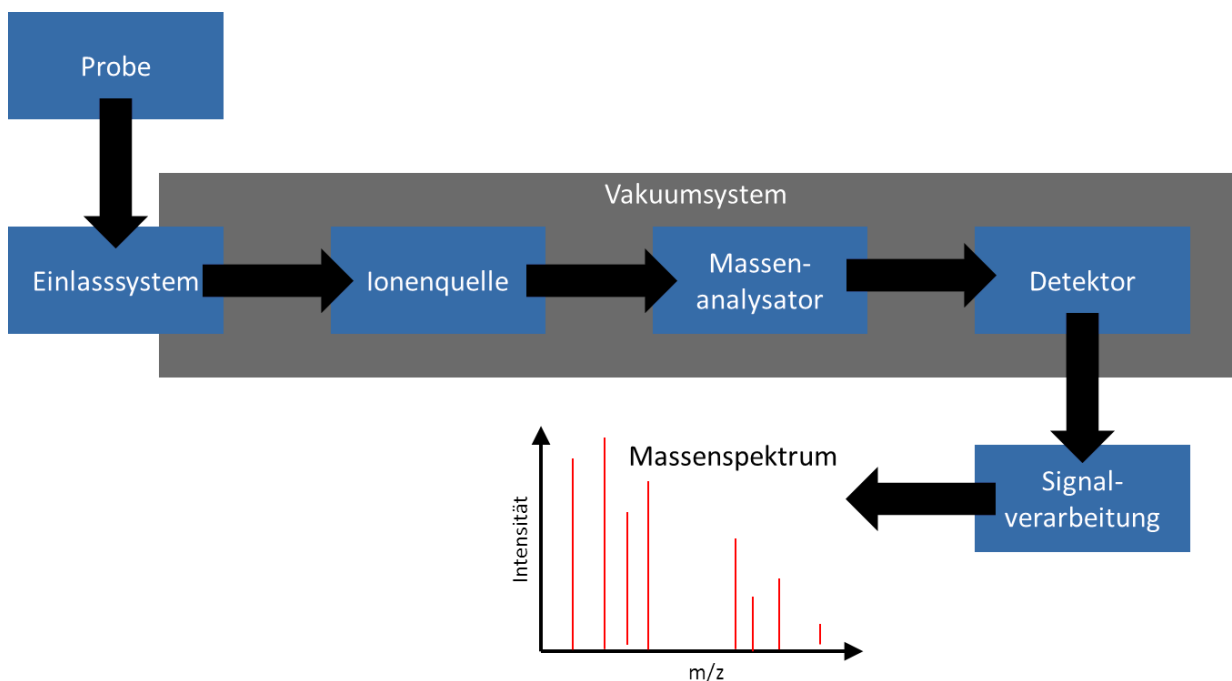


Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers.

Massenspektrometrie ist eine destruktive Methode, das heißt, dass der Analyt bei der Messung verbraucht wird und nicht zurückgewonnen werden kann. In Abbildung 11 ist der generelle Aufbau von Massenspektrometern schematisch dargestellt. Zunächst wird die Probe über ein Einlasssystem ins Massenspektrometer geleitet und damit ins Vakuum überführt. Dort werden in der Ionenquelle neutrale Analytmoleküle ionisiert (es gibt auch Ausnahmen, wie die chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck, bei denen das Vakuum erst hinter der Ionenquelle beginnt). Die Analytionen werden im Massenanalysator nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis räumlich oder zeitlich getrennt und treffen anschließend auf einen Detektor. Dieser wandelt das Signal auftreffender Ionen in messbaren elektrischen Strom um, diese Signale werden dann in der Regel von einem Computer verarbeitet. Spezies können dabei sowohl identifiziert als auch quantifiziert werden. Man stellt die Ergebnisse

dann als Massenspektrum dar. Hierfür wird die Intensität der Signale beziehungsweise die Häufigkeit der Ionen gegen das Masse-zu-Ladung-Verhältnis aufgetragen.

Durch Kollisionen mit Gasteilchen werden Analytione von ihren Bahnen abgelenkt. Um das zu verhindern, ist es nötig, dass sich Ionenquelle, Massenanalysator und Detektor im Vakuum befinden. Die mittlere freie Weglänge  $L$  ist vom Druck abhängig und gibt an, welche Strecke ein Teilchen durchschnittlich zurücklegt, ohne mit einem anderen Teilchen zu kollidieren. In der Massenspektrometrie muss  $L$  mindestens so groß wie die Flugbahn durch den Massenanalysator sein. Die mittlere freie Weglänge ist gegeben als:

$$L = \frac{kT}{\sqrt{2} p \sigma} \quad (2)$$

Über Gleichung (2) lässt sich der Maximaldruck  $p$  errechnen, der höchstens im Massenspektrometer vorhanden sein darf.  $T$  ist die Temperatur,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $\sigma$  der Stoßquerschnitt. In der Massenspektrometrie ist die Auflösung  $R$  definiert als:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (3)$$

Dabei ist  $m$  die Masse, bei der die Auflösung bestimmt wird und  $\Delta m$  der minimale Massenunterschied, den zwei Ionen haben dürfen, um gerade noch voneinander getrennt werden zu können und somit als aufgelöst zu gelten. Je nach Definition bezieht man sich bei  $\Delta m$  auf zwei benachbarte Signale und 10 % der Signalhöhe oder auf die Halbwertsbreite eines einzelnen Signals (Cammann, 2001; De Hoffmann und Stroobant, 2007; Gross, 2004).

### 2.1.1 Einlasssysteme

Der Analyt wird über das Einlasssystem in das Massenspektrometer und damit ins Hochvakuum überführt. Dabei muss er in der richtigen Menge und ohne Diskriminierung einzelner Spezies ins Gerät gelangen. Damit das Vakuum aber erhalten bleibt, darf nicht zu viel Analyt und keine oder nur wenig Umgebungsluft ins Gerät gelangen. In Abschnitt 2.2.1, S. 49 wird das Einlasssystem des Aerosolmassenspektrometers (AMS) genauer erklärt, welches ein sehr spezielles System ist und keine breite Anwendung findet.

### 2.1.2 Ionenquellen

Sehr viele verschiedene Arten von Ionenquellen werden in der Praxis eingesetzt. Sie haben verschiedene Vor- und Nachteile, die je nach Art der Probe, des Analyten, des Massenanalysators und der analytischen Fragestellung wichtig sind. Häufig verwendete Techniken sind Elektronenstoßionisierung (engl.: *electron ionization*, EI), chemische Ionisierung (engl.: *chemical ionization*, CI), chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck (engl.: *atmospheric pressure chemical ionization*, APCI) und *Elektrospray*-Ionisierung (engl.: *electrospray ionization*, ESI). Bei der Ionisierung der Analytmoleküle können Molekülionen und Fragmentionen entstehen. Ein Fragmention bildet sich durch den Zerfall eines Molekülions, indem Fragmente des Moleküls abgespalten werden. Das Verhältnis an Fragmentionen zu Molekülionen ist davon abhängig, wie stabil das jeweilige Molekülion ist und wie viel überschüssige Energie bei der jeweiligen Ionisierungstechnik auf das Analytmolekül übertragen wird. Techniken, die viel überschüssige Energie übertragen und dadurch viele Fragmentionen erzeugen, nennt man „harte“ Ionisierungstechniken. Techniken, die zu nur geringer Fragmentierung führen, bei denen also viele Molekülionen erhalten bleiben, nennt man „weiche“ Ionisierungsmethoden. Im Aerosolmassenspektrometer wird per Elektronenstoß ionisiert, dies gilt als die härteste Ionisierungstechnik überhaupt (De Hoffmann und Stroobant, 2007; Gross, 2004). Ihre Funktionsweise soll im Folgenden näher erläutert werden.

### 2.1.2.1 Elektronenstoßionisierung

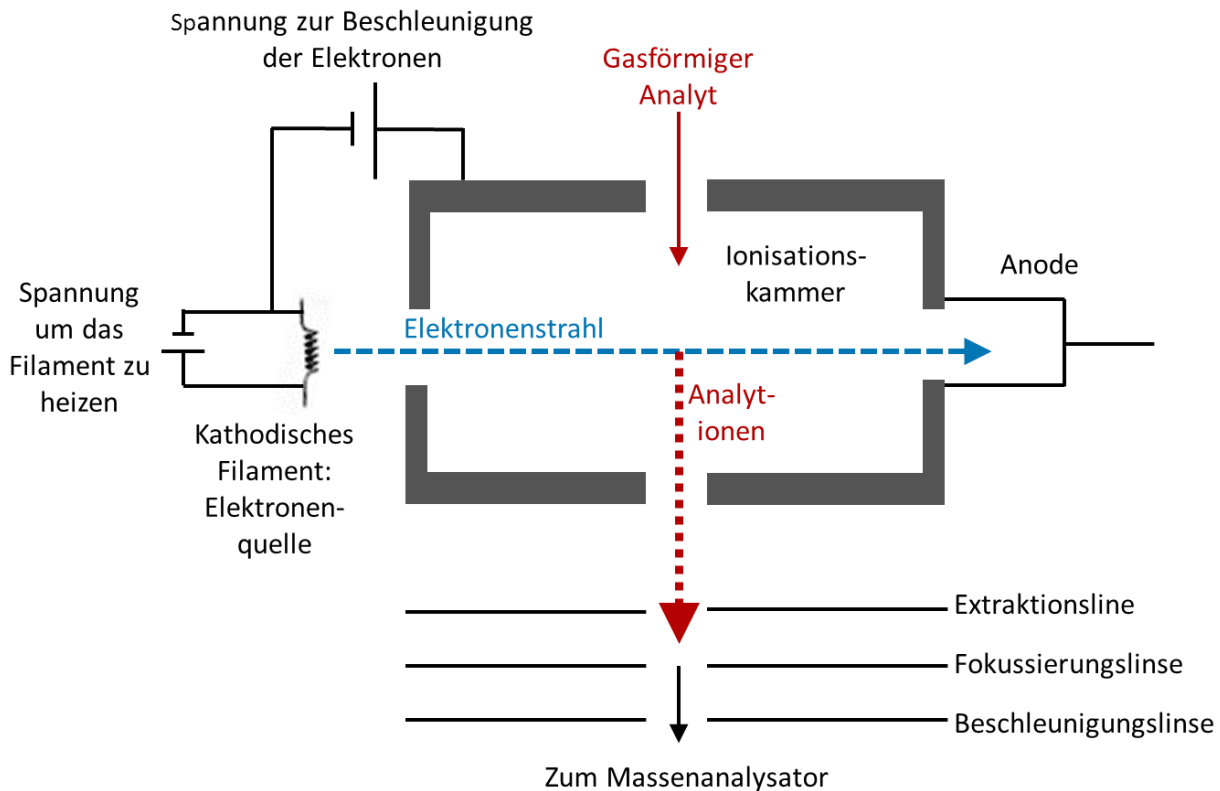


Abbildung 12: Schematischer Aufbau einer EI-Quelle (De Hoffmann und Stroobant, 2007).

In der Elektronenstoßionisierung (EI) werden Elektronen aus einem Filament emittiert und durch ein elektrisches Potentialgefälle beschleunigt (Abbildung 12). Die Bewegungsenergie der Elektronen hängt dabei von der Beschleunigungsspannung ab, die sie durchlaufen. Sie werden zu einem Primärelektronenstrahl fokussiert, der auf den Bereich gerichtet ist, in dem die Ionisierung stattfinden soll.

Wenn ein beschleunigtes Elektron auf ein Analytmolekül trifft, dann wird ein Elektron aus dem Molekül herausgeschlagen und das Molekülion  $M^{*+}$  entsteht, wie in Gleichung (4) auf der folgenden Seite. Da das Analytmolekül vorher nicht radikalisch war, ist das Molekülion ein Radikalkation. Durch überschüssige Energie, die vom Primärelektron auf das Molekül übertragen wurde, kommt es unmittelbar in der Ionenquelle zur Fragmentierung des Molekülions innerhalb von Mikrosekunden. Es können sich dabei radikalische Fragmentionen (engl.: *odd electron ion*,  $OE^{*+}$ ) bilden, wie in Gleichung (5), wenn ein neutrales Fragment mit gerader Elektronenzahl (engl.: *neutral*,  $N$ ) abgespalten wird. Wird ein Radikal (engl.: *radical*,  $R^*$ ) abgespalten, wie in Gleichung (6), dann bilden sich Fragmentionen mit gerader Elektronenzahl (engl.: *even electron ion*,  $EE^+$ ).



Die gebildeten Fragmentionen  $OE^{\bullet+}$  und  $EE^{+}$  können weiter zerfallen. Molekülion und/oder Fragmentionen können im Massenspektrum sichtbar sein. Durch diese Signale und ihre relativen Intensitäten kann man Rückschlüsse auf den Analyten ziehen. Fragmente ohne elektrische Ladung, wie  $N$  und  $R^{\bullet}$  werden nicht detektiert.

In Abbildung 13 ist die Ionisierungseffizienz als Funktion der Energie der beschleunigten Primärelektronen zu sehen. Die Ionisierungsenergie (IE) des betrachteten Analytmoleküls stellt hierbei einen Schwellenwert dar. Ionen werden erst gebildet, wenn die Energie der Primärelektronen diesen Wert überschreitet. Bei den meisten Verbindungen liegt die Ionisierungsenergie zwischen 7 und 15 eV. Steigt die Energie der Primärelektronen, so nimmt die Anzahl der gebildeten Ionen pro Primärelektron zunächst zu, bis man bei 70 eV ein Maximum in der Ionenausbeute erreicht. Steigt die Primärelektronenenergie weiter an, so fällt die Ionenausbeute langsam wieder ab. Bei 70 eV sind die Wechselwirkungen zwischen Analytmolekül und Primärelektron und dadurch auch die Ionisierungseffizienz maximal, da dann die De-Broglie-Wellenlänge der Primärelektronen im Bereich der Bindungslänge von organischen Molekülen liegt. Bei zu großen Energien wird die De-Broglie-Wellenlänge der Primärelektronen kürzer und die Analytmoleküle werden für sie transparent.

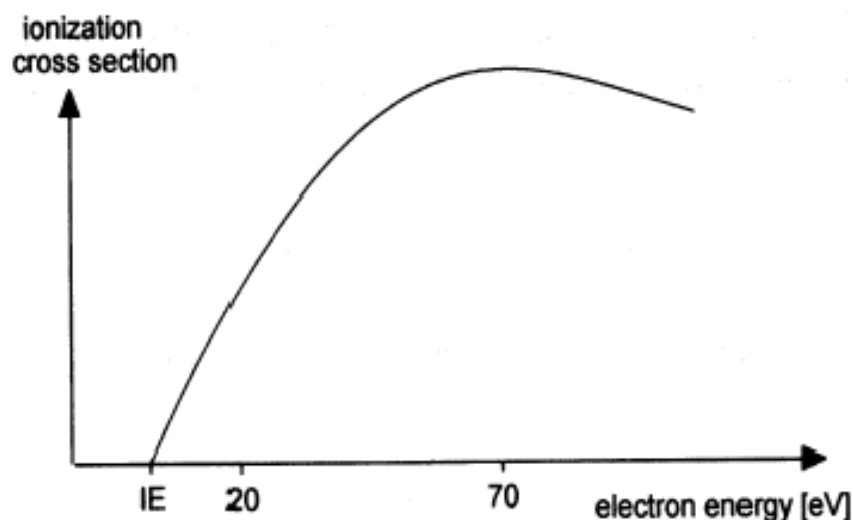


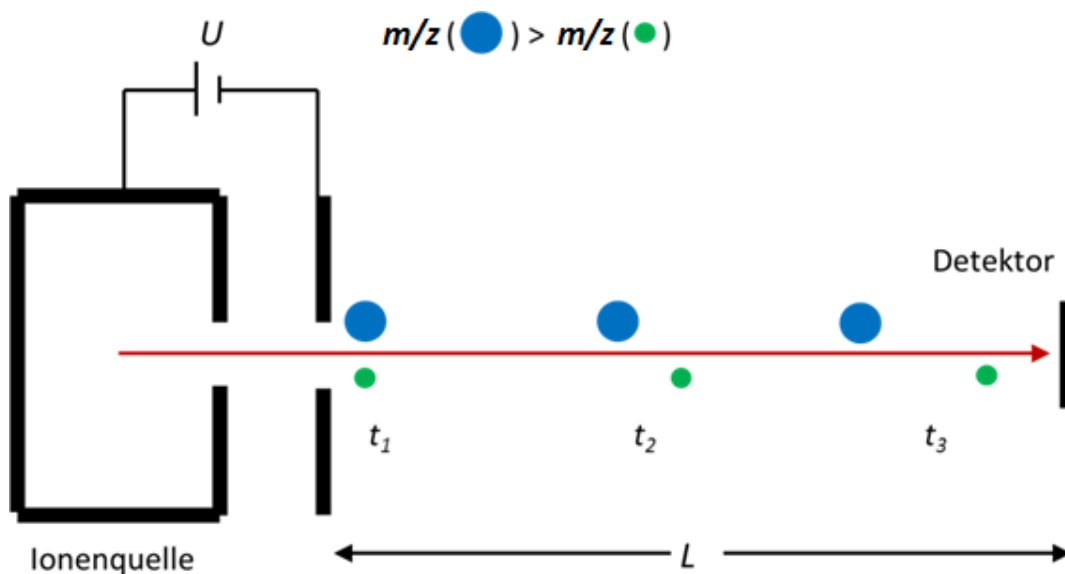
Abbildung 13: Ionisierungseffizienz aufgetragen gegen die Primärelektronenenergie (Schröder, 1991).

Primärelektronen mit höherer kinetischer Energie übertragen mehr überschüssige Energie auf den Analyten, sodass die Molekülonen stärker zur Fragmentierung neigen. Dadurch wachsen Signalintensitäten bei kleineren Masse-zu-Ladung-Verhältnissen, während schwerere Fragmente und Molekülonen seltener detektiert werden. Häufig sind aber gerade diese Signale interessant für die Identifizierung des Analyten. Wenn man einen größeren Anteil an Molekülonen und Fragmenten größerer Masse-zu-Ladung-Verhältnisse haben will, dann kann man bei Primärelektronenenergien knapp über der Ionisierungsenergie bei etwa 20 eV arbeiten. Diese Massenspektren nennt man dann Nieder-Elektronenvolt-Spektren. Sie enthalten weniger Signale und sind einfacher zu interpretieren, aber nur schlecht reproduzierbar und haben eine höhere Nachweisgrenze auf Grund der geringeren Ionisierungseffizienz. Da man bei 70 eV die höchste Ionenausbeute hat und Massenspektren gut reproduziert werden können, wird meistens bei 70 eV gearbeitet und man findet in den meisten Datenbanken (NIST; SDBS) 70 eV-Massenspektren. Bei der Elektronenstoßionisierung hat man generell nur eine sehr geringe Ionenausbeute. Nur ein Analytmolekül von etwa 1 000 wird ionisiert (Dass, 2007; De Hoffmann und Stroobant, 2007; Gross, 2004).

### 2.1.3 Massenanalysatoren

Im Massenanalysator werden Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis ( $m/z$ ) getrennt. Es gibt viele unterschiedliche Varianten, die in zwei Gruppen unterteilt werden: in kontinuierlich und gepulst arbeitende Massenanalysatoren. Kontinuierlich arbeitende Massenanalysatoren, wie Sektorfeld- und Quadrupolgeräte, scannen bei kontinuierlichem Ionenfluss sequenziell die einzelnen Masse-zu-Ladung-Verhältnisse nacheinander. Beispiele für gepulst arbeitende Massenanalysatoren sind Flugzeitmassenspektrometer, Fourier-transformierte Ionencyclotron-Resonanz-Geräte und Ionenfallen. Ionen werden hier gepulst in den Massenanalysator gegeben, dabei wird die Intensität aller Masse-zu-Ladung-Verhältnisse simultan bestimmt. In das hier verwendete HR-ToF-AMS ist ein Flugzeitmassenanalysator integriert.

#### 2.1.3.1 Flugzeitmassenanalysator



**Abbildung 14:** Schematischer Aufbau eines linearen Flugzeitmassenspektrometers mit einem Beispiel zur Trennung zweier Masse-zu-Ladung-Verhältnisse zu den Zeitpunkten  $t_1$ ,  $t_2$  und  $t_3$  ( $U$  = Beschleunigungsspannung,  $L$  = Flugstrecke).

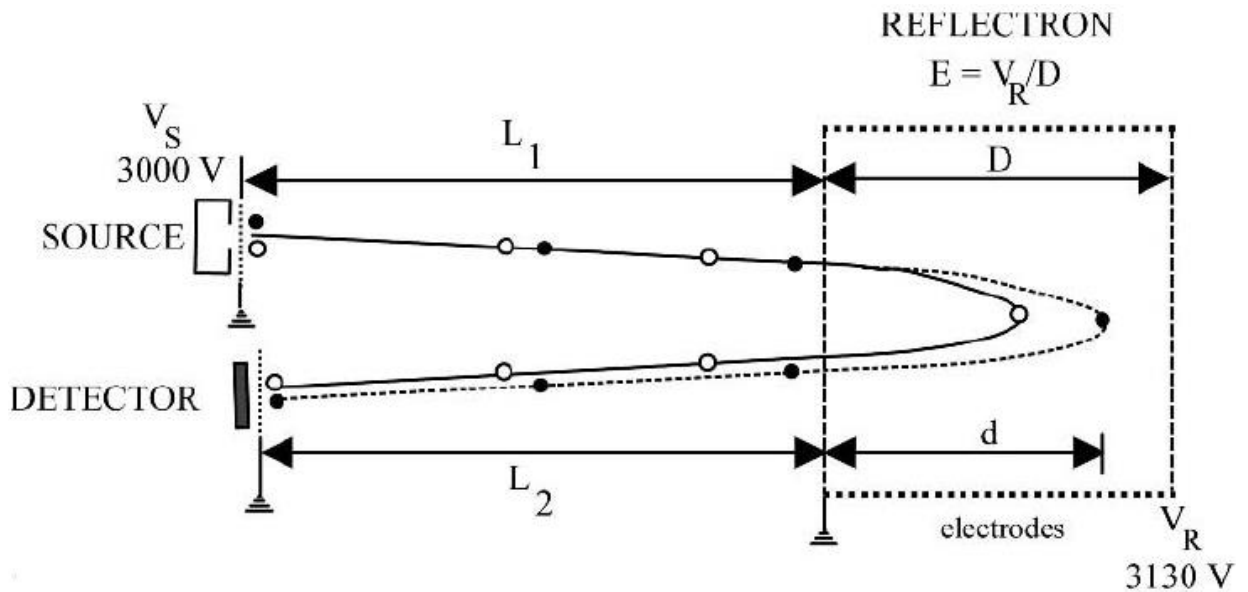
In einem Flugzeitmassenanalysator (engl.: *Time-of-Flight*, ToF) durchlaufen die Ionen ein elektrisches Feld mit dem Beschleunigungspotential  $U$ . Danach besitzen alle Ionen eine identische Bewegungsenergie, aber unterschiedliche Geschwindigkeiten, die von ihrer Masse abhängen. In Abbildung 14 ist der schematische Aufbau eines linearen ToF-MS (*Time-of-Flight Mass Spectrometer*) dargestellt. Schwerere Ionen erreichen durch das

Beschleunigungspotential  $U$  eine geringere Geschwindigkeit und brauchen so eine längere Flugzeit  $t$ , um die Flugstrecke  $L$  zum Detektor zu durchlaufen. Gleichung (7) zeigt den Zusammenhang zwischen Masse-zu-Ladung-Verhältnis ( $m/z$ ) und Flugzeit  $t$ :

$$\left(\frac{m}{z}\right) = 2 e U \frac{t^2}{L^2} \quad (7)$$

Ionen müssen gepulst in den *ToF*-Massenanalysator geleitet werden, damit man einen zeitlich definierten gemeinsamen Startpunkt für alle Ionen hat. Anderenfalls können leichtere Ionen, die später in den Massenanalysator gelangen, gleichzeitig mit schwereren Ionen am Detektor ankommen und eine Zuordnung wäre unmöglich. Ionenpulse erzeugt man durch eine gepulste Beschleunigungsspannung, dabei muss die Zeit zwischen zwei Pulsen lang genug sein, dass auch die schwersten Ionen im System genug Zeit haben am Detektor anzukommen. Die Flugzeiten der Ionen liegen im Bereich von Mikrosekunden. Pulsfrequenzen von 20 bis 30 kHz sind in der Praxis möglich. Dadurch erhält man 20 000 bis 30 000 Massenspektren pro Sekunde, bei denen alle Ionen simultan und mit vergleichsweise niedrigen Nachweisgrenzen gemessen werden.

Ionen können vor Pulsbeginn bereits verschiedene Startgeschwindigkeiten oder verschiedene Aufenthaltsorte in der Pulserregion haben, wodurch sie verschiedene Potentialgefälle passieren, wenn die Beschleunigungsspannung angelegt wird. Dadurch entsteht eine Energiedispersion, das heißt, dass Ionen gleicher Masse unterschiedliche Endgeschwindigkeiten erreichen und sich die Auflösung des Massenspektrometers verschlechtert. Durch ein Reflektron (siehe Abbildung 15, auf der folgenden Seite) kann die Energiedispersion verringert und dadurch die Auflösung verbessert werden. Bei einem Reflektron handelt es sich um ein elektrisches Feld, das ankommende Ionen abbremst und in entgegengesetzter Richtung beschleunigt. Dadurch wird die Flugbahn der Ionen verlängert und V-förmig. Ionen mit höherer kinetischer Energie tauchen tiefer ins elektrische Feld des Reflektrons ein, dadurch verlängert sich ihre Flugbahn stärker als die Flugbahn von Ionen mit geringerer kinetischer Energie. Das gleicht die höhere Geschwindigkeit aus und Ionen gleicher Masse, aber unterschiedlicher Geschwindigkeit werden fokussiert und kommen zeitgleich am Detektor an. Mit einem zweiten Reflektron bekommt man eine W-förmige, noch längere Flugbahn und kann somit die Auflösung verbessern, während jedoch die Empfindlichkeit abnimmt.



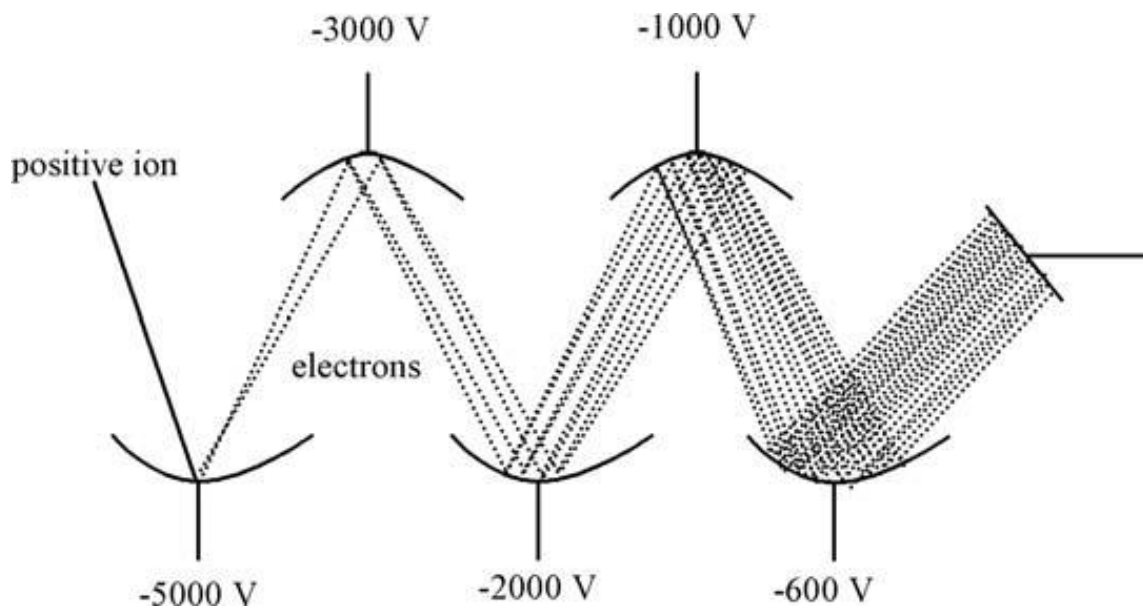
**Abbildung 15:** Aufbau und Funktionsweise eines Reflektrons (De Hoffmann und Stroobant, 2007)

Ein gepulstes Ionenpaket kann auch ohne Energiedispersion eine räumliche Ausdehnung (*space distribution*) besitzen und dadurch die Auflösung verringern. Dies kann durch orthogonale Extraktion verbessert werden, das heißt der kontinuierliche Ionenstrahl, der in Ionenpulse umgewandelt werden soll, verläuft rechtwinklig zur Richtung der Extraktionspulse, also zur späteren Flugbahn. Der kontinuierliche Ionenstrahl kann durch ein Linsensystem oder einen Quadrupol zu einem feinen Strahl fokussiert werden, dadurch haben die Ionen eine sehr geringe räumliche Dispersion in Richtung der späteren Flugbahn im ToF-Massenanalysator. Die Geschwindigkeitsverteilung in Richtung des kontinuierlichen Ionenstrahls ist für die Auflösung dann nicht mehr relevant (Dass, 2007; De Hoffmann und Stroobant, 2007; Gross, 2004).

## 2.1.4 Detektoren

Detektoren in Massenspektrometern wandeln auftreffende Ionen in messbare elektrische Signale um. Dabei muss die Intensität des elektrischen Signals proportional zur Anzahl an auftreffenden Ionen sein, um den Analyt quantifizieren zu können. Meist hat man einen geringeren Ionenfluss, sodass der Detektor das Signal verstärken muss, damit es messbar ist. Deshalb werden in der Massenspektrometrie meist Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) eingesetzt.

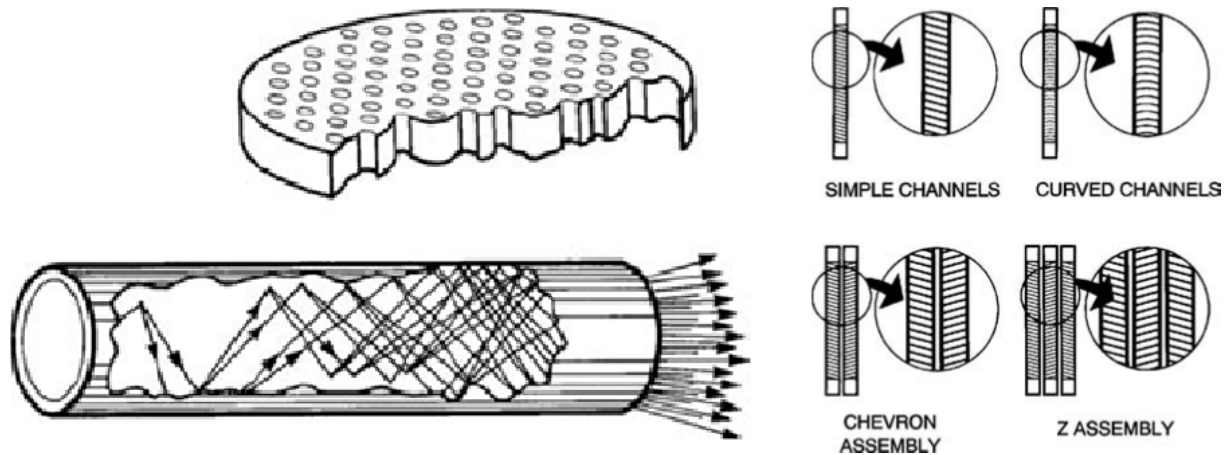
### 2.1.4.1 Sekundärelektronenvervielfacher mit diskreten Dynoden



**Abbildung 16:** Aufbau eines diskontinuierlichen Sekundärelektronenvervielfachers (De Hoffmann und Stroobant, 2007).

Es gibt verschiedene Varianten von Sekundärelektronenvervielfachern. Häufig wird ein diskontinuierlicher SEV mit diskreten Dynoden verwendet. Das ankommende Analyt ion trifft hier auf der stark negativ geladenen Konversionsdynode (-5 000 V) auf, wobei sich ein Elektron aus der Konversionsdynode löst. Jede Dynode hat ein weniger negatives Potential als die vorherige, sodass die Elektronen durch das elektrische Feld von einer zur nächsten Dynode beschleunigt werden. An allen Dynoden liegt dennoch ein negatives Potential an, es gibt also einen Elektronenüberschuss. Durch die Beschleunigung der Elektronen lösen sich an jeder Dynode mehr Elektronen heraus als ankommen. Am Ende der Reihen von Dynoden befindet sich die Auffanganode, sie ist schwach positiv geladen. Der elektrische Strom, der an der Auffanganode ankommt, dient als Messsignal. Man erhält eine Signalverstärkung mit einem Faktor von etwa  $10^7$  (De Hoffmann und Stroobant, 2007; Gross, 2004).

### 2.1.4.2 Die Mikrokanalplatte



**Abbildung 17:** Querschnitt einer MCP (links oben), Elektronenvervielfachung in einem der Kanäle (links unten) und verschiedene Anordnungen der Kanäle und mehrerer MCPs (rechts) (De Hoffmann und Stroobant, 2007).

Bei der Mikrokanalplatte (engl.: *micro-channel plate*, MCP) handelt es sich um einen kontinuierlichen SEV. Sie besteht aus einem halbleitenden Material, das auf beiden Seiten metallisch beschichtet ist. Durch die Halbleiterplatte führen parallele Kanäle mit einem Durchmesser von 6 bis 8  $\mu\text{m}$ . An den Oberflächen wird eine Spannung angelegt, das verursacht ein kontinuierliches Potentialgefälle im Halbleiter. Der Analytostenstrom wird auf die Seite mit dem negativeren Potential gerichtet. Wenn ein Analyt an der Öffnung eines Mikrokanals auftrifft, schlägt es ein Elektron aus dem Halbleitermaterial. Durch das Potentialgefälle wird dieses Elektron im Mikrokanal zur Rückseite der MCP beschleunigt, dabei trifft es immer wieder auf die Kanalwand und schlägt weitere Elektronen aus dem Halbleiter (Abbildung 17 unten links). Am Ende des Kanals verlassen die Elektronen die MCP und werden auf einer Anode hinter der MCP gesammelt. Die Mikrokanäle sind normalerweise nicht senkrecht zur Oberfläche der MCP, sondern um  $10^\circ$  geneigt oder nicht gerade, sondern gebogen (Abbildung 17 rechts oben), um die Wahrscheinlichkeit zu erhöhen, dass ein ankommendes Analyt möglichst direkt auf den Halbleiter trifft und den Kanal nicht passieren kann, ohne mit der Wand in Kontakt zu kommen. Durch eine einzelne MCP erhält man eine Verstärkung von  $10^3$  bis  $10^4$ . Häufig werden aber zwei oder drei MCPs hintereinander so angebracht, dass die Kanäle in entgegengesetzte Richtung angewinkelt sind (Abbildung 17 recht unten). Bei zwei MCPs bezeichnet man das als Chevron-Anordnung und man erhält dadurch eine Signalverstärkung von  $10^6$  bis  $10^7$  (De Hoffmann und Stroobant, 2007; Gross, 2004).

## 2.2 Das hochauflösende Flugzeit-Aerosolmassenspektrometer (HR-ToF-AMS)

Aerosolmassenspektrometer (AMS) wurden zur Untersuchung luftgetragene Aerosolpartikel in Echtzeit entwickelt und sind für den Einsatz bei Feldmessungen gedacht. Mit einem AMS können die Größenverteilung und Anzahl sowie einige Informationen über die chemische Zusammensetzung von Aerosolpartikeln zeitaufgelöst bestimmt werden. Messungen mit dem AMS sollen *Offline*-Methoden wie das Sammeln von Aerosolpartikeln mit Filtern und Impaktoren und die anschließende Aufarbeitung und Analyse im Labor weitgehend ersetzen. Echtzeit- bzw. *Online*-Methoden liefern schon während der Messung erste Ergebnisse mit einer höheren Zeitauflösung als *Offline*-Methoden und es können keine Artefakte durch Transport, Lagerung und Aufarbeitung entstehen. Es existieren verschiedene Versionen von Aerosolmassenspektrometern, die sich vor allem durch den Massenanalysator unterscheiden, wie das Q-AMS mit einem Quadrupol und das IT-AMS mit einer Ionenfalle. Diese Arbeit wurde mit einem hochauflösenden Flugzeit-Aerosolmassenspektrometer (engl.: *High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer*, HR-ToF-AMS) der Firma *Aerodyne Research Inc.* (Billerica, MA, USA) durchgeführt (DeCarlo *et al.*, 2006; Jayne *et al.*, 2000; Jimenez *et al.*, 2003; Kürten *et al.*, 2007).

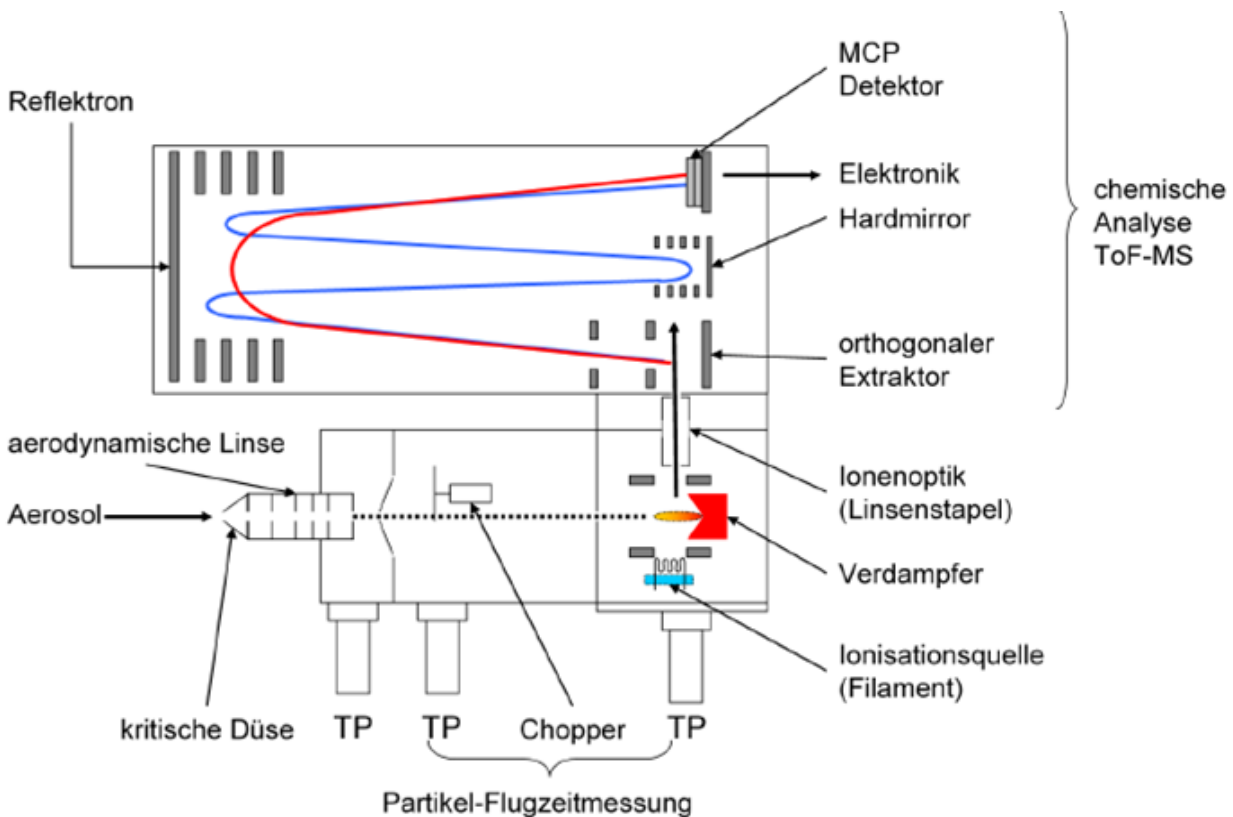
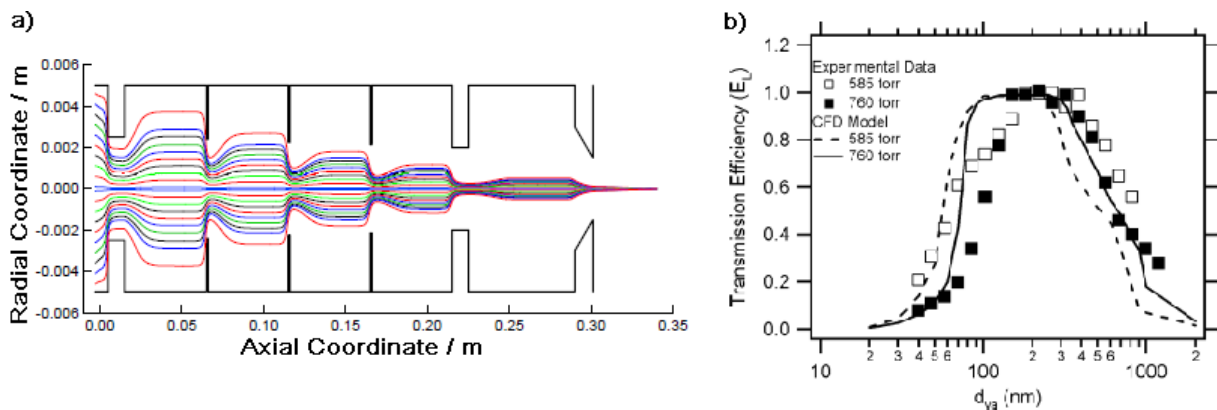


Abbildung 18: Aufbau des verwendeten HR-ToF-AMS (Schott, 2008).

Abbildung 18 auf der vorherigen Seite zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten HR-ToF-AMS. Das Aerosol gelangt durch das Einlasssystem ins AMS, dabei werden die Aerosolpartikel zu einem Strahl fokussiert, während die Gasphase expandiert und das System durch Turbopumpen (TP) verlässt. Der Partikelstrahl gelangt durch die Partikelflugzeitkammer, wo die Partikelgröße bestimmt werden kann, zum Verdampfer und geht in die Gasphase über. Gasförmige Analytmoleküle werden dort durch Elektronenstoßionisierung in Ionen umgewandelt, diese werden fokussiert und in ein Flugzeitmassenspektrometer überführt (Canagaratna *et al.*, 2007; DeCarlo *et al.*, 2006).

### 2.2.1 Einlasssystem des HR-ToF-AMS



**Abbildung 19:** a) Strömungslinien in den aerodynamischen Linsen (Jayne *et al.*, 2000). b) Transmissionsrate in Abhängigkeit von der Partikelgröße (Liu *et al.*, 2007).

Das Einlasssystem des HR-ToF-AMS besteht aus einer kritischen Düse und einem System aus sechs linear angeordneten aerodynamischen Linsen. Als kritische Düse wird eine Metallscheibe mit einer Bohrung von 100  $\mu\text{m}$  verwendet. Durch diese Öffnung gelangt im Normalfall ein Luftstrom von etwa 1,3  $\text{cm}^3/\text{s}$ . Der Luftstrom wird anschließend an jeder Linse fokussiert und expandiert danach wieder. Auf Grund ihrer Trägheit können Partikel den Stromlinien des Trägergases nicht folgen, expandieren weniger stark und bilden am Ende der Linsen einen fokussierten Partikelstrahl (siehe Abbildung 19 a)). Die Öffnungen der aerodynamischen Linsen verkleinern sich von 5 auf 3 mm.

Im Einlasssystem erhält man einen Anreicherungsfaktor von  $10^7$  der Partikelphase bezogen auf die Gasphase und dadurch eine deutlich verbesserte Nachweisgrenze. Allerdings werden nur Partikel mit einem Durchmesser zwischen 70 und 500 nm quantitativ fokussiert (Abbildung 19 b)). Partikel von 30 - 70 nm und 500 nm - 2,5  $\mu\text{m}$  werden lediglich zu verschiedenen Anteilen ebenfalls fokussiert und detektiert. Große Partikel sind zu träge

und können dem Trägergasstrom nur schwer folgen, sodass sie auf der kritischen Düse oder den aerodynamischen Linsen impaktieren. Kleine Partikel haben einen zu hohen Diffusionskoeffizienten, verhalten sich ähnlich wie das Trägergas und werden deshalb nicht quantitativ fokussiert. Im Einlasssystem verringert sich der Druck von Atmosphärendruck auf ca. 1 Torr (Canagaratna *et al.*, 2007; Jayne *et al.*, 2000; Liu *et al.*, 2007).

### 2.2.2 Partikelflugzeitkammer und Messmodi

Der Partikelstrahl wird durch einen Skimmer in die Partikelflugzeitkammer geleitet, hier herrscht ein deutlich geringerer Druck von etwa  $10^{-5}$  Torr. Hinter dem Skimmer befindet sich ein Chopper, eine rotierende kreisförmige Metallscheibe von 5 cm Durchmesser mit zwei Schlitzten von 1,3 mm Breite an den gegenüberliegenden Seiten. Je nach Messmodus nimmt der Chopper verschiedene Positionen ein und kann den Partikelstrahl entweder komplett blockieren (*beam closed*), in kleine Päckchen zerhacken (*beam chopped*) oder ungehindert durchlassen (*beam open*).

Im MS-Modus (*mass spectrum mode*) wird ein gemittelttes Massenspektrum aller Partikel aufgezeichnet, ohne dass die Partikelgröße bestimmt wird. Hierzu wechselt der Chopper gewöhnlich in Zeitintervallen von wenigen Sekunden zwischen den Positionen *beam closed* und *beam open*. Wenn der Partikelstrahl blockiert wird, wird ein Hintergrundspektrum aufgezeichnet, das unter anderem aus Ablagerungen am Verdampfer und Hauptbestandteilen der Gasphase besteht, die nicht komplett durch die Turbopumpen entfernt werden. Werden die Partikel ungehindert durchgelassen, erhält man ein Spektrum, das vom Partikelstrahl und Hintergrundsignalen verursacht wird. Zieht man das Hintergrundspektrum davon ab, erhält man ein Differenzspektrum, das aus den Partikeln resultiert. Da im MS-Modus ein sehr großer Anteil der Partikel analysiert wird, hat man hier die beste Nachweisgrenze.

Mit Hilfe des PToF-Modus (*particle time-of-flight mode*) wird die Partikelgröße bestimmt und es werden Massenspektren in Abhängigkeit von der Partikelgröße aufgezeichnet. Der Chopper wird hierzu in den Partikelstrahl hineingefahren und rotiert mit einer eingestellten Frequenz, die häufig bei 150 Hz liegt (*beam chopped*). Dadurch wird der Strahl in Partikelportionen zerhackt, die immer dann den Chopper passieren können, wenn einer der Schlitzte des Choppers in der passenden Position ist. Dadurch wird für alle Partikel einer

Portion ein gemeinsamer Startpunkt gesetzt. Beim Eintritt ins Vakuum expandiert das Trägergas und größere Partikel werden auf Grund ihrer Trägheit weniger stark mitgerissen, dadurch haben sie eine geringere Geschwindigkeit als kleinere Partikel. Kleinere Partikel legen deshalb die Strecke von 29,3 cm zwischen Chopper und Verdampfer schneller zurück und kommen vor den größeren Partikeln ihres Partikelpakets an. Sie werden daher zuerst in den Massenanalysator überführt und dadurch entstehen die Massenspektren verschiedener Partikelgrößen zeitlich getrennt und können zugeordnet werden. Dabei wird der vakuum-aerodynamische Durchmesser  $d_{va}$  bestimmt, der dem aerodynamischen Durchmesser  $d_{ae}$  sehr ähnlich ist (siehe Abschnitt 1.1.3, S. 19). Der vakuum-aerodynamische Durchmesser eines Partikels entspricht dem Durchmesser eines kugelförmigen Partikels der Dichte  $1 \text{ g/cm}^3$ , das dieselbe Endgeschwindigkeit bei Beschleunigung durch die Expansion des Trägergases in einen freien molekularen Bereich erhält. Es ist neben der Partikelgröße auch von seiner Form und Dichte abhängig. Anhand der Signalintensitäten des Massenspektrums kann auf die Analytmenge der jeweiligen Größe und damit auf die Anzahl an Partikeln zurückgeschlossen werden. Im PToF-Modus gibt es nur eine *Chopper*-Position, da das Hintergrundspektrum in jedem *Chopper*-Zyklus in der Zeit, in der keine Partikel ankommen, gemessen wird. Die Schlitze des rotierenden *Choppers* werden von nur ca. 2 % der Partikel passiert, dadurch hat man nur geringe Ionenmengen, die am Detektor ankommen und ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Üblicherweise mittelt man deshalb viele Massenspektren einer Partikelgröße, was eine geringere Zeitauflösung bedeutet.

Es ist möglich verschiedene Messmodi zu kombinieren, sodass das AMS während einer Messung regelmäßig zwischen MS- und PToF-Modus hin- und herschaltet. Dadurch kombiniert man die Vorteile beider Modi und erhält Informationen über die Größenverteilung der Partikel und erreicht eine gute Nachweisgrenze (Allan *et al.*, 2003; Canagaratna *et al.*, 2007; Kimmel, 2011).

### 2.2.3 Ionisierungskammer

Hinter der Partikelflugzeitkammer erreichen die Partikel die Ionisierungskammer, hier herrscht ein Druck von  $10^{-7}$  Torr und die Partikel treffen auf den Verdampfer (Abbildung 20). Dieser ist ein poröser Wolframblock mit einem Durchmesser von 3,8 mm. Um das Abprallen der Partikel gering zu halten, treffen sie in einer kegelförmigen Aussparung auf. In der Regel wird bei einer Verdampfertemperatur von 600 °C gearbeitet. Bei einer solchen Temperatur gehen Partikel im Vakuum schlagartig in die Gasphase über, das verhindert eine thermische Zersetzung der Analytmoleküle. Vor dem Verdampfer entsteht eine Wolke aus gasförmigen Analytmolekülen. Es können daher nur Substanzen detektiert werden, die bei 600 °C und  $10^{-7}$  Torr verdampfbar sind. Das sind zum Beispiel Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat und organische Aerosolbestandteile, nicht aber Ruß-, Asche- und Staubpartikel, sowie Meersalz oder Metalloxide.

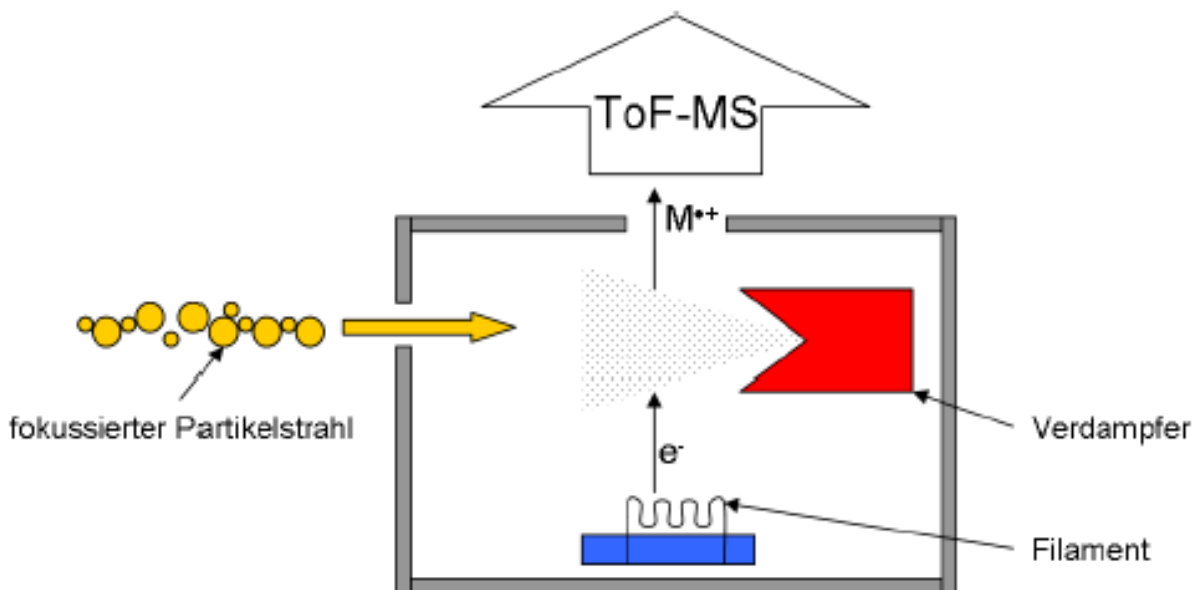


Abbildung 20: Aufbau der Ionenquelle im HR-ToF-AMS (Schott, 2008).

Unter dieser Analytwolke befindet sich ein Wolframfilament aus dem Elektronen emittieren, die mit einem Potentialgefälle von 70 V beschleunigt und auf die Analytwolke geleitet werden. Es wird also eine Elektronenstoßionisierung mit einer Primärelektronenenergie von 70 eV durchgeführt (siehe Abschnitt 2.1.2.1, S. 40). Die gebildeten Ionen werden fokussiert und in den Flugzeitmassenanalysator geleitet (Canagaratna *et al.*, 2007; Jayne *et al.*, 2000).

#### 2.2.4 Der Flugzeitmassenanalysator des HR-ToF-AMS

In das HR-ToF-AMS ist ein Flugzeitmassenanalysator der Firma *TOFWERK* (Thun, Schweiz) integriert (vergleiche Abschnitt 2.1.3.1, S. 43). Ein orthogonales, gepulstes elektrisches Feld erzeugt Ionenpakete mit gemeinsamen Startzeitpunkt aus dem kontinuierlichen Ionenstrahl und bringt diese Ionenpakete auf die richtige Flugbahn im ToF-MS. Der Flugzeitmassenanalysator besitzt zwei Betriebsmodi, den V-Modus mit einem Reflektron und den W-Modus, bei dem ein zweites kompakteres Reflektron (*Hardmirror*) eingesetzt wird (siehe Abbildung 18 S. 48, die Flugbahnen sind in rot und blau eingezeichnet). Im V-Modus kann das HR-ToF-AMS eine Auflösung von 2100, im W-Modus von 4300 erreichen, bezogen auf  $m/z = 200$ . Im W-Modus hat man allerdings eine geringere Intensität und eine schlechtere Nachweisgrenze, da weniger Ionen der Flugbahn folgen können. Man kombiniert nur selten den *PToF-Modus* mit dem *W-Modus*, da man in beiden Modi große Analytverluste hat. Die Ionen werden von zwei Mikrokanalplatten in Chevron-Anordnung detektiert (siehe Abschnitt 2.1.4.2, S. 47) (Canagaratna *et al.*, 2007; DeCarlo *et al.*, 2006).

### 2.3 Pneumatischer Zerstäuber

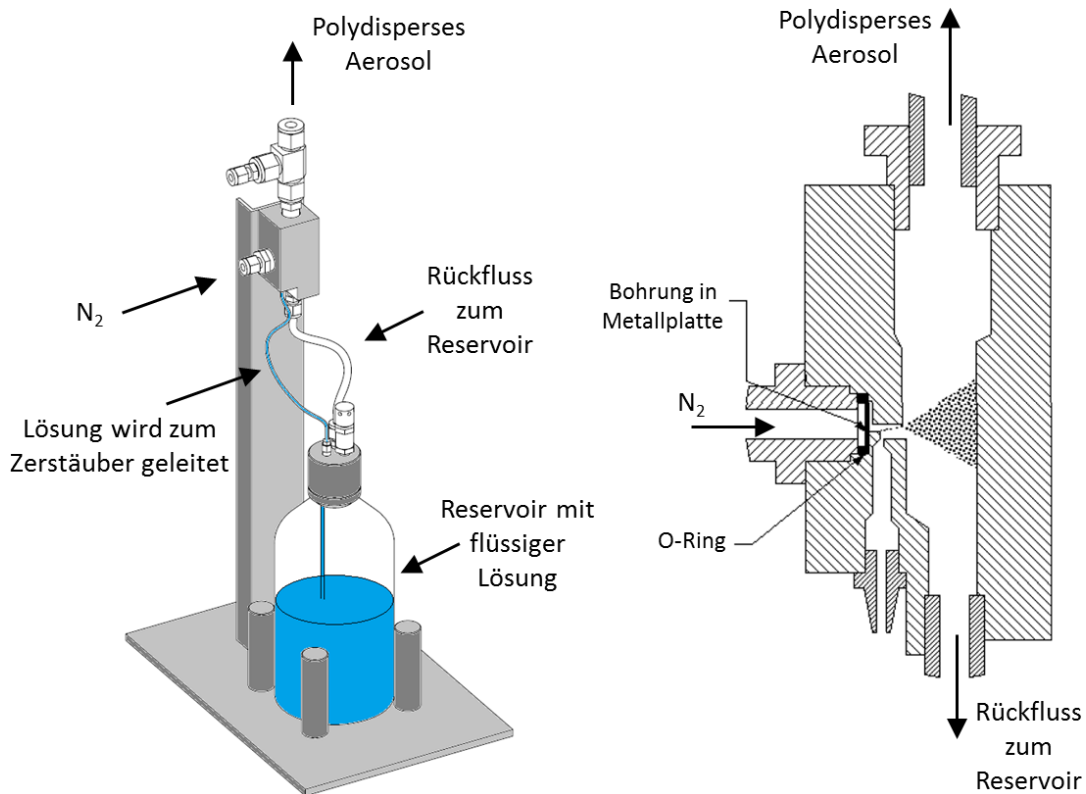
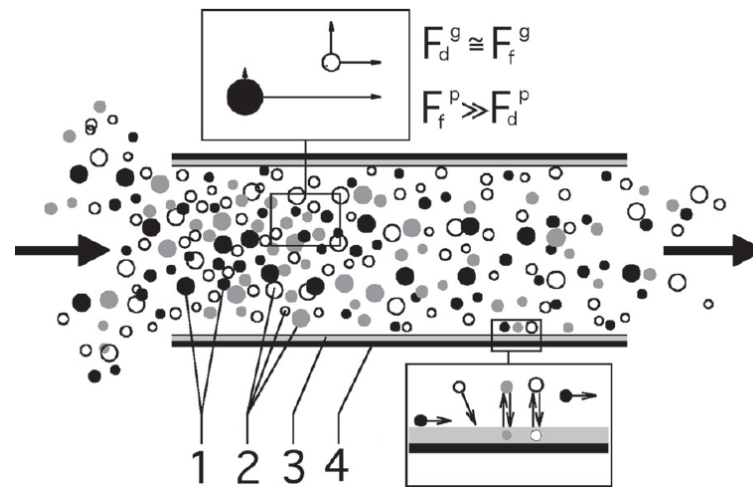


Abbildung 21: Pneumatischer Zerstäuber Modell 3076 (TSI).

Mit einem pneumatischen Zerstäuber (engl.: *Atomizer*) kann man aus Lösungen Aerosole herstellen. In dieser Arbeit wurde das *Modell 3076* der Firma *TSI* (Shoreview, MN, USA) eingesetzt (Abbildung 21). Im Inneren des pneumatischen Zerstäubers wird ein Gasstrom durch eine Düse geleitet, vorbei an einer feinen Röhre, die in die Lösung in einem Reservoir unterhalb des Zerstäubers eingetaucht ist. Es entsteht ein Unterdruck, die Lösung wird angesaugt und durch den Gasstrom zerstäubt. Anschließend bilden Gasstrom und Lösungströpfchen als Partikel ein polydisperses Aerosol. Das Aerosol wird kurz hinter der Düse im rechten Winkel nach oben geleitet, dabei können große träge Partikel den Stromlinien des Gases nicht folgen. Sie prallen gegen die Innenwand des pneumatischen Zerstäubers und fließen zurück ins Reservoir. Erhöht man den Gasfluss, können durch die höhere Geschwindigkeit weniger Partikel folgen und die Partikel des resultierenden Aerosols haben im Mittel einen kleineren Durchmesser. Anzahl und Größe der Partikel hängen auch von Dampfdruck und Viskosität des Lösungsmittels sowie den Eigenschaften und der Konzentration des gelösten Stoffs ab. Bei zu geringen Gasflüssen findet keine Zerstäubung statt, da der Unterdruck nicht ausreicht, um die Lösung vom Reservoir bis hoch zu Düse zu saugen. Dieser Schwellenwert ist stark lösungsmittelabhängig (TSI).

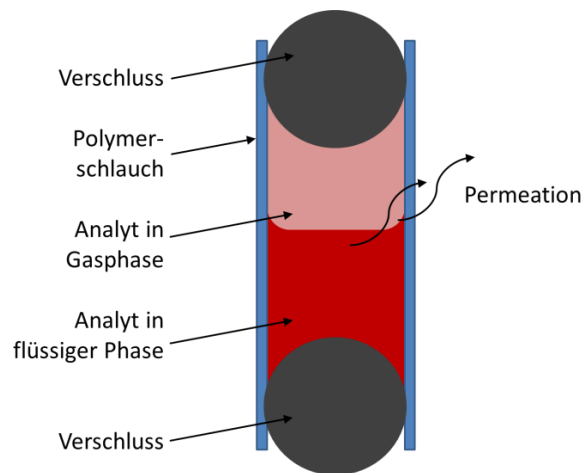
## 2.4 Gasdiffusionsabscheider



**Abbildung 22:** Aufbau und Funktionsweise eines Gasdiffusionsabscheiders. 1 = feste Partikel, 2 = Gasmoleküle, 3 = Adsorptionsmittel, 4 = Gefäßwand und  $F$  = jeweilige Kraft mit den Indices  $g$  = Gas,  $p$  = Partikel,  $d$  = Diffusion und  $f$  = Strömung des Gasfluss (Kloskowski *et al.*, 2002).

Ein Gasdiffusionsabscheider (engl.: *Denuder*) ist eine gerade Röhre, die an den Innenseiten mit einem Adsorptionsmittel beschichtet ist. Häufig wird er auch als *Diffusionsdenuder* oder je nach Anwendung auch Diffusionstrockner bezeichnet. Gasförmige Bestandteile eines Aerosols haben einen sehr viel höheren Diffusionskoeffizient als Partikel. Wird ein Aerosol durch einen Denuder geleitet, diffundieren Gase daher stark senkrecht zu den laminaren Stromlinien und treffen mit einer großen Wahrscheinlichkeit auf die Innenwand, während Partikel nur wenig diffundieren und den laminaren Stromlinien folgen. Dadurch kommen nur wenige Partikel mit der Wand in Kontakt (siehe Abbildung 22). Werden Länge und Innendurchmesser des Gasdiffusionsabscheiders und die Strömungsgeschwindigkeit des Gases passend gewählt, kann erreicht werden, dass nahezu jedes Gasmolekül mit der Innenwand in Kontakt kommt, während Partikel ungehindert passieren können. Benutzt man ein selektives Adsorptionsmittel, können so gezielt einzelne Gaskomponenten gebunden und bei anschließender Aufarbeitung und Analyse quantifiziert werden. In einem solchen Fall wird der Gasdiffusionsabscheider zur Probenahme für eine *Offline*-Analyse einzelner Gasphasenkomponenten eingesetzt. Beschichtet man die Innenseite des Gasdiffusionsabscheiders mit Aktivkohle, kann man erreichen, dass alle Nicht-Permanentgase aus der Gasphase quantitativ entfernt werden. Durch die Beschichtung mit Kieselgel benutzt man ihn als Diffusionstrockner und entfernt Wasser aus der Gasphase. In beiden Fällen reinigt man die Gasphase, ohne die Partikelphase direkt zu beeinflussen (Hinds, 1999; Katsanos und Roubanikalantzopoulou, 1995; Kloskowski *et al.*, 2002).

## 2.5 Permeationsquellen



**Abbildung 23:** Schematischer Aufbau einer Permeationsquelle.

Eine Permeationsquelle wird eingesetzt, um Gasstandards niedriger Konzentration zu erzeugen. Sie besteht aus einem Behälter, der mit einer reinen chemischen Verbindung befüllt ist, die eine flüssige und eine gasförmige Phase bildet. Ein Teil des Behälters muss aus einem Polymer bestehen, sodass sich die Substanz im Inneren im Polymer lösen, durch ihn durchdiffundieren und an der Außenoberfläche des Polymers gasförmig freigesetzt werden kann. Dieser Prozess wird durch den Unterschied im Partialdruck der Substanz auf den beiden Seiten des Polymers verursacht. Da sich im Inneren nur eine Substanz befindet, entspricht der Partialdruck ihrem Dampfdruck. Um eine konstante Emission zu erhalten, muss die Permeationsquelle über längere Zeit bei konstanter Temperatur gelagert werden, damit Innendruck und Diffusion konstant sind. Der Partialdruck auf der Außenseite wird vernachlässigbar klein gehalten, wenn sich die Permeationsquelle in einem Gasstrom befinden. Die Emissionsmenge hängt auch von der Größe der Oberfläche und der Dicke des Polymers ab. Über regelmäßige Wägung kann man den Gewichtsverlust der Permeationsquelle und somit die Emission pro Zeit bestimmen. Daraus ergibt sich die Konzentration des Gasstroms, in dem sich die Quelle befindet. Testgase mit mehreren Substanzen werden erzeugt, indem man mehrere Permeationsquellen in den Gasstrom hängt (Bruno, 1995; Thorenz *et al.*, 2012; Tumbiolo *et al.*, 2005).

In Abbildung 23 ist eine Permeationsquelle dargestellt, die aus einem Polymerschlauch besteht, der mit Stahlkugeln fest verschlossen wurde. Es kann auch ein Schraubdeckelglaschen verwendet werden, wie es in der Gaschromatographie zum Einsatz kommt, wenn man das Septum durch ein geeignetes Polymer mit passender Dicke ersetzt.

### 3. Einsatz eines HR-ToF-AMS während der CYPHEX-Kampagne

CYPHEX (*Cyprus Photochemistry Experiment*) ist eine Forschungskampagne, die vom Max-Planck-Institut für Chemie (Mainz) und dem Cyprus Institute (Nikosia) organisiert wurde. In Zusammenarbeit mit Marcel Mahendra Weloe wurden Feldmessungen mit dem HR-ToF-AMS durchgeführt, die in dieser Arbeit und seiner Diplomarbeit (Weloe, 2014) ausgewertet und interpretiert werden. Die Messungen fanden auf der Militärbasis *ΣΤΡΑΤΟΠΕΔΟ Γ. ΣΤΥΛΙΑΝΟΥ* zwischen dem 04. Juli und dem 03. August 2014 statt.

#### 3.1 Lage der Messstation

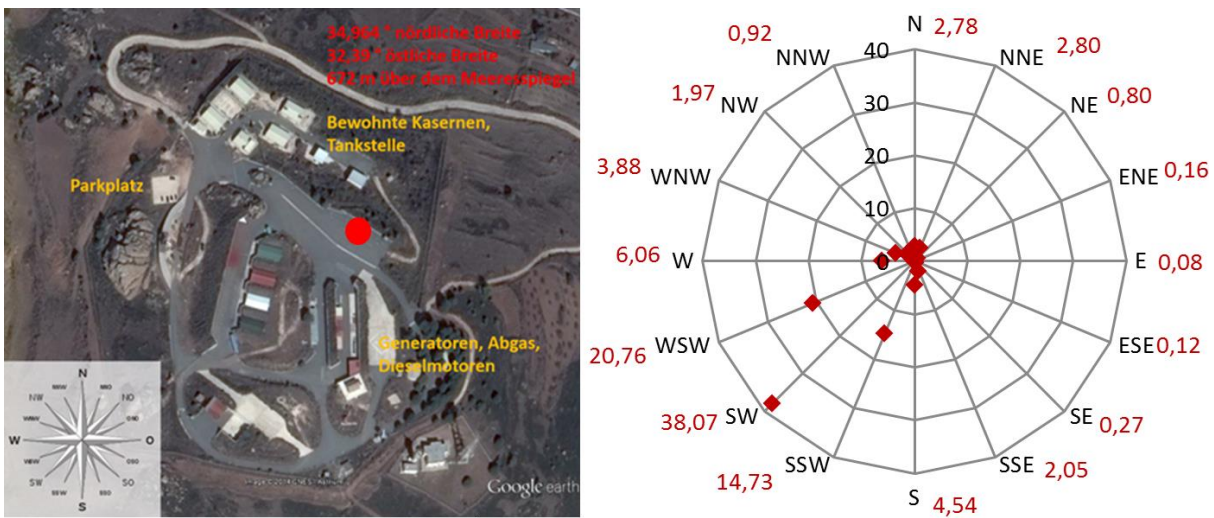


**Abbildung 24:** Zypern, Messstation ist rot markiert  
(Bildquelle: Wikipedia, <http://de.wikipedia.org/wiki/Zypern>).

Die Militärbasis *ΣΤΡΑΤΟΠΕΔΟ Γ. ΣΤΥΛΙΑΝΟΥ* befindet sich im Westen Zyperns, im Bezirk Pafos auf einer Höhe von 672 m über dem Meeresspiegel in einer Gebirgskette. Die Koordinaten sind 35° Nord und 32° Ost. Der Abstand zur Mittelmeerküste beträgt sowohl in westlicher, als auch in nördlicher Richtung etwa 10 km, während sich im Osten das bewaldete Troodos-Gebirge befindet (Abbildung 24). Das Umgebungsland war während der Messungen recht trocken mit geringer Vegetation und ist nur mit kleinen Dörfern besiedelt. Die nächsten Städte sind Polis Chrysochous im Nordnordosten mit ca. 3 500 Einwohnern in

10 km Entfernung, Pegeia im Süden mit ca. 6 000 Einwohnern in 10 km Entfernung und Pafos im Süden mit etwa 66 000 Einwohnern in 20 km Entfernung.

Die Messstation wurde so angelegt, dass keine Kontaminierungen der Messungen von uns selbst verursacht wurden. So befanden sich Dieselgeneratoren für die Stromversorgung und ein Auslass der Abgase südsüdöstlich und Parkplätze im Nordwesten der Messstation. Im Nordwesten waren die Kasernen der Soldaten. Die Hauptwindrichtung während der Kampagne war Südsüdwest (siehe Abbildung 25). Der Einfluss lokaler und selbsterzeugter Quellen ist als gering einzuschätzen.

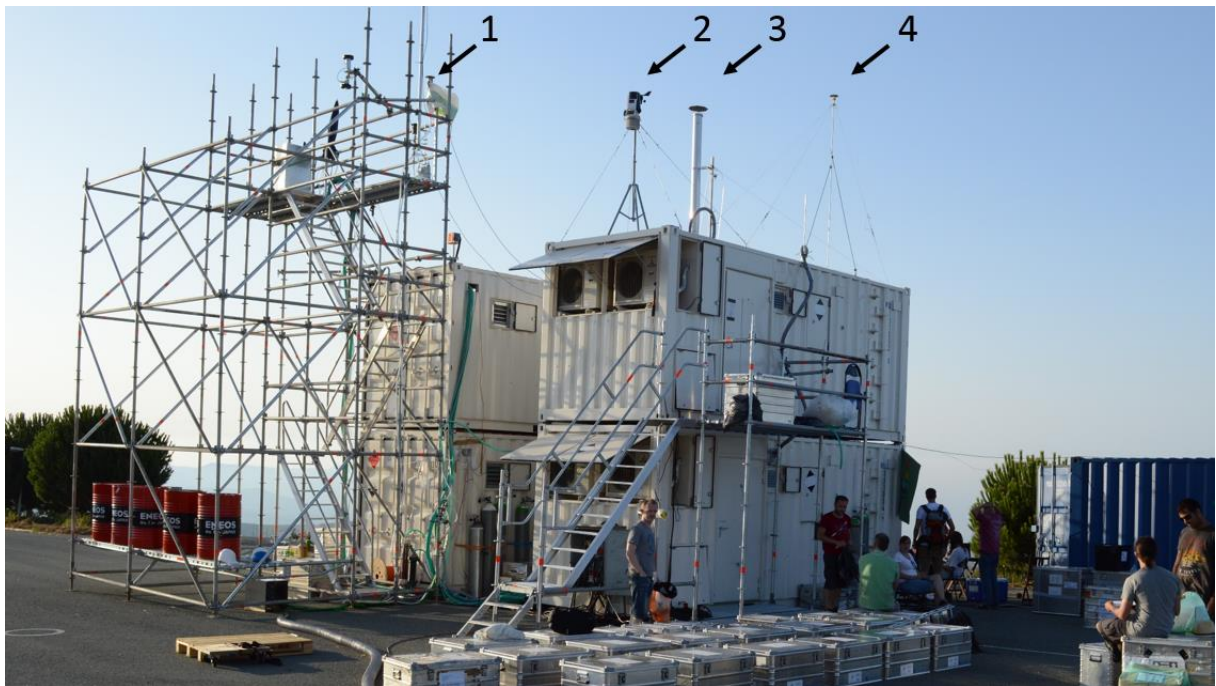


**Abbildung 25:** Militärbasis ΣΤΡΑΤΟΠΕΔΟ Γ. ΣΤΥΛΙΑΝΟΥ mit der Lage der Messstation rot markiert (links, Bildquelle: Präsentation von John Crowley des MPI für Chemie während der CYPHEX-Kampagne) und prozentualer Anteil der lokalen Windrichtung (rechts).

### 3.2 Motivation zur Aerosolmessung während der CYPHEX-Kampagne

Die westliche Küste Zyperns ist ein besonderer Standort für Aerosol- und Spurengasanalysen. Luftmassen, die hier in den Sommermonaten ankommen, stammen meist aus Zentral- oder Westeuropa und sind zum Teil mehrere Tage über dem Mittelmeer, bevor sie Zypern erreichen. Auf diesem Weg sind sie hoher Sonnenstrahlung ausgesetzt, es gibt eine hohe photochemische Aktivität und nur sehr selten Niederschlag. Dadurch können Aerosole stark altern (siehe Abschnitt 1.1.7, S. 26), ohne ständig mit neuen lokalen Aerosolen vermischt zu werden. Verschmutzte Luftmassen des europäischen Festlandes können dabei zu hohen Konzentrationen an Ozon, Ruß und *non-sea-salt*-Sulfat (*nss*-Sulfat) im östlichen Mittelmeerraum führen (Kleanthous *et al.*, 2014; Schneider *et al.*, 2004).

### 3.3 Aufbau der Messstation

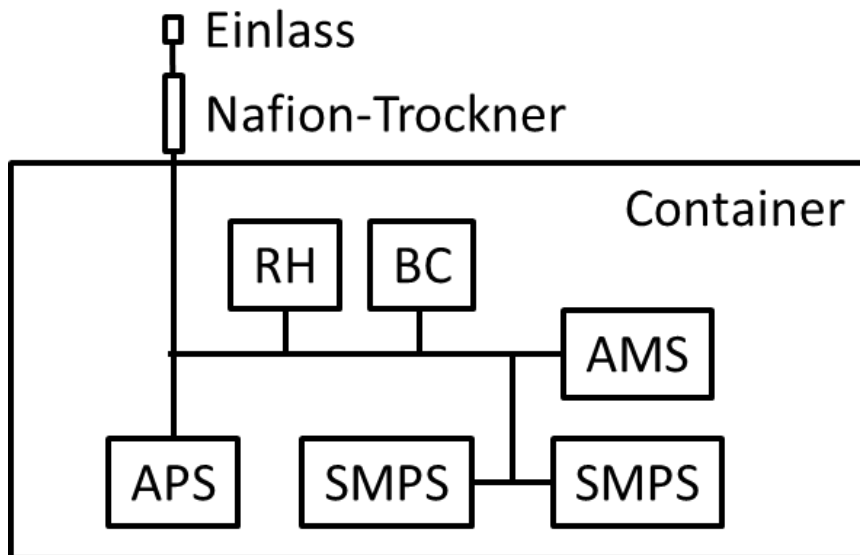


**Abbildung 26:** Foto der Messstation. Die temporären Laboratorien befinden sich in vier weißen Containern, das HR-ToF-AMS ist im rechten oberen Container. 1 = Filterprobenahme, 2 = Wetterstation (für Temperatur, Luftdruck, Luftfeuchtigkeit, Windrichtung und -stärke), 3 = Gaseinlass, 4 = Aerosoleinlass.

In Abbildung 26 sind vier weiße Container zu sehen, die die temporären Laboratorien der Kampagne darstellten. Alle Probeneinlässe befanden sich 7 bis 8 m über dem Boden, sodass alle Messungen die Luft in dieser Höhe widerspiegeln. Neben dem HR-ToF-AMS wurden APS (*Aerodynamic Particle Sizer*), SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*), *Black-Carbon-Detector* und Filterprobenahmen zur Analyse von Aerosolpartikeln eingesetzt. Die Gasphase wurde mit Techniken wie PTR-ToF-MS (*Proton-Transfer-Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry*), GC-FID (Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor) oder CIMS (*Chemical Ionization Mass Spectrometry*) untersucht. Meteorologische Daten wurden über eine Wetterstation und mit Wetterballons aufgezeichnet.

Alle Echtzeitmessungen von Aerosolpartikeln befanden sich in demselben Container und die Partikel wurden über denselben Aerosoleinlass (Nr. 4 in Abbildung 26) zu den Instrumenten geleitet. Den Hauptbeitrag zum Gesamtgasfluss durch den Aerosoleinlass verursachen APS und SMPS. Zunächst befanden sich nur APS, HR-ToF-AMS und ein SMPS an diesem Einlass. Ab dem 19. Juli wurde noch ein *Black-Carbon-Detector* und ab dem 21. Juli ein weiteres SMPS, ein Feuchtigkeitsmesser und ein *Nafion*<sup>®</sup>-Trockner eingebaut, da die Luftfeuchtigkeit höher als erwartet war und keine Flüssigkeit im Einlass kondensieren sollte. Alles wurde mit

Edelstahlröhren oder leitendem schwarzen Teflon-Schlauch verbunden und war ab dem 21. Juli wie in Abbildung 27 aufgebaut. Vor dem 21. Juli musste die Luftfeuchtigkeit im Einlass nicht bestimmt werden, da kein *Nafion*<sup>®</sup>-Trockner eingebaut war und diese somit der Feuchtigkeit der Außenluft entsprach. Die Luftfeuchtigkeit der Außenluft wurde mit Hilfe der Wetterstation aufgezeichnet.



**Abbildung 27:** Aufbau der Echtzeit-Aerosolmessungen (RH = Feuchtigkeitsmesser, BC = *Black-Carbon-Detector*, AMS = *Aerosol Mass Spectrometer*, APS = *Aerodynamic Particle Sizer*, SMPS = *Scanning Mobility Particle Sizer*).

### 3.4 Datenauswertung

Die Daten des HR-ToF-AMS wurden mit den Programmen *SQUIRREL 1.54B* und *PIKA 1.13B* ausgewertet. Beide Programme sind in die Software *IGOR Pro* integriert und können nur mit Hilfe dieser verwendet werden. Für diese Arbeit wurde *IGOR Pro 6.32A* verwendet. Die Auswertung wurde nach den offiziellen Anleitungen *Field Data Analysis Guide* und *High-Resolution ToF-AMS Analysis Guide* durchgeführt (Jimenez Research Group Wiki).

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Datenauswertung und -interpretation des HR-ToF-AMS. Vergleiche mit anderen Instrumenten werden lediglich am Rande betrachtet. Zur Auswertung wurden die Messungen in vier Datensätze unterteilt (Tabelle 7, folgende Seite), wobei jeweils Zeitpunkte wie Kalibrierungen als Trennung zwischen den Datensätzen gewählt wurden. Im Anhang sind alle durchgeführten Kalibrierungen mit Ergebnissen und Nachweisgrenzen aufgeführt (Abschnitt 5.2, S. 141). Alle Daten und Uhrzeiten sind in der koordinierten Weltzeit *UTC* angegeben. Zypern liegt in der Zeitzone *UTC+2*, die zyprische Sommerzeit während der Kampagne entspricht *UTC+3*.

**Tabelle 7:** Einteilung der Datensätze, Datum und Uhrzeit sind in der koordinierten Weltzeit *UTC* angegeben.

<b>Datensatz</b>	<b>Zeitraum</b>
1	08. Juli 08:00 – 12. Juli 23:58
2	13. Juli 00:00 – 21. Juli 06:58
3	21. Juli 16:32 – 28. Juli 07:54
4	28. Juli 12:16 – 03. August 05:16

### 3.5 Ergebnisse

#### 3.5.1 Zusammensetzung des Aerosols

Mit dem HR-ToF-AMS wurde eine mittlere Aerosolkonzentration von  $10,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$  mit einer Standardabweichung von  $5,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$  gemessen. Diese Werte beziehen sich auf den Zeitraum vom 08. Juli bis zum 03. August 2014 und spiegeln das Trockengewicht wieder, da Partikelwasser nicht berücksichtigt wurde. Die Aerosolkonzentration ergibt sich somit aus der Summe der Hauptbestandteile Organik, Nitrat, Sulfat, Ammonium und Chlorid. Diese fünf Bestandteile können direkt mit den Auswertungsprogrammen aus den Daten errechnet werden. Es ist allgemein üblich, die Vielzahl an organischen Verbindungen unter dem Begriff „Organik“ zusammenzufassen, da es nicht möglich ist, einzelne organische Verbindungen in den komplexen Massenspektren atmosphärischer Partikel zu identifizieren (Canagaratna *et al.*, 2007). Tabelle 8 zeigt die Massenkonzentration  $c$ , die Standardabweichung  $\sigma$ , die relative Standardabweichung  $\sigma/c$  und den prozentualen Anteil  $\omega$  aller Aerosolhauptkomponenten und des Gesamtaerosols. Gemittelte Massenspektren der vier Datensätze befinden sich im Anhang (Abschnitt 5.2.7, S. 145).

**Tabelle 8:** Konzentrationen und relative Anteile der Hauptkomponenten gemittelt über die gesamte Kampagne.

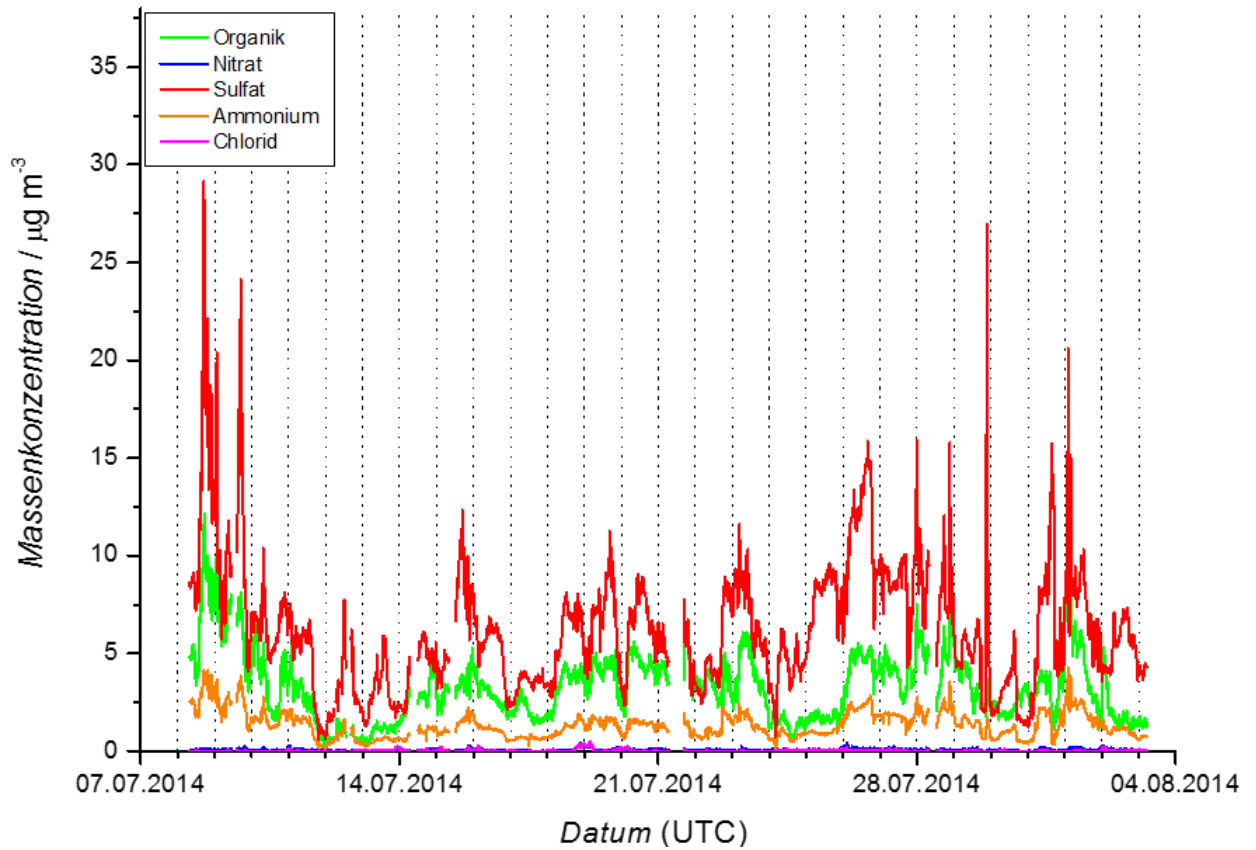
	$c / \mu\text{g m}^{-3}$	$\sigma / \mu\text{g m}^{-3}$	$\sigma/c$	$\omega / \%$
<b>Organik</b>	3,29	1,77	0,54	29,95
<b>Nitrat</b>	0,07	0,05	0,75	0,66
<b>Sulfat</b>	6,24	3,26	0,52	56,83
<b>Ammonium</b>	1,35	0,67	0,50	12,26
<b>Chlorid</b>	0,03	0,05	1,53	0,30
<b>Summe</b>	10,98	5,33	0,48	100,00

Abbildung 28 auf der folgenden Seite zeigt den zeitlichen Verlauf der Massenkonzentrationen der Aerosolhauptbestandteile. Während der gesamten Kampagne macht Sulfat den größten Teil der Aerosolmasse aus, liegt in der Regel deutlich über den anderen Konzentrationen, hat tagsüber häufig Maxima und nachts Minima. Die Tag-Nacht-Schwankungen lassen sich noch besser in Abbildung 29 auf der folgen Seite erkennen, wenn man sich die relativen Anteile der Aerosolkomponenten anschaut.

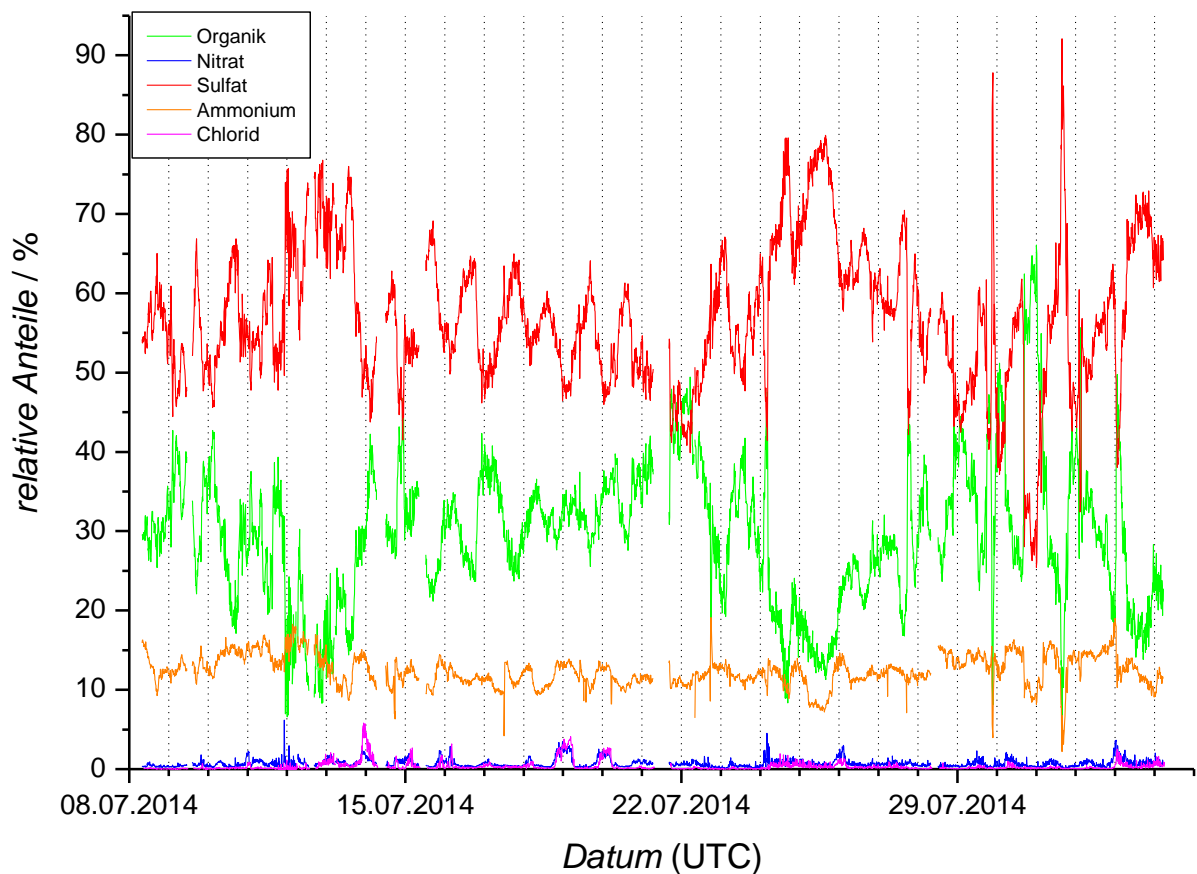
Die Gesamtorganik hat die zweitgrößte Massenkonzentration und korreliert in Abbildung 28 deutlich mit der Sulfatkonzentration. Tag-Nacht-Unterschiede sind hier allerdings nicht so ausgeprägt. Ammoniumionen stellen den drittgrößten Massenanteil dar. Auch hier ist eine Korrelation zur Sulfatkonzentration zu erkennen. Eindeutige Tag-Nacht-Unterschiede sind nicht auszumachen.

Die Chloridkonzentration liegt meist nur knapp über ihrer Bestimmungsgrenze und auch Nitrat ist nur in geringen Mengen vorhanden. Beide haben nachts ihre Maxima (Abbildung 28), das liegt daran, dass es nachts kälter ist und semivolatile Substanzen aus der Gasphase vermehrt in die Partikelphase übergehen. In Abbildung 29 ist dieser Trend sehr viel deutlicher. Dies liegt aber zum Teil daran, dass die Konzentration an Sulfat nachts geringer ist und dadurch der relative Anteil der restlichen Substanzen ansteigt.

Auffällig ist, dass nachts zwischen dem 30. und 31. Juli der Organikanteil mit 65 % das einzige Mal während der Kampagne größer ist als der Sulfatanteil mit 25 %. Vom 12. bis zum 14. und vom 23. bis zum 25. Juli war der Sulfatanteil besonders hoch und erreichte Maximalwerte von etwa 80 %.



**Abbildung 28:** Zeitlicher Verlauf der Massenkonzentrationen der Aerosolhauptkomponenten (gestrichelte Linien markieren 0:00 Uhr).



**Abbildung 29:** Zeitlicher Verlauf der prozentualen Anteile der Aerosolhauptkomponenten (gestrichelte Linien markieren 0:00 Uhr).

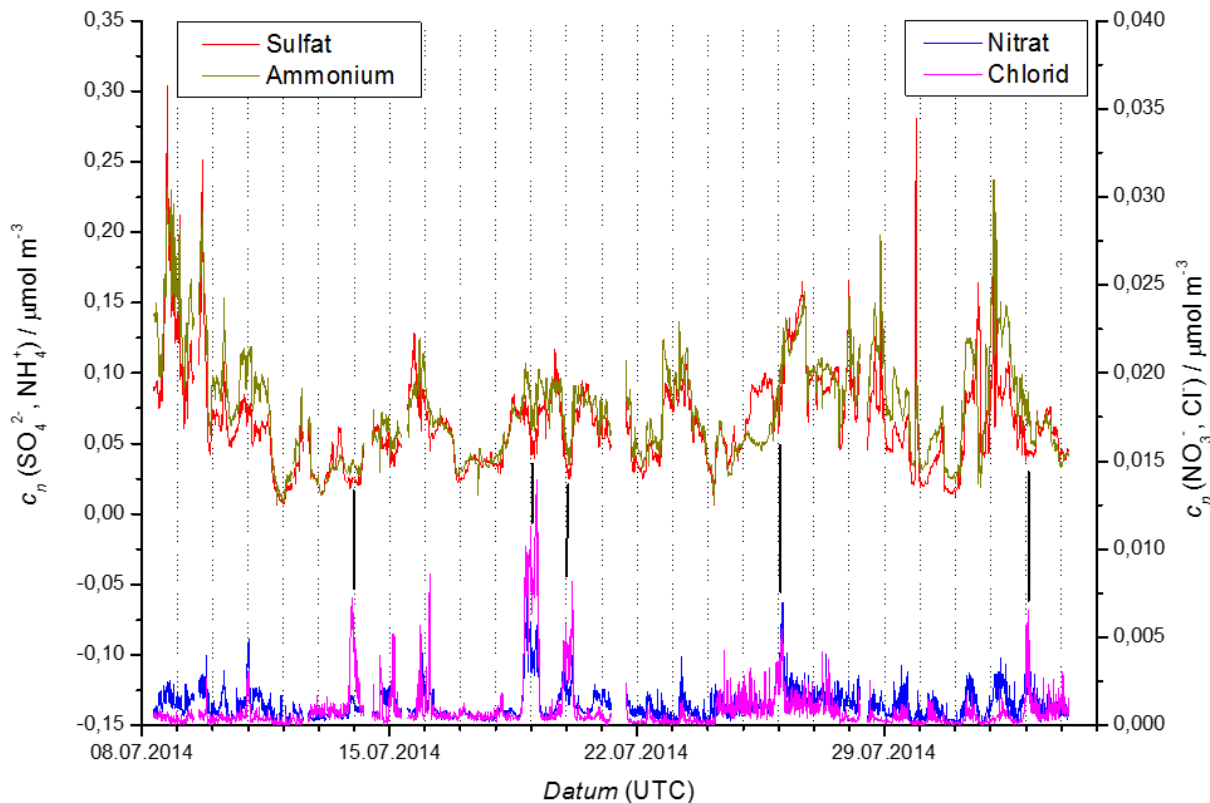
### 3.5.1.1 Anorganische Aerosolbestandteile

Da die Gesamtorganik aus einer Vielzahl von Verbindungen besteht, lässt sich keine molare Konzentration berechnen. Für die anorganischen Aerosolhauptbestandteile ist dies möglich. In Tabelle 9 sind die molaren Konzentrationen  $c_n$  und deren Standardabweichungen  $\sigma_n$  gegeben. Sulfat und Ammonium dominieren das Aerosol deutlich, wobei die molare Konzentration an Ammonium etwas höher ist.

**Tabelle 9:** Molare Konzentrationen der anorganischen Aerosolhauptbestandteile.

	Nitrat	Sulfat	Ammonium	Chlorid
$c_n / \text{nmol m}^{-3}$	1,18	64,99	74,75	0,92
$\sigma_n / \text{nmol m}^{-3}$	0,88	34,04	37,14	1,41

Abbildung 30 zeigt den zeitlichen Verlauf der anorganischen Aerosolhauptbestandteile in molaren Konzentrationen. Man kann deutliche Korrelationen zwischen Sulfat und Ammonium, sowie zwischen Nitrat und Chlorid erkennen. Hohe Nitrat- und Chloridkonzentrationen treten meist während Minima der Sulfatkonzentration auf (in Abbildung 30 durch schwarze Striche markiert).

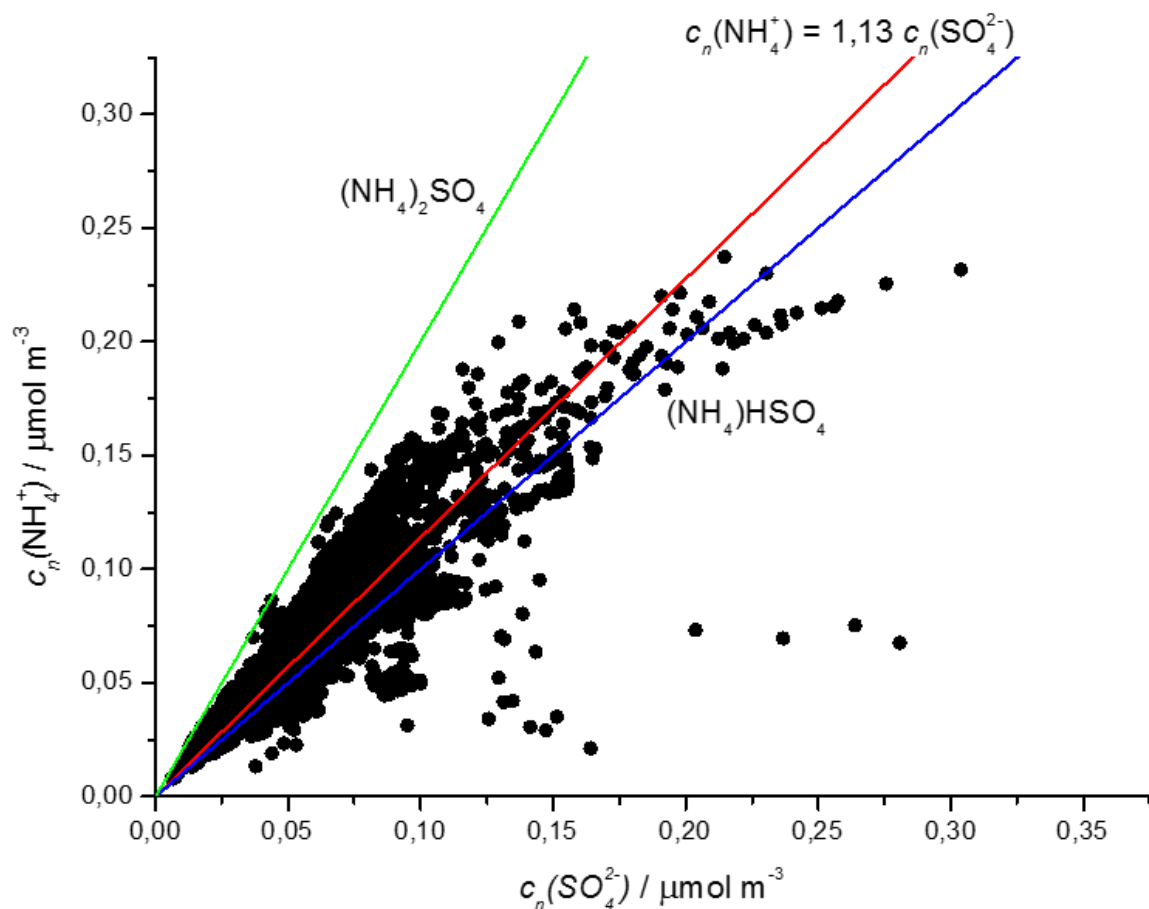


**Abbildung 30:** Zeitlicher Verlauf der molaren Konzentrationen anorganischer Aerosolhauptbestandteile (gestrichelte Linien markieren 0:00 Uhr, schwarze Linien markieren Maxima der Konzentrationen an Nitrat und Chlorid, die mit Minima der Konzentration an Sulfat zusammenfallen).

In der Regel erwartet man für ein pH-neutrales Aerosol ähnlich viele anorganische Anionen wie Kationen, so dass Gleichung (8) erfüllt ist. Dann hätte man rechnerisch Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat und Ammoniumchlorid vorliegen. Wenn mehr Ammoniumionen als anorganische Anionen vorliegen, dann ist das Aerosol basisch. Saure Aerosole haben einen Überschuss an anorganischen Säureanionen.

$$c_n(\text{NH}_4^+) = 2 c_n(\text{SO}_4^{2-}) + c_n(\text{NO}_3^-) + c_n(\text{Cl}^-) \quad (8)$$

In Abbildung 31 ist die molare Ammoniumkonzentration gegen die molare Sulfatkonzentration aufgetragen, eine Korrelation ist deutlich sichtbar. Nitrat und Chlorid wurden hier auf Grund ihrer niedrigen Konzentration vernachlässigt. Die grüne Linie markiert das Verhältnis 2:1, auf dieser Linie müssten die Messpunkte liegen wenn das Aerosol pH-neutral wäre und Ammoniumsulfat entspräche. Die blaue Linie entspricht dem Verhältnis 1:1 und somit Ammoniumhydrogensulfat und einem stark saurem Aerosol. Die rote Linie wurde durch lineare Regression erhalten, hat eine Steigung von 1,13 und liegt damit sehr nahe an der blauen Linie.

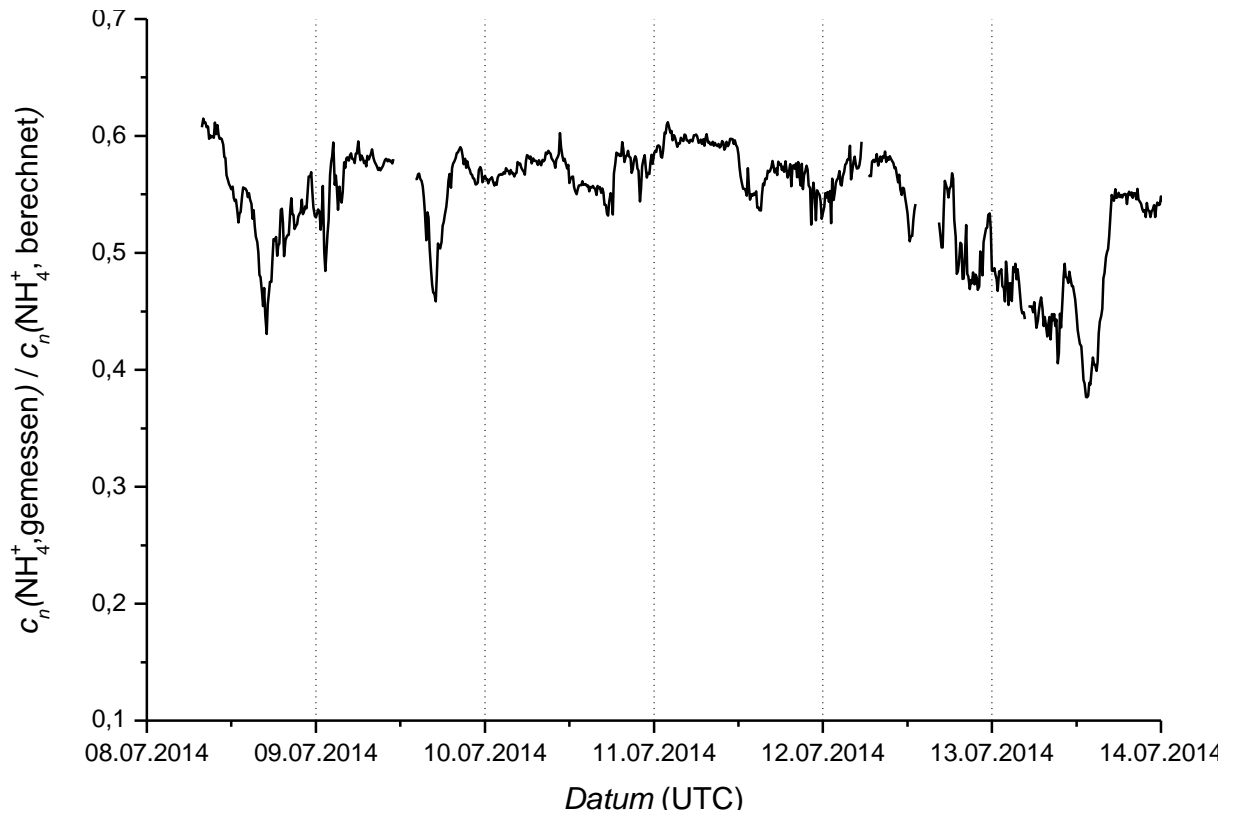


**Abbildung 31:** Molare Ammoniumkonzentration aufgetragen gegen die molare Sulfatkonzentration. Die rote Linie ergibt sich durch lineare Regression der Messpunkte, die grüne Linie markiert Ammoniumsulfat (Verhältnis 2:1) und die blaue Linie markiert Ammoniumhydrogensulfat (Verhältnis 1:1).

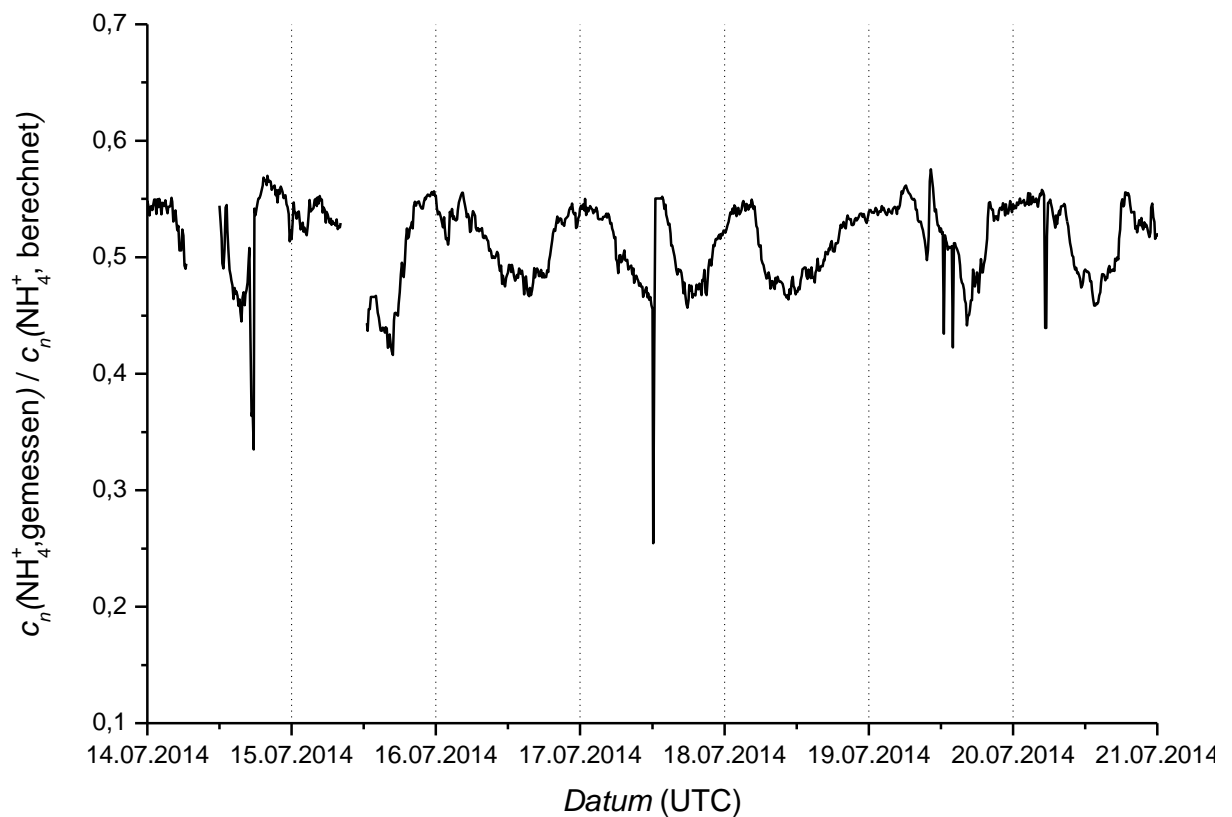
Die anorganischen Aerosolbestandteile entsprechen weitgehend Ammoniumhydrogensulfat und das Aerosol hat insgesamt einen sehr sauren Charakter. Die Messpunkte sind stark gestreut, wobei mehrere Messpunkte bei einem noch viel kleineren Ammonium-zu-Sulfat-Verhältnis und somit in einem viel saureren Bereich liegen. Es befinden sich keine Messpunkte oberhalb der grünen Linie, die auf alkalisches Aerosol schließen lassen würden.

Mit Gleichung (8) der vorherigen Seite lässt sich auch ein theoretischer Wert für die molare Ammoniumkonzentration  $c_n(NH_4^+, berechnet)$  berechnen, den man brauchte, um genügend Ammoniumionen für alle anorganischen Anionen zu haben. Das Verhältnis des gemessenen Werts zum berechneten Wert  $c_n(NH_4^+, gemessen) / c_n(NH_4^+, berechnet)$  ist ein Maß für die Acidität des Aerosols. Liegt dieses Verhältnis bei 1, ist das Aerosol neutral. Je kleiner der Wert ist, desto saurer, je größer der Wert ist, desto basischer ist das Aerosol. Im Folgenden wird dieser Wert Ammonium-Verhältnis genannt.

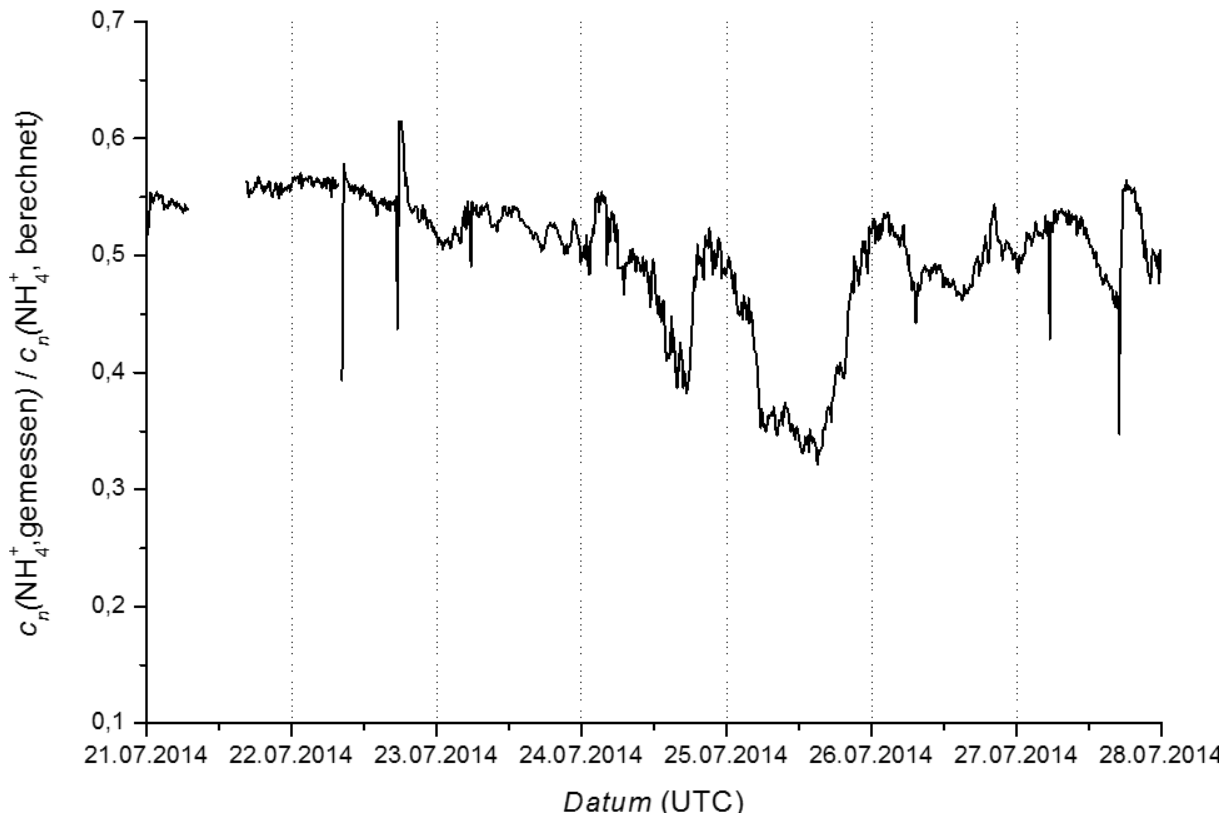
In den Abbildungen 32 bis 35 auf den folgenden Seiten wird der zeitliche Verlauf des Ammonium-Verhältnisses aufgetragen. Seine Werte sind zu jedem Zeitpunkt deutlich  $< 1$ , also im sauren Bereich und liegen meist im Bereich zwischen 0,50 und 0,65. Besonders im zweiten Datensatz, zwischen dem 14. und dem 21. Juli (Abbildung 33), lässt sich eine Tag-Nacht-Variation beobachten, das Aerosol ist tagsüber deutlich saurer. Diese Beobachtung deckt sich auch mit dem Sulfatanteil, der tagsüber höher ist. Zwischen dem 21. und 28. Juli (Abbildung 34) ist besonders der 25. Juli auffällig, hier hat man deutlich saureres Aerosol mit einem Ammonium-Verhältnis von 0,35 den gesamten Tag über. Im vierten Datensatz vom 28. Juli bis zum 03. August (Abbildung 35) ist das Ammonium-Verhältnis häufig größer als 0,60 und damit weniger sauer als in den anderen Datensätzen. Am 29. Juli spät abends und am 31. Juli nachmittags gibt es Ausschläge in einen stark sauren Bereich mit einem Ammonium-Verhältnis von 0,20 oder kleiner.



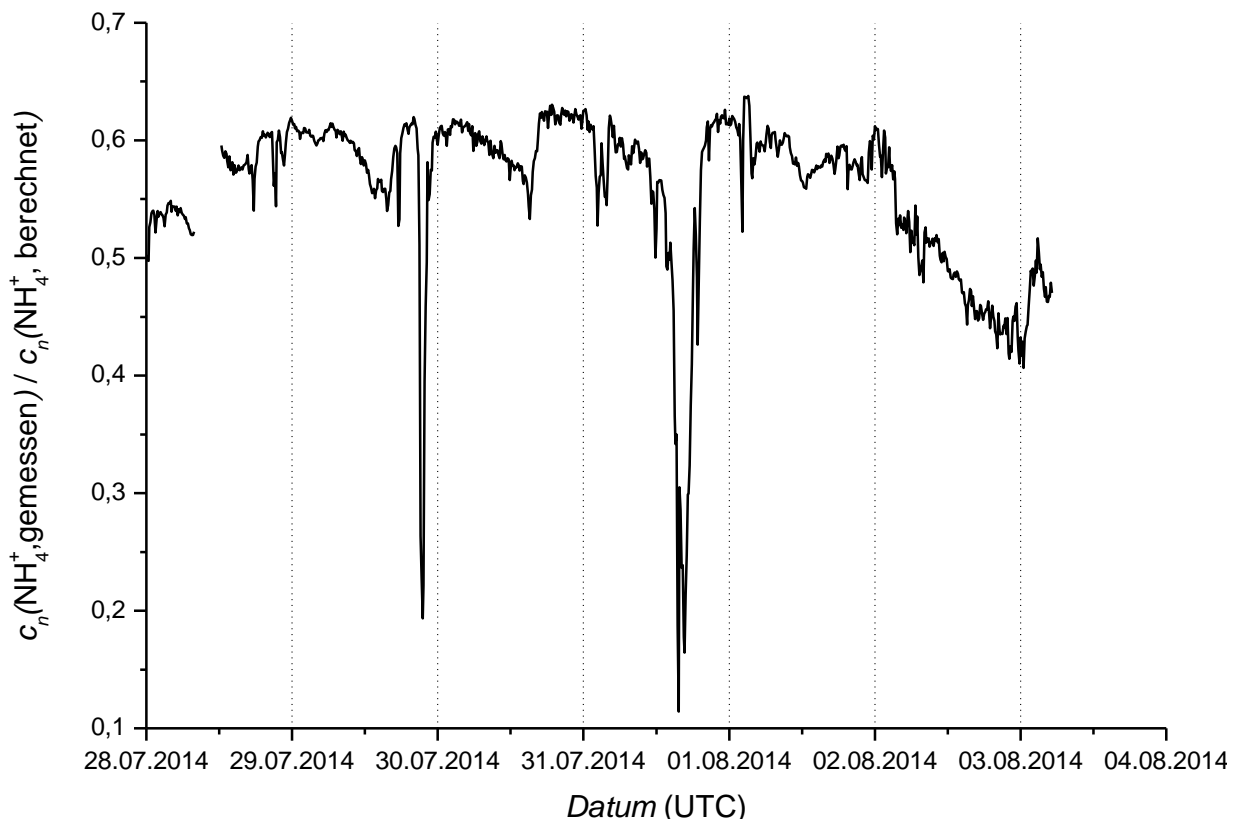
**Abbildung 32:** Zeitlicher Verlauf des Ammonium-Verhältnisses vom 8. – 13. Juli (gestrichelte Linien markieren den Tagesbeginn um 0:00 Uhr).



**Abbildung 33:** Zeitlicher Verlauf des Ammonium-Verhältnisses vom 14. - 21. Juli (gestrichelte Linien markieren den Tagesbeginn um 0:00 Uhr).



**Abbildung 34:** Zeitlicher Verlauf des Ammonium-Verhältnisses vom 21. – 27. Juli (gestrichelte Linien markieren den Tagesbeginn um 0:00 Uhr).



**Abbildung 35:** Zeitlicher Verlauf des Ammonium-Verhältnisses vom 28. Juli – 3. August (gestrichelte Linien markieren den Tagesbeginn um 0:00 Uhr).

In Abbildung 36 auf der folgenden Seite sind die Nitrat- und Chloridkonzentrationen gegen das Ammonium-Verhältnis aufgetragen. Man erkennt deutlich, dass nur sehr geringe Mengen bis gar kein Nitrat und Chlorid bei einem Ammonium-Verhältnis kleiner 0,3 detektiert werden. Die größten Konzentrationen erhält man bei einem Ammonium-Verhältnis über 0,5, also wenn das Aerosol am wenigsten sauer ist. Da sich der berechnete Wert der Ammoniumionenkonzentration aus der Summe der Konzentrationen an anorganischen Anionen errechnet, bestätigt Abbildung 36 gleichzeitig die Antikorrelation der Nitrat- und Chlorid- mit der Sulfatkonzentration, wie es bereits anhand der Abbildungen 28 bis 30 auf den Seiten 63 und 64 vermutet wurde. Abbildung 36 bestätigt auch die Tag-Nacht-Variationen. Tagsüber sind Sulfatkonzentrationen höher und das Aerosol saurer, während nachts Nitrat- und Chloridkonzentrationen höher sind. Die Tag-Nacht-Variationen von Chlorid und Nitrat hängen mit temperatur- und pH-abhängigen Gleichgewichten zusammen, zwischen Ammoniumnitrat beziehungsweise -chlorid und Salpeter- bzw. Salzsäure. Sowohl bei erhöhter Temperatur als auch bei erhöhter Acidität werden Salpeter- und Salzsäure gebildet und die Substanzen gehen in die Gasphase über. Niedrigere Temperaturen und höhere pH-Werte begünstigen Ammoniumsalze und die Partikelphase (Schneider *et al.*, 2004). In Abbildung 37 auf der folgenden Seite ist der zeitliche Verlauf der Nitrat-, Chloridkonzentration und der Temperatur dargestellt. Konzentrationsmaxima fallen mit Temperaturminima zusammen und sind durch schwarze senkrechte Striche hervorgehoben und verbunden.

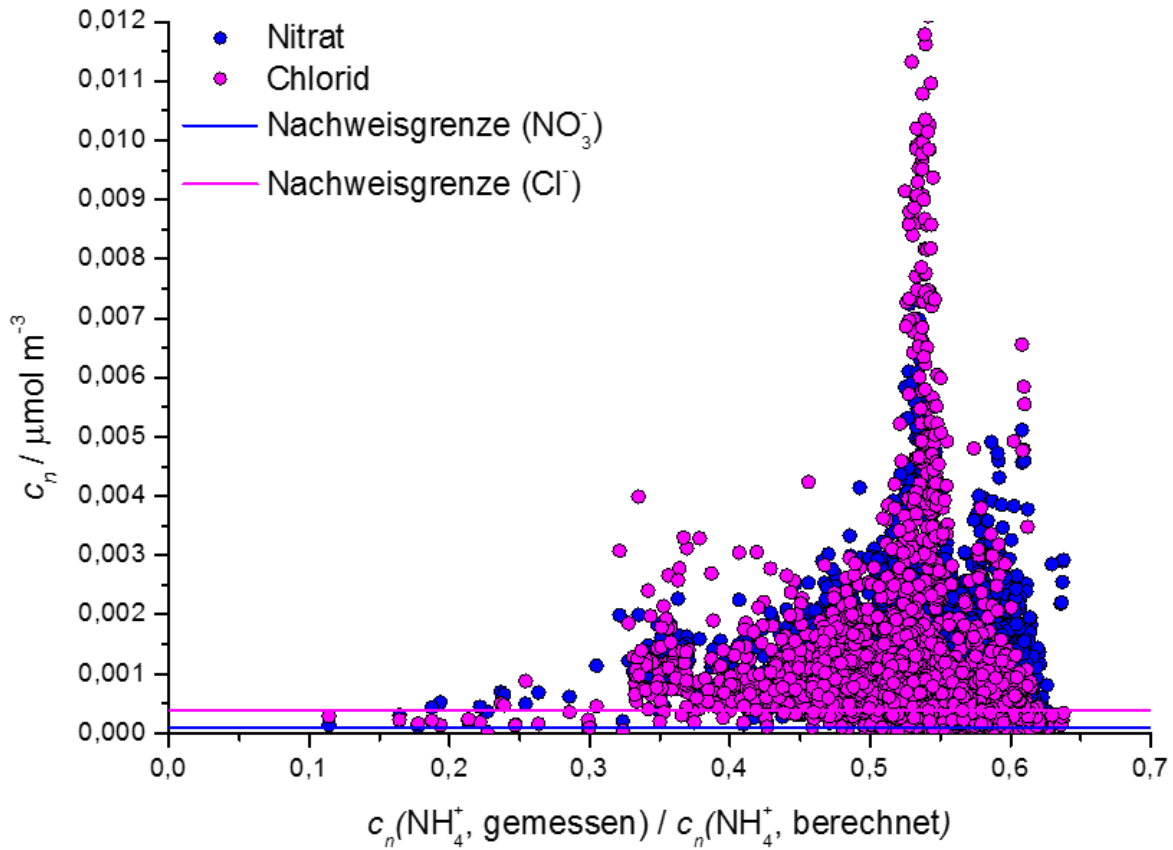


Abbildung 36: Molare Nitrat- und Chloridkonzentration in Abhängigkeit vom Ammonium-Verhältnis.

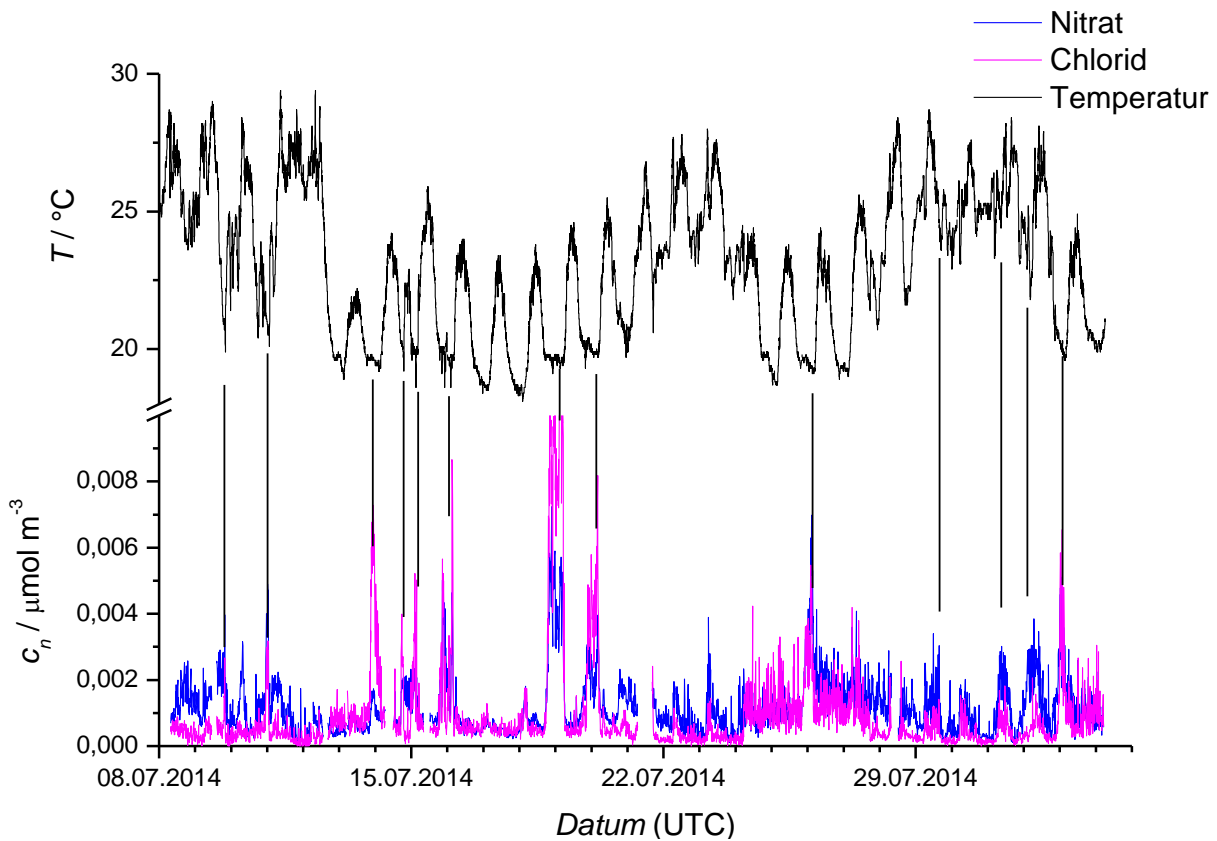
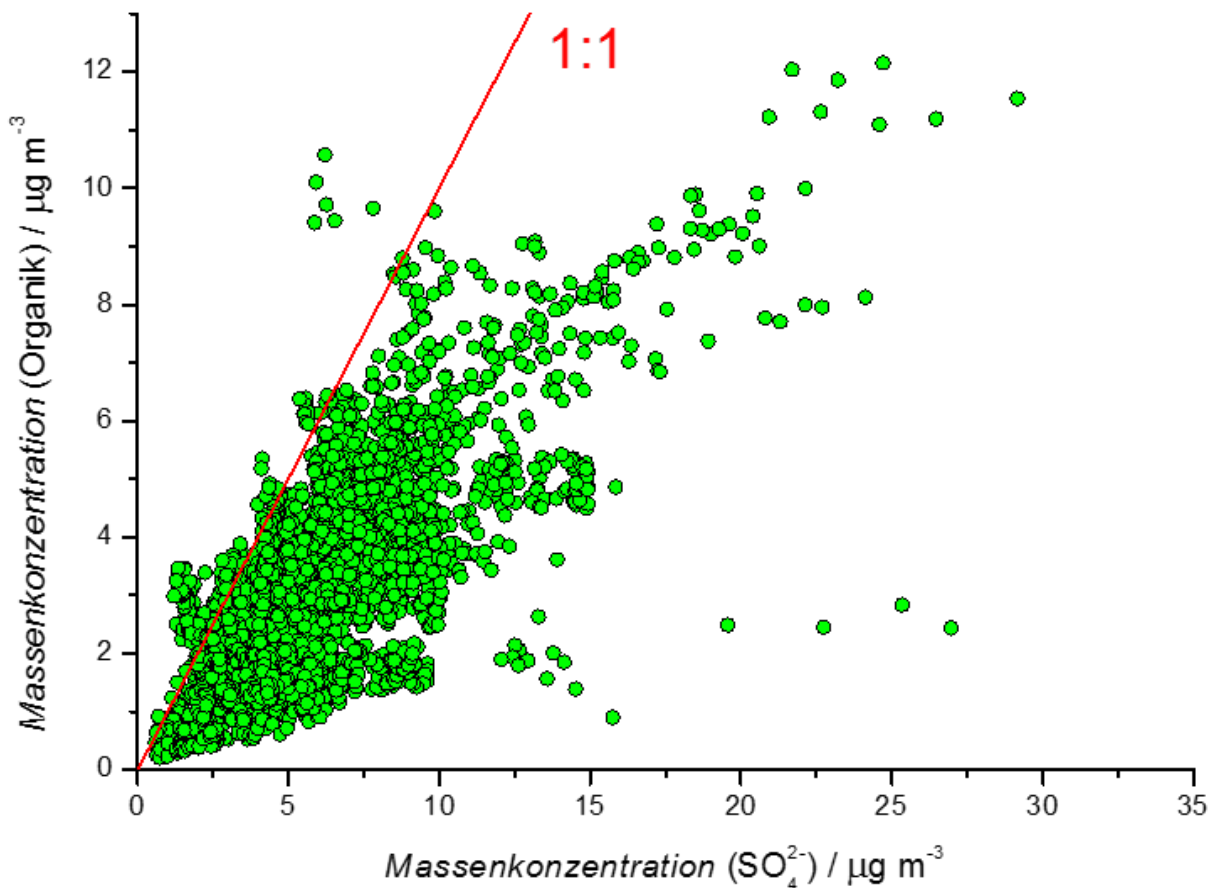


Abbildung 37: Zeitlicher Verlauf der molare Nitrat-, Chloridkonzentration und der Temperatur.

### 3.5.1.2 Organische Aerosolbestandteile



**Abbildung 38:** Konzentration organischer Verbindungen in Abhängigkeit der Sulfatkonzentration.

Abbildung 38 zeigt die Korrelation zwischen der Massenkonzentration an Sulfat und organischen Verbindungen deutlich. Da auch Ammonium mit Sulfat korreliert (Abbildung 31, S. 65) und Ammonium, Sulfat und organische Verbindungen den Hauptanteil der Verbindungen im Aerosol ausmachen, deuten höhere Werte der Massenkonzentrationen auf eine Zunahme der Gesamtmasse an Aerosol hin. Darüber hinaus ist eine Korrelation zwischen Sulfat und organischen Verbindungen typisch für sekundäres stark gealtertes Aerosol. Mit längerem Aufenthalt in der Atmosphäre finden in Aerosole durch Schwankungen in Temperatur und Strahlungsintensität immer wieder Verdampfungs- und Kondensationsprozesse statt. Schwerflüchtige oxidierte organische Verbindungen und Schwefelsäure bleiben in der Partikelphase, während mittelflüchtige oxidierte organische Verbindungen wie Ammoniumnitrat und -chlorid temperaturabhängig zwischen den Phasen wechseln. In der Gasphase werden organische Verbindungen besonders schnell photochemisch oxidiert, altern so und werden zu schwerflüchtigen starkoxidierten Verbindungen, die permanent in der Partikelphase bleiben (Jimenez *et al.*, 2009).

Als *Marker-Signal* für die Alterung eines organischen Aerosols (siehe Abschnitt 1.1.7, S. 26), also den Grad der Oxidation des Aerosols, wird  $m/z$  44 genutzt, weil mit dem Oxidationsgrad die Anzahl der Carbonyl- und Carboxygruppen und damit die Anzahl an  $\text{CO}_2^+$ -Fragmentationen mit  $m/z$  44 zunimmt. Häufig wird der Oxidationsgrad in einem *Triangle Plot* dargestellt, indem man  $f_{44}$  gegen  $f_{43}$  aufträgt. Dabei steht zum Beispiel  $f_{44}$  für das Verhältnis der Signalintensität von  $m/z$  44 zur Summe der Intensitäten aller Signale, die organischen Fragmenten zugeordnet werden. Der Anteil an Kohlenstoffdioxid der Gasphase wird über Filtermessungen bestimmt und abgezogen (Abschnitt 5.1.4.4, S. 140).  $f_{44}$  zeigt also den Anteil an organischen  $\text{CO}_2^+$ -Fragmentationen und  $f_{43}$  geht hauptsächlich auf das  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ - und teilweise auch auf das  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ -Fragmentation zurück (Ng *et al.*, 2010).

Die Abbildungen 39 bis 42 auf den Seiten 73 und 74 zeigen *Triangle Plots* für alle vier Datensätze. Der zeitliche Verlauf ist farblich markiert, um einzelne Tage erkennen zu können. Die gestrichelten Linien markieren den Bereich, in dem man normalerweise organisches Aerosol findet und wurden empirisch bestimmt. Je höher der  $f_{44}$ -Wert eines Messpunktes ist, desto stärker ist das Aerosol oxidiert. Bei  $f_{44} > 0,05$  spricht man von oxidiertem organischem Aerosol, darunter von kohlenwasserstoffartigem organischem Aerosol. Schwerflüchtiges oxidiertes organisches Aerosol (*low-volatile oxidized organic aerosol, LV-OOA*) wurde von Hildebrandt *et al.* bei  $f_{44} \approx 0,22$ , mittelflüchtigem oxidiertem organischem Aerosol (*semi-volatile oxidized organic aerosol, SV-OOA*) bei  $f_{44} \approx 0,13$  gefunden (Hildebrandt *et al.*, 2010; Ng *et al.*, 2010).

Die Mittelwerte der CYPHEX-Kampagne liegen bei  $f_{44} = 0,19$  und  $f_{43} = 0,05$  mit den Standardabweichungen  $\sigma(f_{44}) = 0,02$  und  $\sigma(f_{43}) = 0,01$ . Dies entspricht schwerflüchtigem stark oxidiertem organischem Aerosol (*LV-OOA*). Am 12. Juli sind die Messwerte ungewöhnlich stark gestreut und liegen zum Teil auch außerhalb des Dreiecks. Die Ursache hierfür ist unklar. Am Abend des 22. Juli und in der darauffolgenden Nacht nimmt  $f_{44}$  besonders kleine Werte an. Ein Messpunkt befindet sich im Bereich  $f_{44} < 0,05$ , entspricht also kohlenwasserstoffartigem organischem Aerosol. Hier wird vermutlich Aerosol aus lokalen Quellen gemessen. Am frühen Morgen des 02. August befindet sich eine Gruppe an Messpunkten im Bereich von  $f_{44} = 0,13$  mit  $\sigma(f_{44}) = 0,01$ . Das deutet auf weniger altes mittelflüchtiges oxidiertes organisches Aerosol hin (*SV-OOA*).

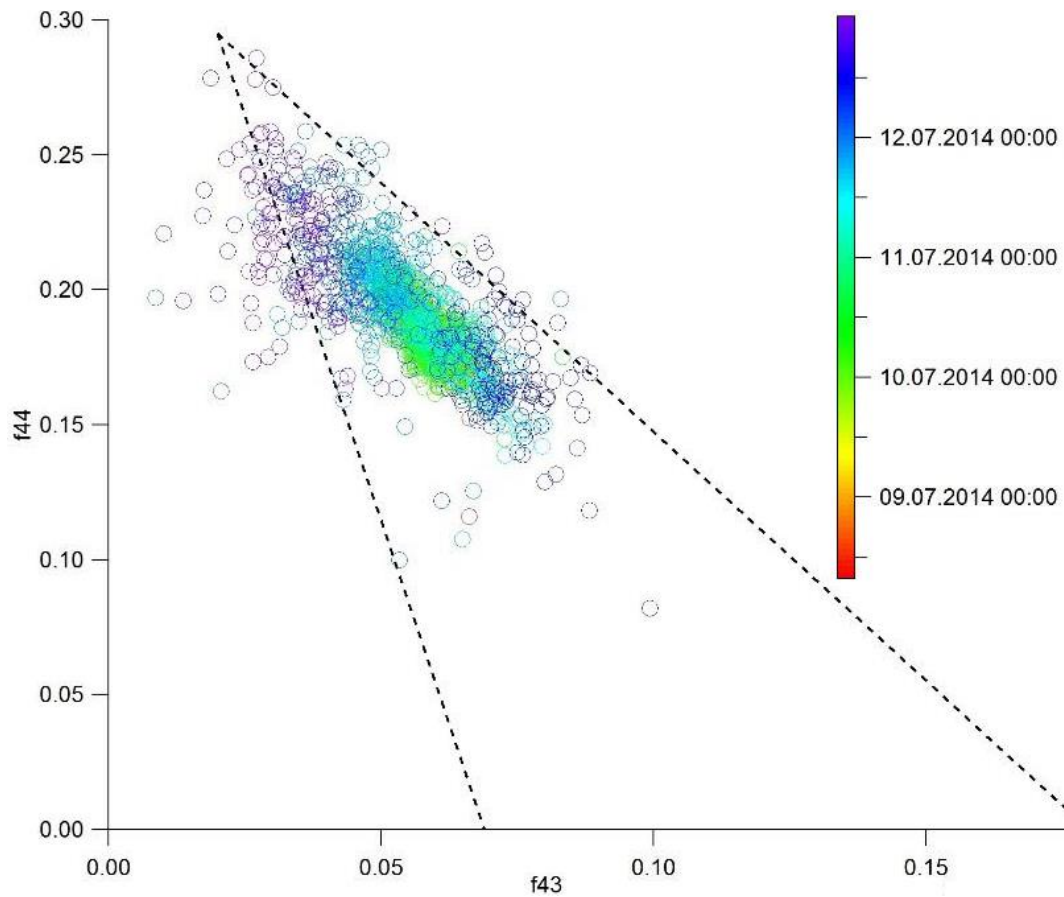


Abbildung 39: Triangle Plot  $f_{44}$  gegen  $f_{43}$  für den ersten Datensatz (08. – 12 Juli).

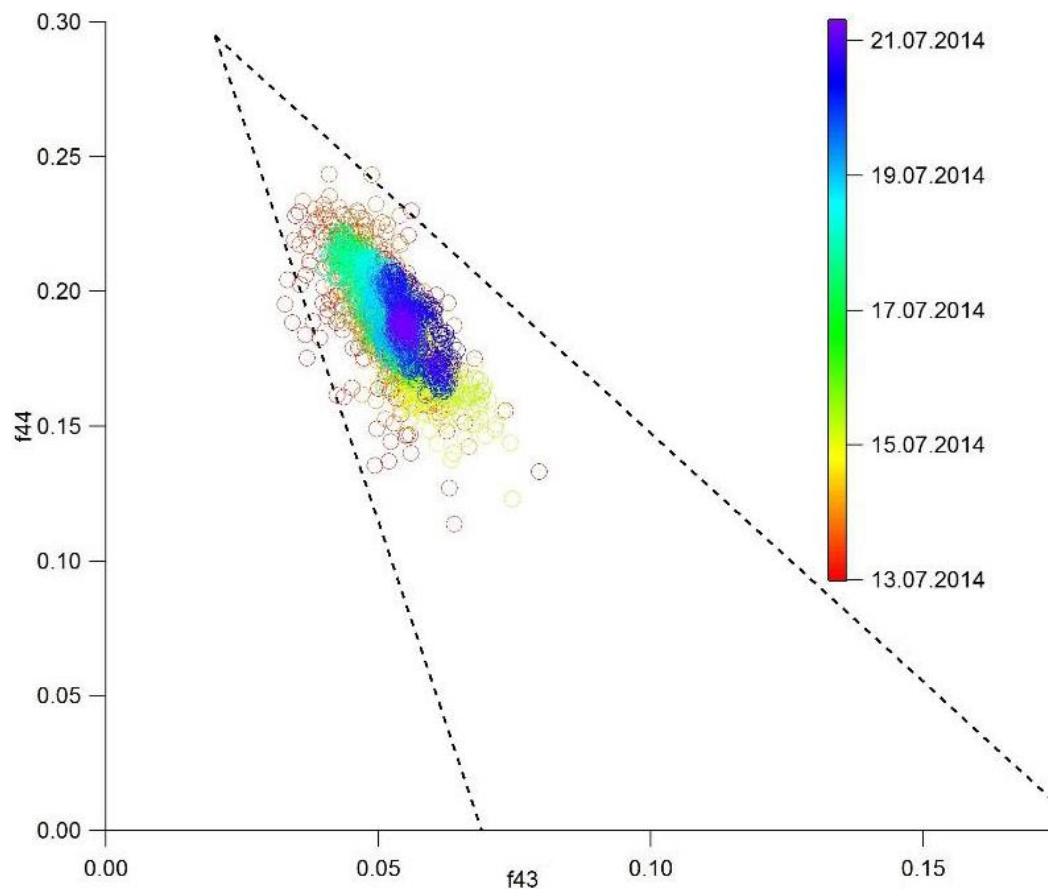


Abbildung 40: Triangle Plot  $f_{44}$  gegen  $f_{43}$  für den zweiten Datensatz (13. – 21 Juli).

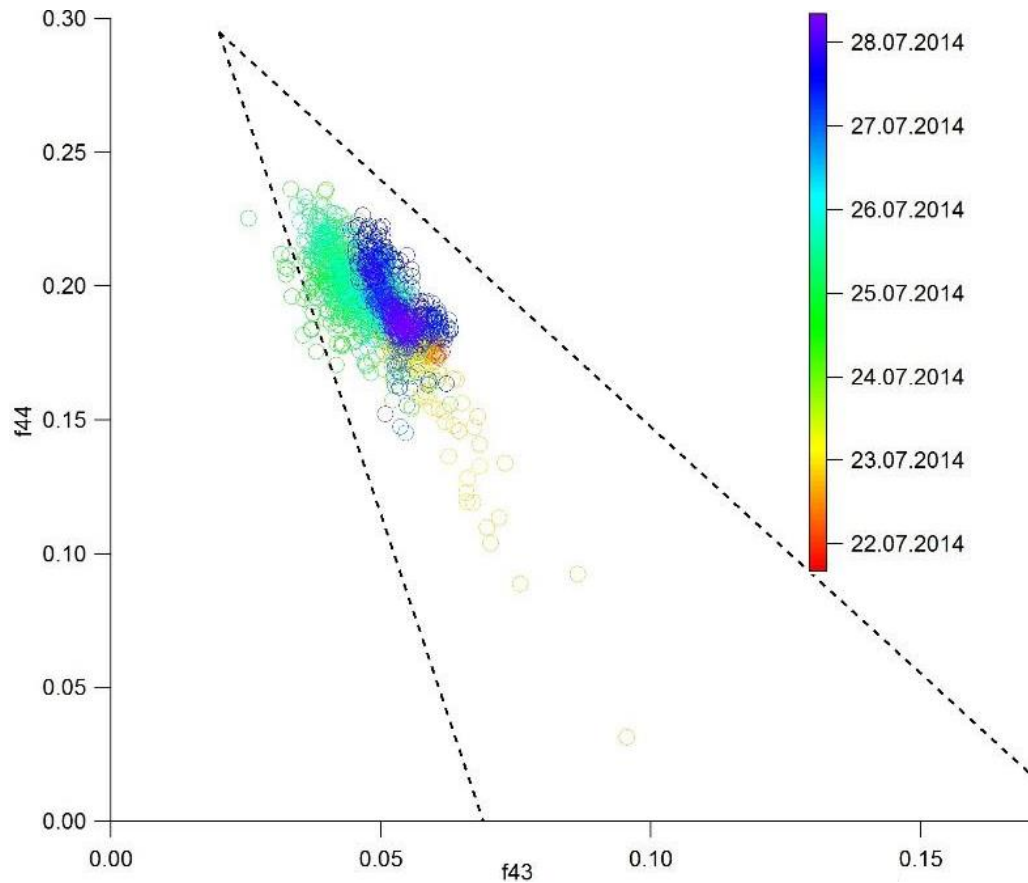


Abbildung 41: Triangle Plot  $f_{44}$  gegen  $f_{43}$  für den dritten Datensatz (21. – 28 Juli).

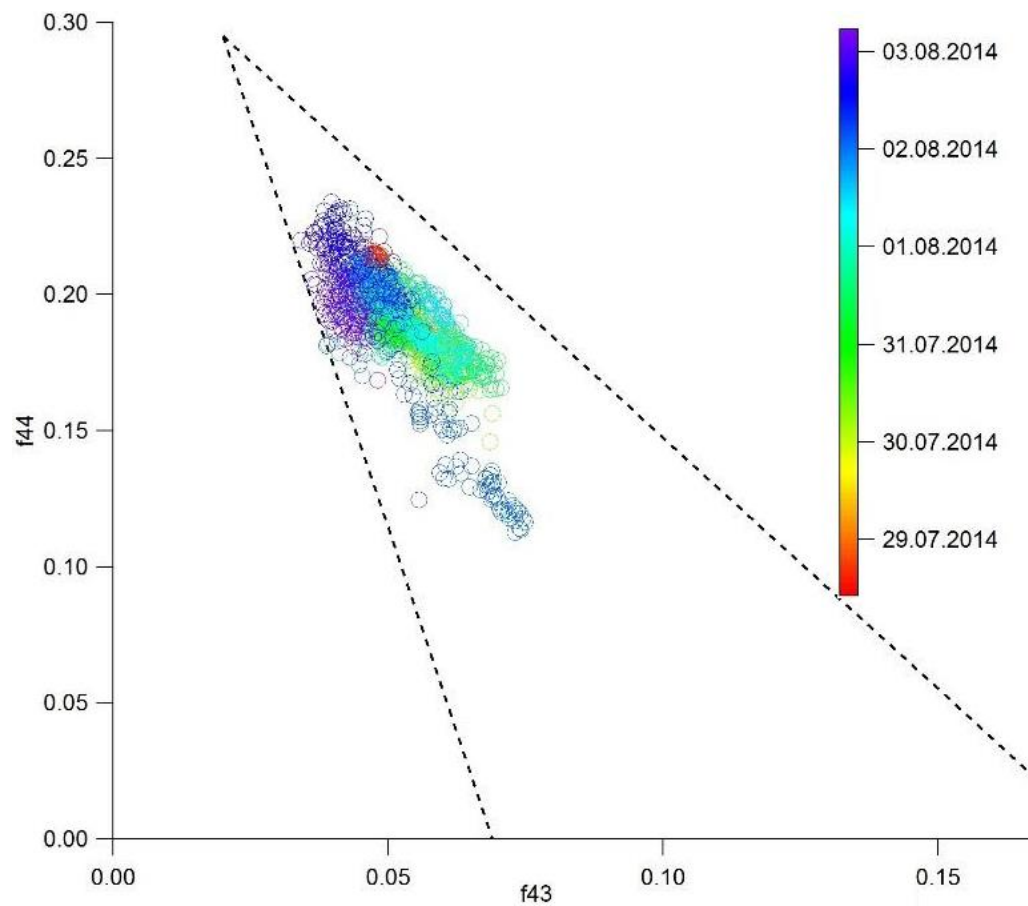


Abbildung 42: Triangle Plot  $f_{44}$  gegen  $f_{43}$  für den ersten Datensatz (28. Juli – 03. August).

### 3.5.2 Größenverteilung der Aerosolpartikel

Die Abbildungen 43 bis 46 auf den folgenden Seiten zeigen die Partikelgrößenverteilung aufgeteilt in die vier Datensätze und unterteilt in die Aerosolhauptkomponenten. Dazu wurde die gewichtsgemittelte Signalstärke  $dM/d\log_{10}d_{va}$  gegen den vakuum-aerodynamischen Durchmesser  $d_{va}$  aufgetragen (erklärt in Abschnitt 2.2.2). Auch hier sieht man wieder deutlich, dass der Hauptgewichtsanteil von Sulfat stammt. Da im *Particle-Time-of-Flight*-Modus (PToF) der rotierende *Chopper* in den Partikelstrahl gefahren wird, erreichen nur etwa 2 % der Partikel den Verdampfer und die Ionisierungsquelle, dadurch ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis sehr viel schlechter, wenn man die Partikelgröße bestimmen will. Für Chloridionen kann keine Größe bestimmt werden, weil auch bei stärkerer Vergrößerung nur Rauschen sichtbar ist. Das Signal der Nitrationen wurde mit dem Faktor 10 multipliziert, damit es in den Abbildungen sichtbar ist.

Alle Aerosolhauptkomponenten haben ihre Maxima bei der gleichen Partikelgröße und zeigen einen ähnlichen Verlauf der Größenverteilung. Das legt nahe, dass die Partikel intern gemischt sind, wie man es bei gealtertem Aerosol erwartet. Die verschiedenen Komponenten liegen also in denselben Partikeln vor. Bei extern gemischten Aerosolen, wenn sich z.B. organische Substanzen in anderen Partikeln befinden als Sulfat und diese nebeneinander vorliegen, ist es unwahrscheinlich, dass sich die Größenverteilungen derart ähneln. Ein einzelnes Maximum unterstützt die These des intern gemischten gealterten Aerosols ebenfalls. Lügen zwei Aerosole nebeneinander vor, die sich erst kurz vor der Messung vermischt haben, dann hätten diese verschiedene logarithmische Normalverteilungen als Größenverteilung. Diese beiden Verteilungen überlagert, würden dann zwei Maxima zeigen.

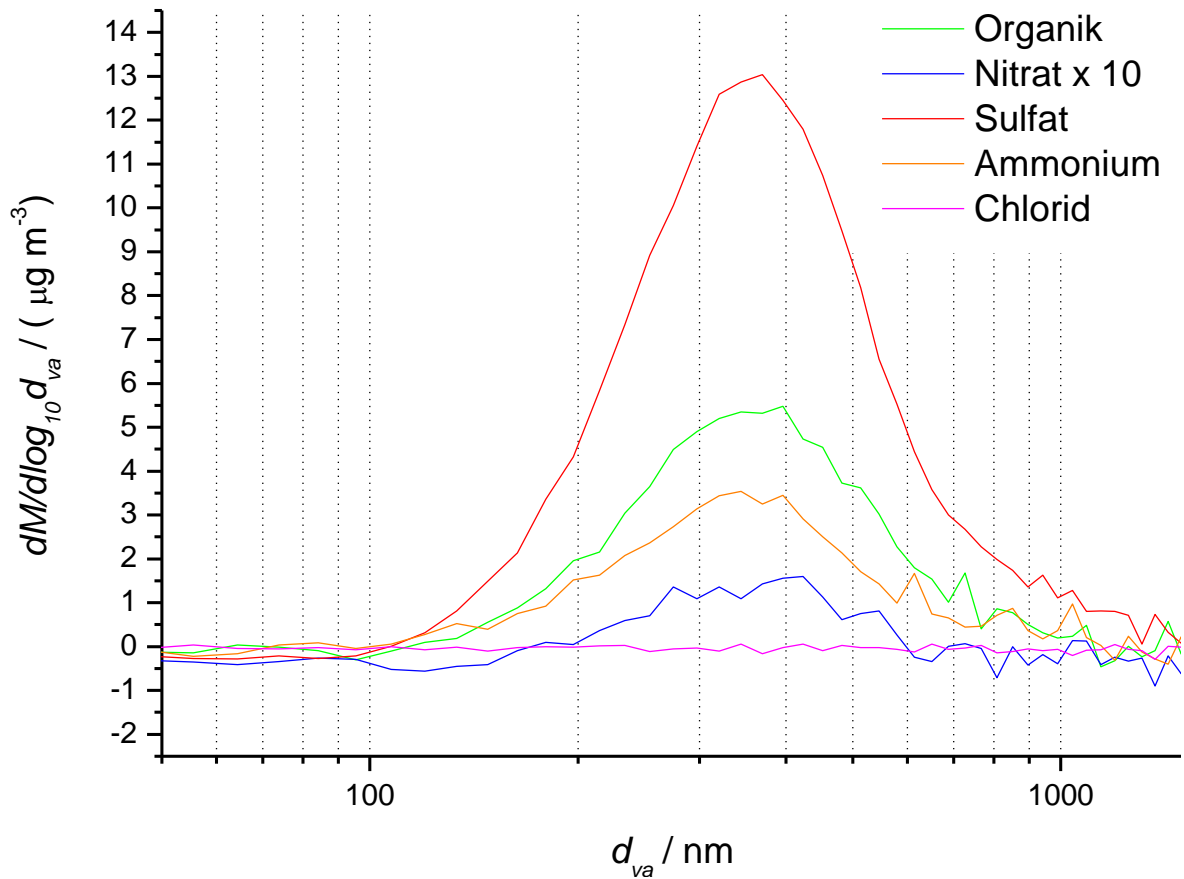


Abbildung 43: Partikelgrößenverteilung des ersten Datensatzes (08. -12. Juli).

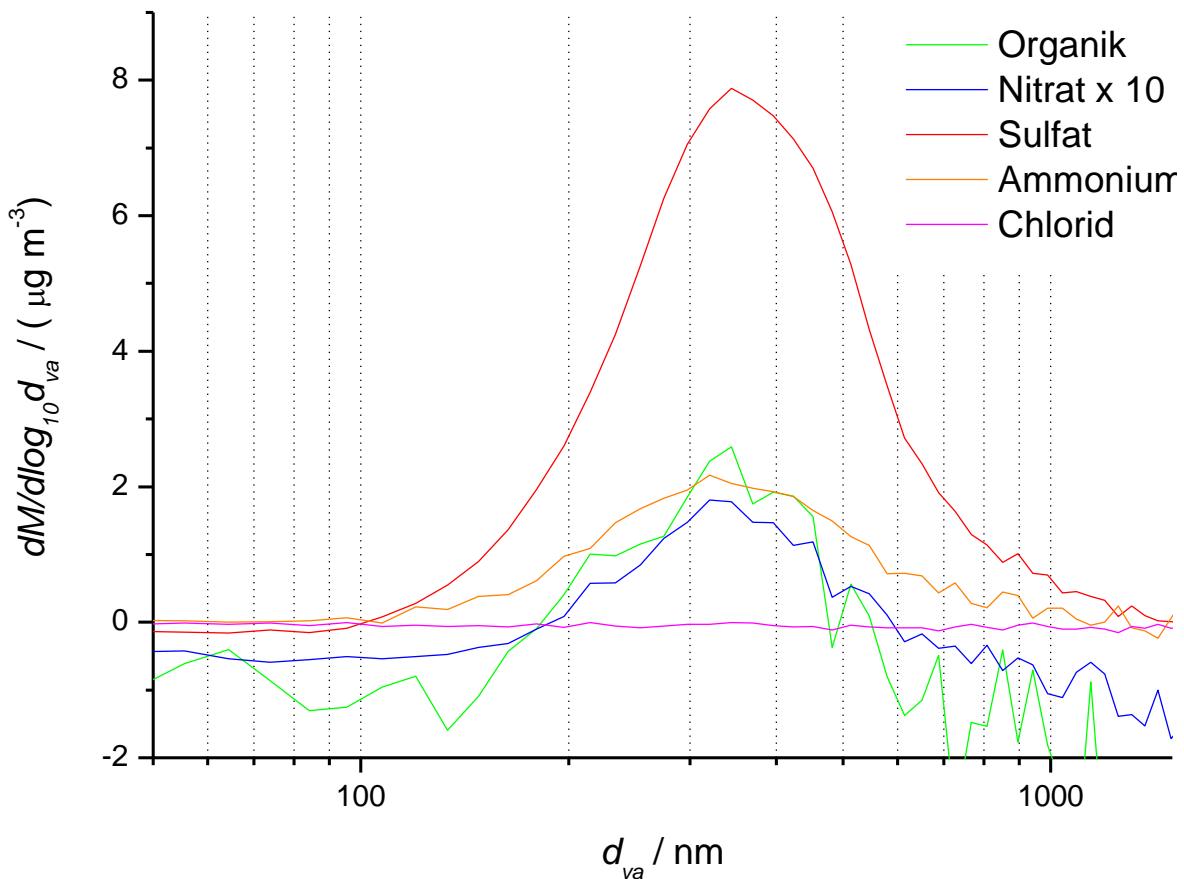


Abbildung 44: Partikelgrößenverteilung des zweiten Datensatzes (13. -21. Juli).

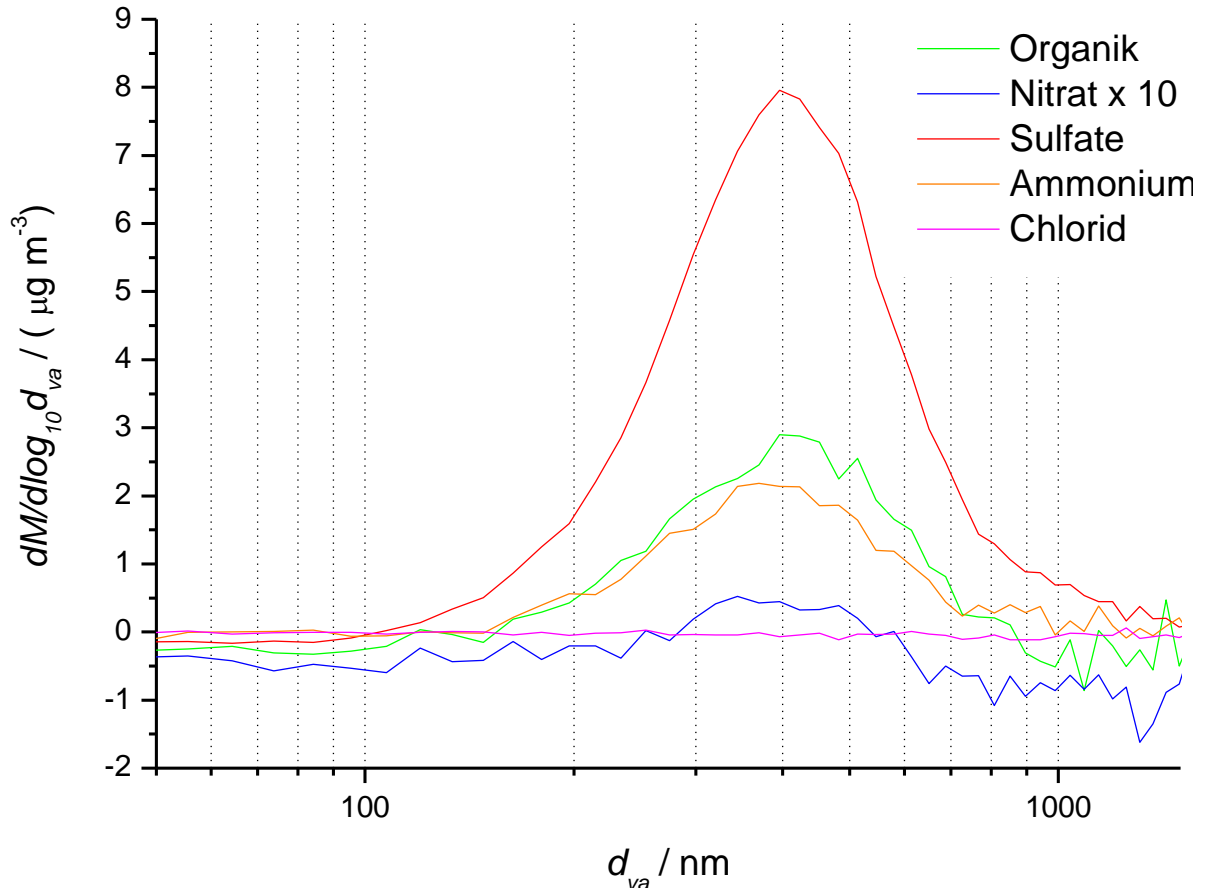


Abbildung 45: Partikelgrößenverteilung des dritten Datensatzes (21. -28. Juli).

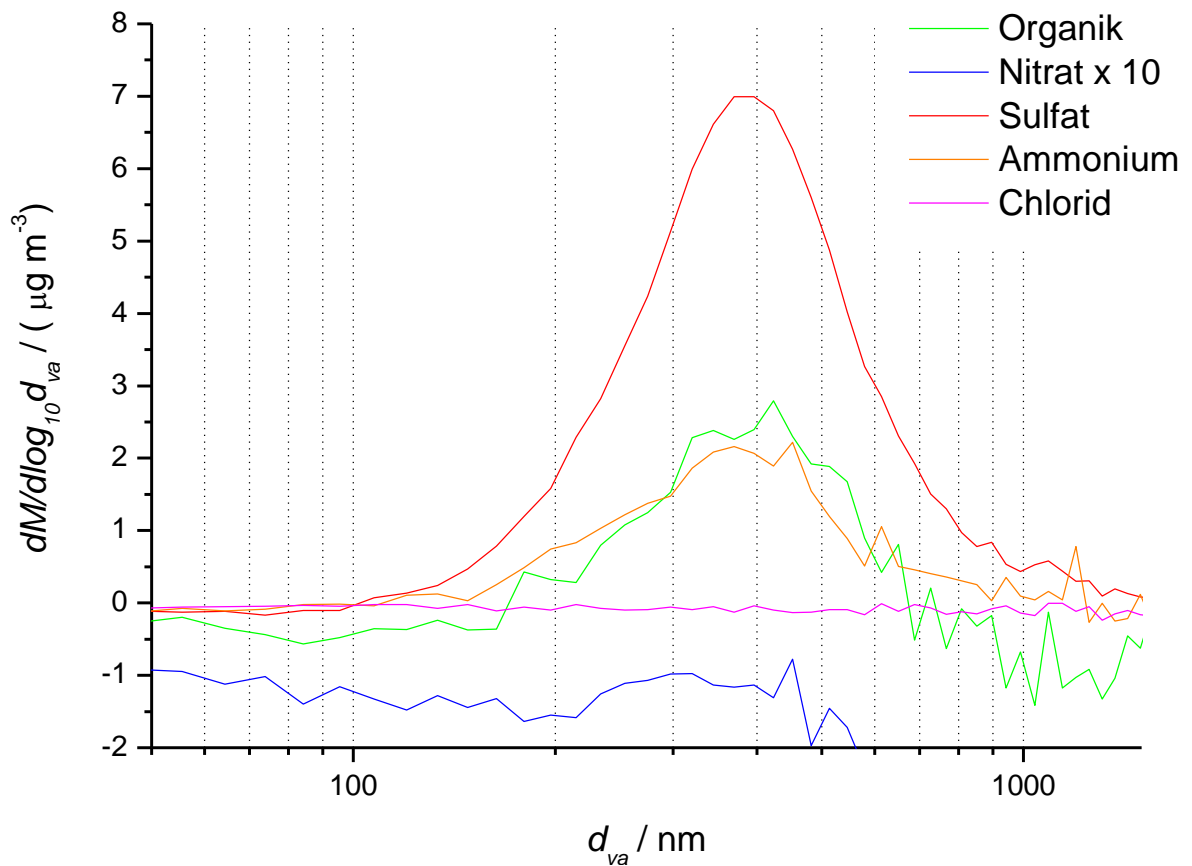
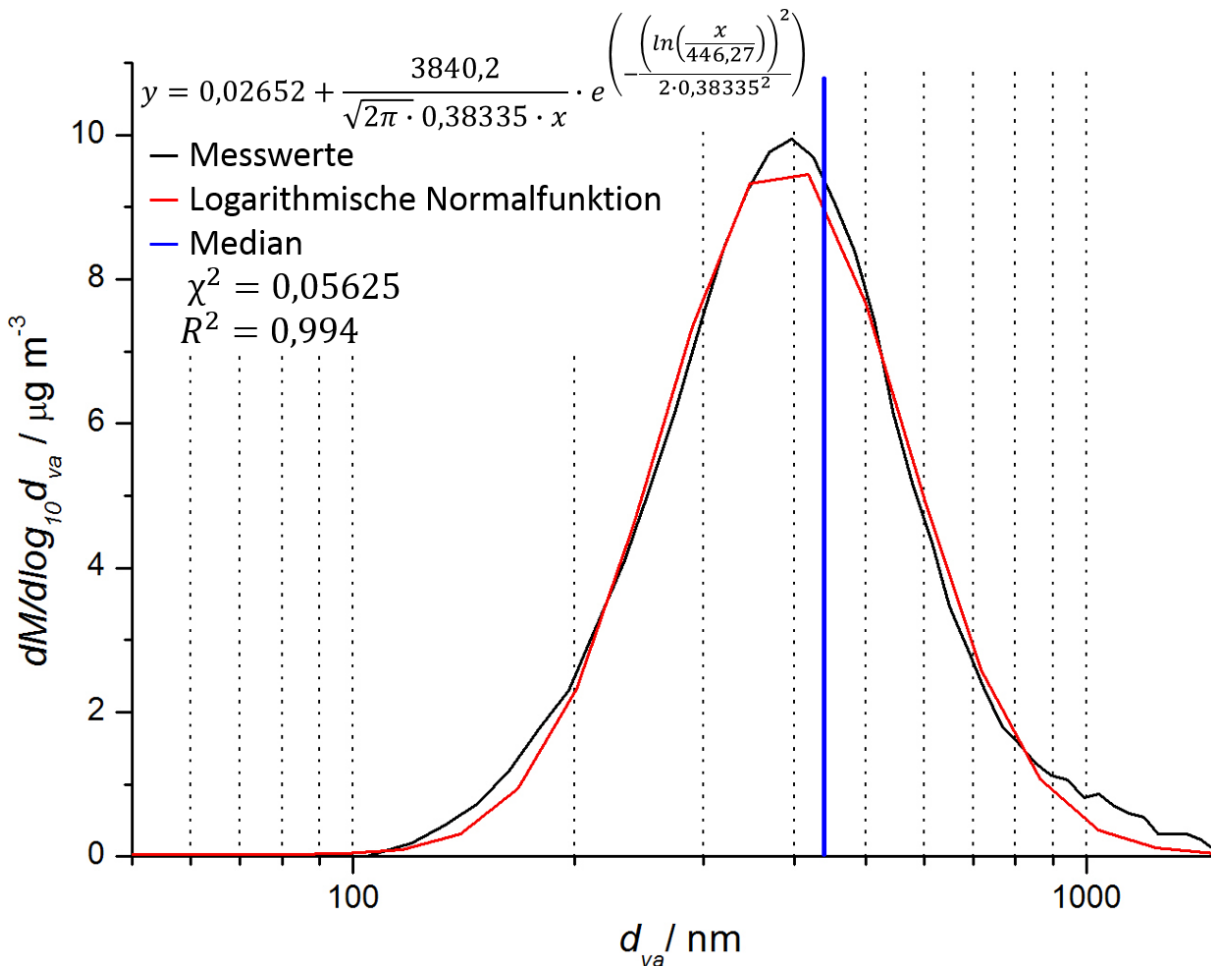


Abbildung 46: Partikelgrößenverteilung des vierten Datensatzes (28. Juli -03. August).

Da von einem intern gemischten Aerosol ausgegangen wird, wird die Partikelgrößenverteilung anhand der Sulfat-Messwerte untersucht. Diese haben die höchste Intensität und das geringste Rauschen. Die gewichtsgemittelte Signalstärke  $dM/d\log_{10}d_{va}$  wurde für Sulfat über die gesamte Kampagne gemittelt und in Abbildung 47 gegen den vakuum-aerodynamischen Durchmesser  $d_{va}$  aufgetragen (schwarz). Mit dem Programm *Origin 7* wurde eine logarithmische Normalverteilung an die Messpunkte angenähert (rot) und so ein Median der Partikelgröße  $m(d_{va}) = 446,27$  nm (blau) mit der Standardabweichung  $\sigma(d_{va}) = 191,10$  nm bestimmt.



**Abbildung 47:** Mittlere Partikelgrößenverteilung der gesamten CYPHEX-Kampagne (schwarze Kurve = Messwerte, rote Kurve = logarithmische Normalverteilung durch Regression, blaue Linie = Median).

In Abbildung 48 auf der folgenden Seite ist der zeitliche Verlauf der Massenkonzentration des gesamten Aerosols und des mittleren vakuum-aerodynamischen Durchmessers dargestellt. Der Durchmesser wurde dazu über die Sulfatsignale berechnet und es wurden Tagesmittelwerte von Konzentration und Durchmesser gebildet. Abbildung 49 zeigt die Massenkonzentration in Abhängigkeit des mittleren Partikelvolumens, das mit Hilfe des vakuum-aerodynamischen Durchmessers berechnet wurde, unter der Annahme, dass es sich um kugelförmige Partikel handelt. Der 08. Juli und der 03. August wurden in diesen Grafiken ausgelassen, da an beiden Tagen nur recht kurze Zeit gemessen wurde.

Änderungen der Massenkonzentration können sowohl durch eine Änderung der Partikelzahl als auch durch eine Änderung der durchschnittlichen Partikelgröße bedingt sein. In Abbildung 48 sind deutliche Ähnlichkeiten beider Verläufe erkennbar und auch Abbildung 49 zeigt mit  $R = 0,583$  eine mittlere Korrelation an, die signifikant ist ( $p = 0,002$ , siehe Abschnitt 5.1.2, S. 138). Das zeigt, dass Änderungen der Massenkonzentration zum großen Teil auf Änderungen der Partikelgrößen zurückgehen, aber auch die Partikelanzahl trägt natürlich einen Teil dazu bei. Besonders auffällig sind die Messwerte vom 19. bis zum 23. Juli, hier korrelieren Partikelgröße und Massenkonzentration nicht, sodass das Maximum der Massenkonzentration am 21. Juli nur durch eine erhöhte Partikelzahl erklärt werden kann.

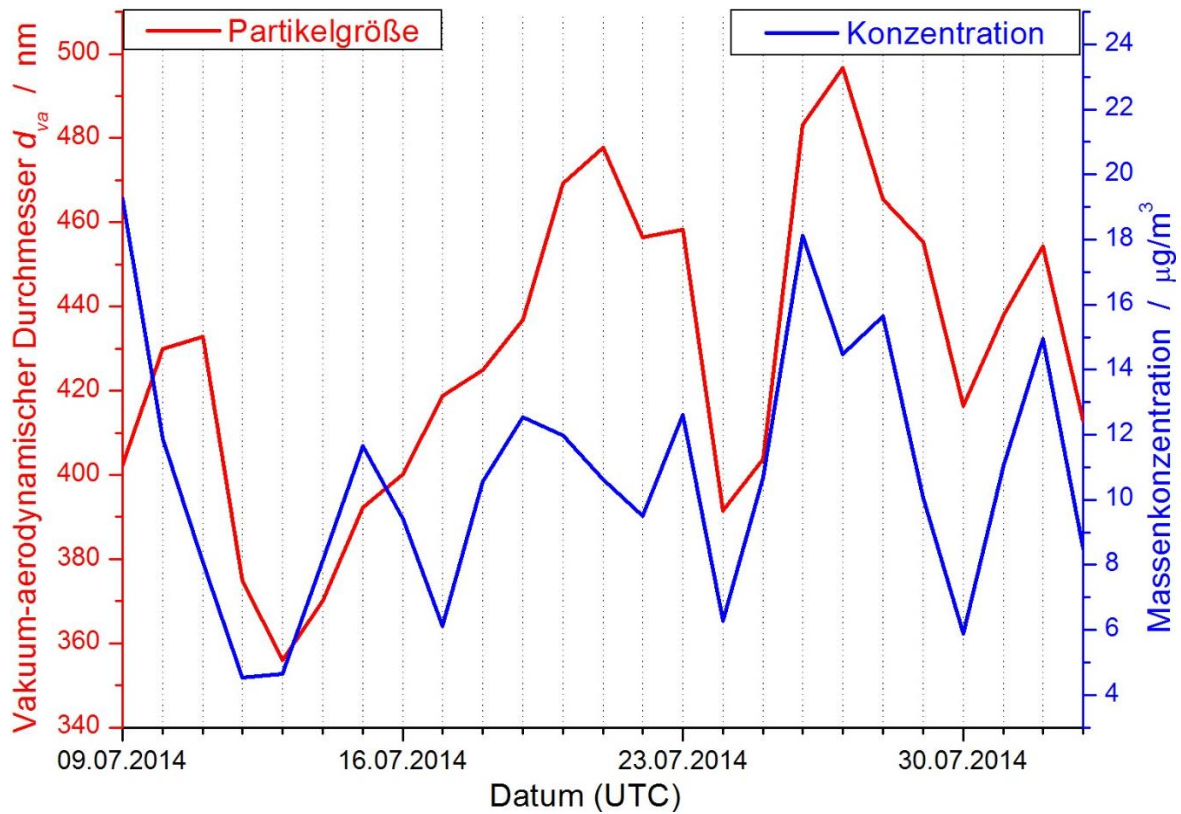


Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf des mittleren vakuum-aerodynamischen Durchmessers (rot) und der Gesamtmassenkonzentration (blau).

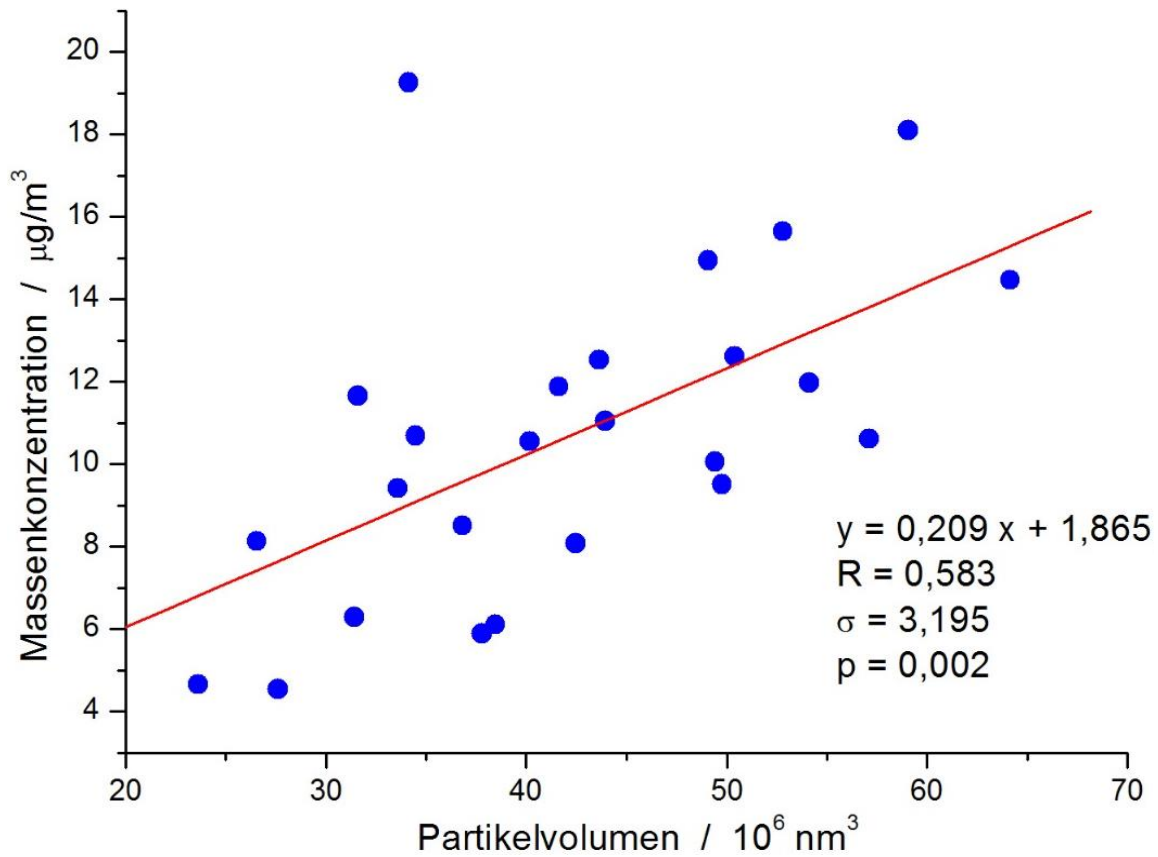
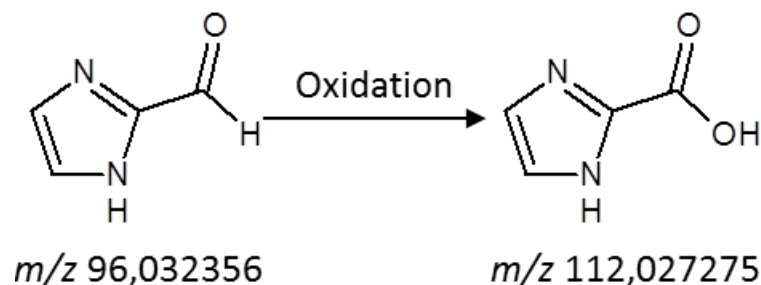


Abbildung 49: Korrelation zwischen Partikelvolumen und Massenkonzentration des gesamten Aerosols.

### 3.5.3 Vergleich zwischen AMS und Filterprobenahmen

Während der CYPHEX-Kampagne wurden PM<sub>2,5</sub>-Partikel auf Filtern gesammelt. Die Probenahme fand auf einem Gerüst ca. 7,5 m über dem Boden statt (siehe Abbildung 26, S. 59, markiert mit Nr. 1). Die Filter wurden alle 12 h, etwa um 05:30 und 17:30 UTC, gewechselt. In Zusammenarbeit mit Ronit Jakob<sup>1</sup> wurden diese Filter aufgearbeitet und der Gehalt an 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd bestimmt. Dazu wurden die Filter dreimal mit einem angesäuerten Acetonitril-Wasser-Gemisch (ACN:H<sub>2</sub>O = 9:1) 30 Minuten im Ultraschallbad extrahiert, diese Lösung wurde unter einem leichten Stickstoffstrom bei 50 °C verdampft und die Rückstände in Reinstwasser aufgenommen. Mit UHPLC-ESI-HRMS (*ultra high performance liquid chromatography electrospray ionization high-resolution mass spectrometry*) wurde diese Lösung analysiert und der Gehalt an 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd (IC) quantifiziert, dazu wurde das Messgerät *Q-Exactive* der Firma *Thermo Fischer Scientific* verwendet.

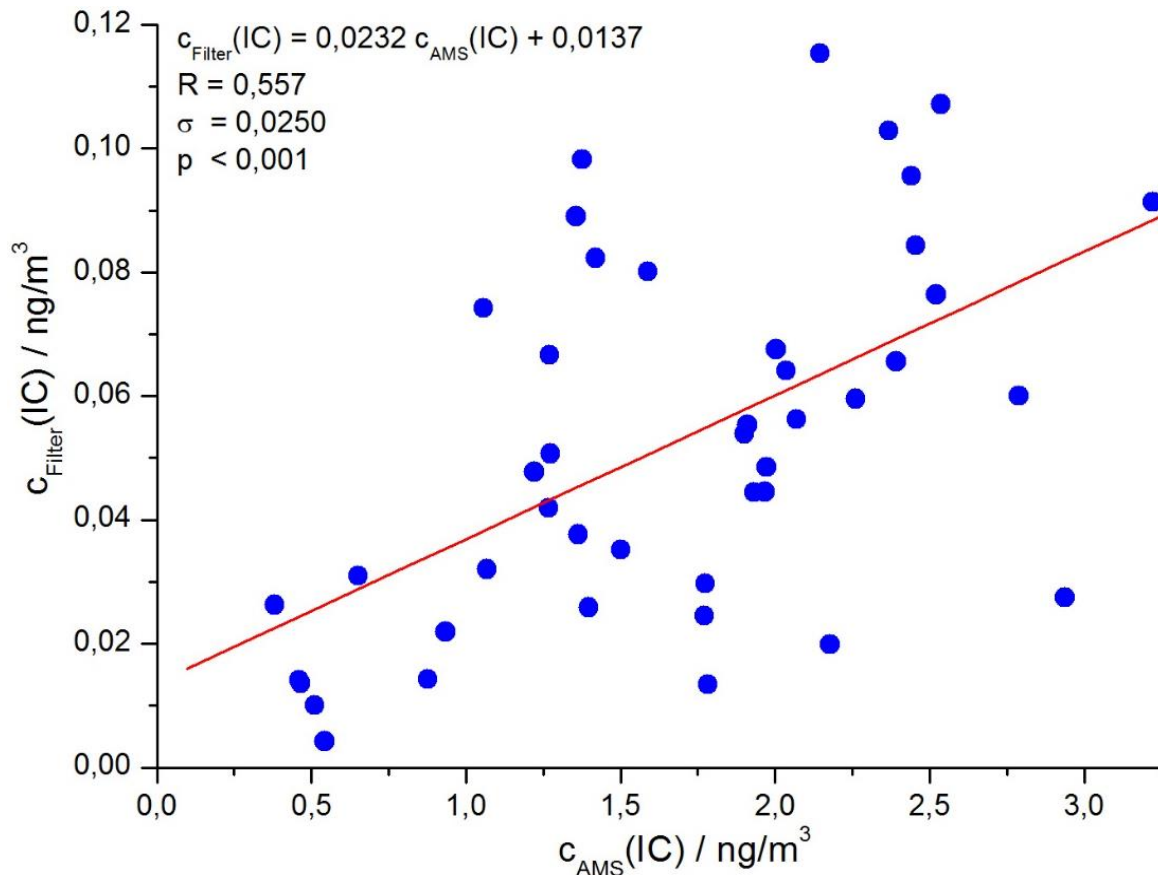


**Abbildung 50:** Oxidation von 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd und ( $m/z$ )-Werte der Ionen im HR-ToF-AMS.

Da 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd sehr leicht oxidiert wird (Abbildung 50), kann die UHPLC-ESI-HRMS-Messung nur für die Summe beider Verbindungen durchgeführt werden. Auch Kalibrierungen ergeben keine Gerade, wenn man nur eine der beiden Verbindungen berücksichtigt, da sich das Verhältnis während der Messung durch Oxidation ändert. Bei der UHPLC-ESI-HRMS-Messung erhält man Quasimolekülionen in Form von Wasserstoffaddukten  $[M+H]^+$ , mit den Masse-zu-Ladung-Verhältnissen  $m/z$  97,0401 und  $m/z$  113,0346.

<sup>1</sup> Arbeitskreis von Prof. Dr. Thorsten Hoffmann, Johannes Gutenberg-Universität Mainz. Weitere Imidazol-Messungen der CYPHEX-Kampagne, sowie die atmosphärische Relevanz und die UHPLC-ESI-HRMS-Methode werden in ihrer Doktorarbeit diskutiert.

In den Daten des HR-ToF-AMS wurden die dazu passenden Masse-zu-Ladung-Verhältnisse der Molekülonen  $m/z$  96,032356 und  $m/z$  112,027275 betrachtet. Eine Korrelation der HR-ToF-AMS-Daten mit der Filterprobenahme ist in Abbildung 51 dargestellt.



**Abbildung 51:** Vergleich AMS- und Filtermessung anhand der Konzentration an 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd.

Der Vergleich beider Methoden ergibt eine mittlere Korrelation mit  $R = 0,557$ . Es fällt auf, dass mit dem AMS deutlich größere Konzentrationen erhalten werden. Dafür, dass dasselbe Aerosol auf dieselben chemischen Verbindungen untersucht wurde, ist die Übereinstimmung der Methoden gering. Dennoch ist die Korrelation mit  $p < 0,001$  signifikant (Abschnitt 5.1.2, S. 138).

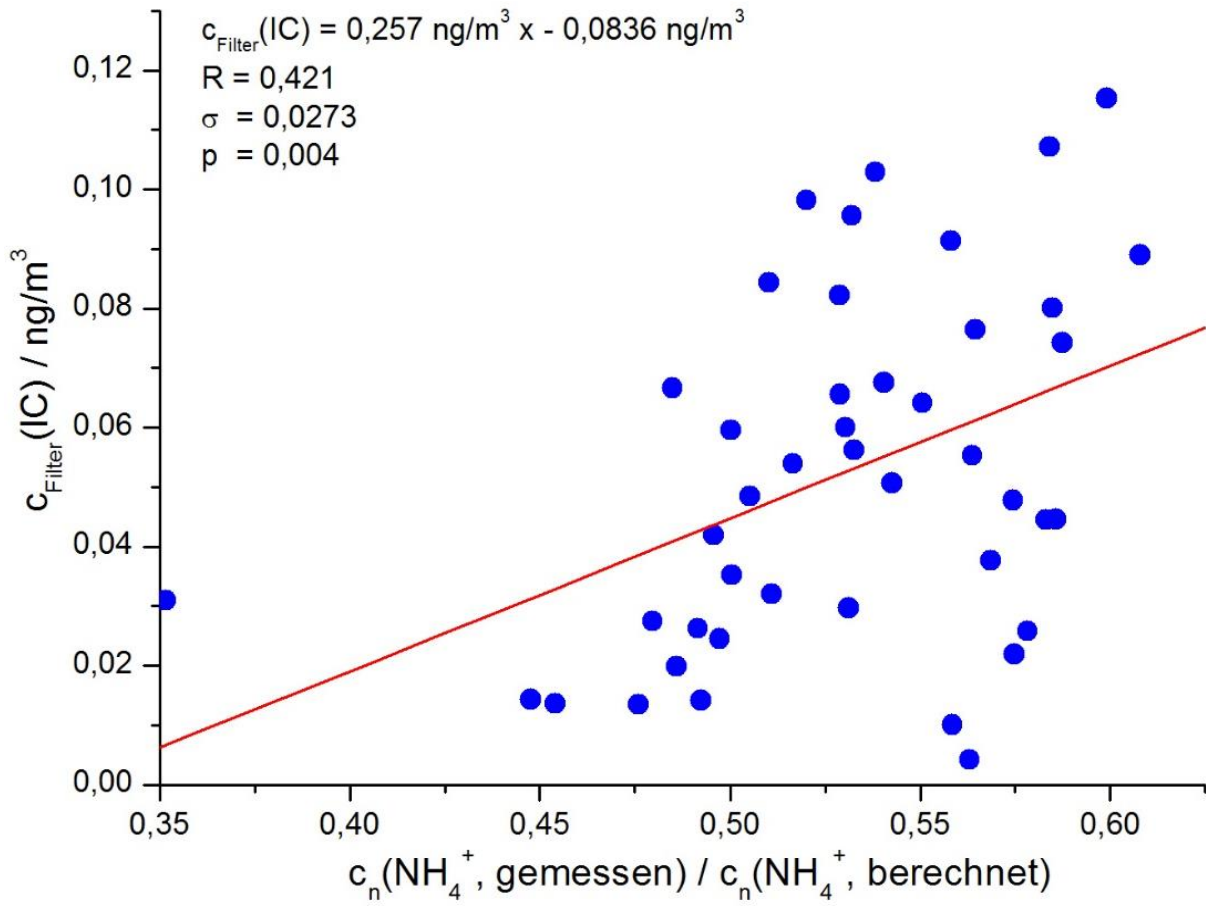
Unterschiede können durch Fehler in beiden Methoden zustande kommen. Bei der Filterprobenahme könnten während des Transports und der Lagerung Artefakte entstanden und Fehler während der Aufarbeitung gemacht worden sein. Während einer Probenahme von 12 h können bei hohen Temperaturen oder Sonneneinstrahlung Partikel auf den Filtern teilweise verdampfen, für die Analyse verloren gehen und so negative Artefakte entstehen.

Diese Fehlerquellen gibt es bei der Echtzeitmessung des HR-ToF-AMS nicht. Da hier aber eine Trennmethode wie eine Chromatographie fehlt, ist die eindeutige Identifizierung einzelner organischer Verbindungen in den komplizierten Massenspektren nahezu unmöglich (Canagaratna *et al.*, 2007). Aus anderen Verbindungen könnten Ionen mit derselben Summenformel entstehen, diese lassen sich dann nicht unterscheiden. Auch Ionen sehr ähnlicher Masse können die Signale erhöhen, wenn sie auf Grund der Auflösung nicht zu unterscheiden sind. Dadurch kann es zu einer Überbestimmung von 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd kommen. Die großen Konzentrationsunterschiede, die man mit den verschiedenen Methoden erhält, können so erklärt werden. Vermutlich stammen die Signale des HR-ToF-AMS sowohl von Substanzen, die ähnliche Bildungsmechanismen wie 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd haben, und deren Konzentrationen deshalb zur positiven Korrelation der Messergebnisse beitragen, aber auch Substanzen, deren Konzentrationen nicht mit der 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd-Konzentration korrelieren, sodass man insgesamt eine mittlere Korrelation erhält. Bei diesen Messungen kann man eher den Werten der Filterprobenahme mit UHPLC-ESI-HRMS-Messung vertrauen, da 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd über Retentionszeit und Masse-zu-Ladung-Verhältnis eindeutig identifiziert wurde.

### 3.5.3.1 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd-Konzentration in Abhängigkeit der Acidität

Bei hoher Ammoniumionenkonzentration und alkalischem Aerosol entsteht 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd bevorzugt (Kampf *et al.*, 2012). In Abschnitt 3.5.1.1 S. 64 wurde der Ammoniumionengehalt und der pH-Wert während der CYPHEX-Kampagne diskutiert und in den Abbildungen 32 bis 35 (S. 67-68) dargestellt. Obwohl das Aerosol eine geringe Konzentration an Ammoniumionen und einen niedrigen pH-Wert hatte, wurde 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd gefunden. Es ist möglich, dass es sich längere Zeit vor der Messungen unter alkalischeren Bedingungen gebildet hat.

In Abbildung 52 auf der folgenden Seite ist die Korrelation zwischen dem Ammonium-Verhältnis  $c_n(\text{NH}_4^+, \text{gemessen}) / c_n(\text{NH}_4^+, \text{berechnet})$  und der 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd-Konzentration aus der Filterprobenahme mit UHPLC-ESI-HRMS-Messung dargestellt. Auch hier ist eine positive Korrelation erkennbar, die mit  $R = 0,421$  nur schwach, aber mit  $p = 0,004$  signifikant ist. Das bestätigt, dass mit geringerer Acidität und höherem Ammoniumionenanteil auch die Konzentration an 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd steigt.



**Abbildung 52:** Korrelation von 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd mit dem Ammonium-Verhältnis.

### 3.6 Zusammenfassung

Während der CYPHEX-Kampagne wurde vom 08. Juli bis zum 03. August 2014 eine durchschnittliche Massenkonzentration an Aerosolpartikeln von  $10,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$  gemessen, mit einer Standardabweichung von  $5,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Sulfat machte mit ca. 57 % den größten Gewichtsanteil aus. An zweiter Stelle stand die Gesamtorganik mit etwa 30 %, gefolgt von Ammonium mit ca. 12 %. Nitrat und Chlorid hatten einen kleinen Anteil mit weniger als 1 %. Beim vakuum-aerodynamischer Durchmesser der Partikel wurde ein Median von 446,25 nm mit einer Standardabweichung von  $\sigma(d_{va}) = 191,10 \text{ nm}$  gefunden. Da die Größenverteilung für alle Substanzen gleich aussah, wurde ein intern gemischtes Aerosol vermutet.

Das Ammonium-Verhältnis  $c_n(\text{NH}_4^+, \text{gemessen}) / c_n(\text{NH}_4^+, \text{berechnet})$  hat durchschnittlich einen Wert von 0,53. Es zeigt damit einen deutlichen Mangel an Ammoniumionen gegenüber Sulfationen an und weist auf eine hohe Acidität hin. Insgesamt entspricht die Zusammensetzung des anorganischen Aerosolanteils weitgehend der von Ammoniumhydrogensulfat.

Es wurden Tag-Nacht-Schwankungen in der Aerosolzusammensetzung beobachtet. So hat der Sulfatanteil tagsüber Maxima und nachts Minima. Das könnte auf einen lokalen Anteil hindeuten, zum Beispiel durch Schiffverkehr oder biogene Dimethylsulfid-Emissionen aus dem Meer (Ganor *et al.*, 2000; Hildebrandt *et al.*, 2010). Das Ammonium-Verhältnis  $c_n(\text{NH}_4^+, \text{gemessen}) / c_n(\text{NH}_4^+, \text{berechnet})$  verhält sich genau umgekehrt als Folge aus den Konzentrationsschwankungen des Sulfats. Für Nitrat und Chlorid ist ein weniger ausgeprägter Tag-Nacht-Rhythmus erkennbar. Konzentrationsmaxima stimmen aber immer mit Minima der Sulfatkonzentration, der Acidität und der Temperatur überein und treten deshalb nur nachts auf. Das liegt daran, dass hohe Acidität und hohe Temperatur den Übergang von Nitrat und Chlorid in die Gasphase und in die jeweilige Säureform ( $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{HCl}$ ) fördern.

Der organische Aerosolanteil wurde mit Hilfe von *Triangle Plots* untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass es sich um oxidiertes organisches Aerosol (OOA) handelt, das größtenteils stark gealtert und schwerflüchtig ist (LV-OOA). Nur am 02. August befanden sich mehrere Messpunkte im Bereich von mittelflüchtigem oxidiertem organischem Aerosol (SV-OOA). Die interne Mischung der Partikel deutet ebenfalls auf gealtertes Aerosol hin. Das entspricht den

Vermutungen, dass das Aerosol vom europäischen Festland stammt, länger über dem Mittelmeer unterwegs ist, altert und dass lokale Quellen nur einen geringen Einfluss spielen.

Daten einer Filterprobenahme mit UHPLC-ESI-HRMS-Analyse wurden mit Daten des HR-ToF-AMS korreliert. Dabei wurde bestätigt, dass 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd mit dem Ammonium-Verhältnis  $c_n(\text{NH}_4^+, \text{gemessen}) / c_n(\text{NH}_4^+, \text{berechnet})$  korreliert, da seine Bildung sowohl von der Ammoniumionenkonzentration als auch vom pH-Wert abhängt (Kampf *et al.*, 2012). Eine Korrelation der 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd-Konzentrationen, die einmal mit dem HR-ToF-AMS und einmal über die Filterprobenahme bestimmt wurde, zeigt eine positive signifikante Korrelation beider Methoden. Allerdings erhält man mit  $R = 0,5553$  einen recht kleinen Korrelationskoeffizienten und auch Werte, die sich stark voneinander unterscheiden. Hier wird eher den Werten der Filterprobenahme vertraut, da diese den Analyten eindeutig identifiziert.

Mit dem hochauflösenden Flugzeit-Aerosolmassenspektrometer lässt sich ein Aerosol umfassend und mit hoher Zeitauflösung charakterisieren und in Echtzeit messen. Will man allerdings einzelne organische Spezies quantifizieren, ersetzt es klassische Offline-Methoden, wie Filterprobenahmen mit anschließender Aufarbeitung und Analyse im Labor nicht.

### 3.7 Ausblick

Es lassen sich sicher noch interessante Zusammenhänge finden, vergleicht man die Daten des hochauflösenden Flugzeit-Aerosolmassenspektrometers mit Daten weiterer Instrumente, die während der CYPHEX-Kampagne zum Einsatz kamen. Leider kann das im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, da von vielen Messungen die finalen Daten noch nicht vorliegen. Es wäre beispielsweise interessant zu sehen, wie sich Salzsäure und Salpetersäurekonzentrationen in der Gasphase im Vergleich zu Chlorid und Nitrat in der Partikelphase verhalten. Vergleiche der Partikelgrößenverteilungen von HR-ToF-AMS, APS und SMPS wären interessant, um mögliche Messfehler zu finden und auszuschließen. Mit weiteren Vergleichen zu Filterprobenahmen könnte man zum Beispiel die Zusammensetzung der anorganischen Aerosolkomponenten und die Acidität des Aerosols überprüfen. Mit meteorologischen Daten könnte man die Herkunft der Luftmassen genauer untersuchen, mit der Luftzusammensetzung in Verbindung bringen und eventuell Aerosolquellen ausmachen. Vielleicht könnte man durch PMF-Analysen oder Auftragung in Van-Krevelen-Diagramme mehr Informationen über die organischen Bestandteile des Aerosols erhalten.

Da mit dem HR-ToF-AMS die Identifizierung einzelner organischer Substanzen praktisch unmöglich ist, wäre es gut für zukünftige Kampagnen ein modifiziertes Gerät zu haben, mit dem man einzelne organische Verbindungen oder Stoffgruppen bzw. funktionelle Gruppen im Aerosol gezielt reagieren lässt und somit eindeutig nachweisen und quantifizieren kann. Dadurch würde man die Vorteile der Echtzeitmessung des HR-ToF-AMS mit den Vorteilen einer *Offline*-Methode kombinieren. Man könnte entweder gasförmiges Derivatisierungsmittel auf Analytpartikel treffen lassen und so Zielsubstanzen markieren oder aber mit Partikeln aus einem Derivatisierungsmittel Zielsubstanzen aus der Gasphase selektiv in die Partikelphase aufnehmen. Ziel des folgenden Teils dieser Arbeit ist es, eine solche Technik für kurz-kettige aliphatische Amine der Gasphase zu entwickeln.

## 4. Quantifizierung gasförmiger Amine

### 4.1 Echtzeit-Messungen mit einem HR-ToF-AMS

#### 4.1.1 Motivation

Obwohl kurzkettige aliphatische Amine in der Umgebungsluft allgegenwärtig sind, sie zu den wenigen atmosphärischen Basen gehören, bei Partikelneubildungsprozessen eine wichtige Rolle spielen können (Abschnitt 1.2, S. 28) und sowohl das Klima (siehe Abschnitt 1.1.5, S. 22) als auch die menschliche Gesundheit beeinflussen, ist ihre Rolle in der Atmosphäre nur unzureichend erforscht. In industriellen Anlagen werden Amine für die Abscheidung von Kohlenstoffdioxid aus Abgasen eingesetzt, ohne dass bekannt ist, welche Mengen in die Umgebung emittiert werden (Abschnitt 1.2.3, S. 35). Eine zuverlässige *Online*-Methode zur Quantifizierung gasförmiger Amine würde helfen, wichtige Daten über atmosphärische Amine zu sammeln und industrielle Anlagen zu kontrollieren.

Zur Messung gasförmiger Amine werden bisher hauptsächlich *Offline*-Methoden verwendet. Proben werden beispielsweise mit Impingern oder Gasdiffusionsabscheidern gesammelt und mit chromatographischen Techniken analysiert. (Ge *et al.*, 2011a). Diese *Offline*-Methoden haben Nachteile, so können Artefakte durch Transport und Lagerung der Proben entstehen und erst nach Aufarbeitung und Analyse ist erkennbar, ob die Messung erfolgreich verlief. Bei Echtzeitmethoden erhält man direkt während der Messung erste Ergebnisse und spart Zeit. Im Standardbetrieb des Aerosolmassenspektrometers ist es jedoch unmöglich einzelne organische Verbindungen zu identifizieren, da durch die harte Elektronenstoßionisierung und die Vielzahl an organischen Verbindungen in atmosphärischen Aerosolpartikeln sehr komplizierte Massenspektren mit vielen Signalen erhalten werden.

Generiert man künstliche Aerosolpartikel, die selektiv einzelne Spurengase aufnehmen, werden diese Gase für Messungen mit Aerosolmassenspektrometer zugänglich gemacht, während andere, störende Gase entfernt werden. Dadurch entstehen sehr simple Massenspektren, die einfach auszuwerten sind. Vorteile des Aerosolmassenspektrometers und gängiger *Offline*-Methoden werden vereint. Durch die starke Anreicherung der Partikel gegenüber der Gasphase (siehe Abschnitt 2.2.1, S.49) kann so eine gute Nachweisgrenze erreicht werden.

Ein System dieser Art wurde von Michael Kundel im Rahmen seiner Doktorarbeit für gasförmiges Iod entwickelt (Kundel *et al.*, 2012). Das allgemeine Prinzip solcher Methoden wurde GTRAP-AMS genannt (*Gaseous compound TRapping in Artificially-generated Particles – Aerosol Mass Spectrometry*). In dieser Arbeit wird eine GTRAP-AMS-Methode zur Echtzeitquantifizierung gasförmiger Amine weiterentwickelt, in Kammerexperimenten eingesetzt und mit einer *Offline*-Methode verglichen. Die Machbarkeit dieses Prinzips und eine Vorgängerversion habe ich bereits in meiner Diplomarbeit demonstriert (Mann, 2011).

#### 4.1.2 Experimenteller Aufbau des GTRAP-AMS

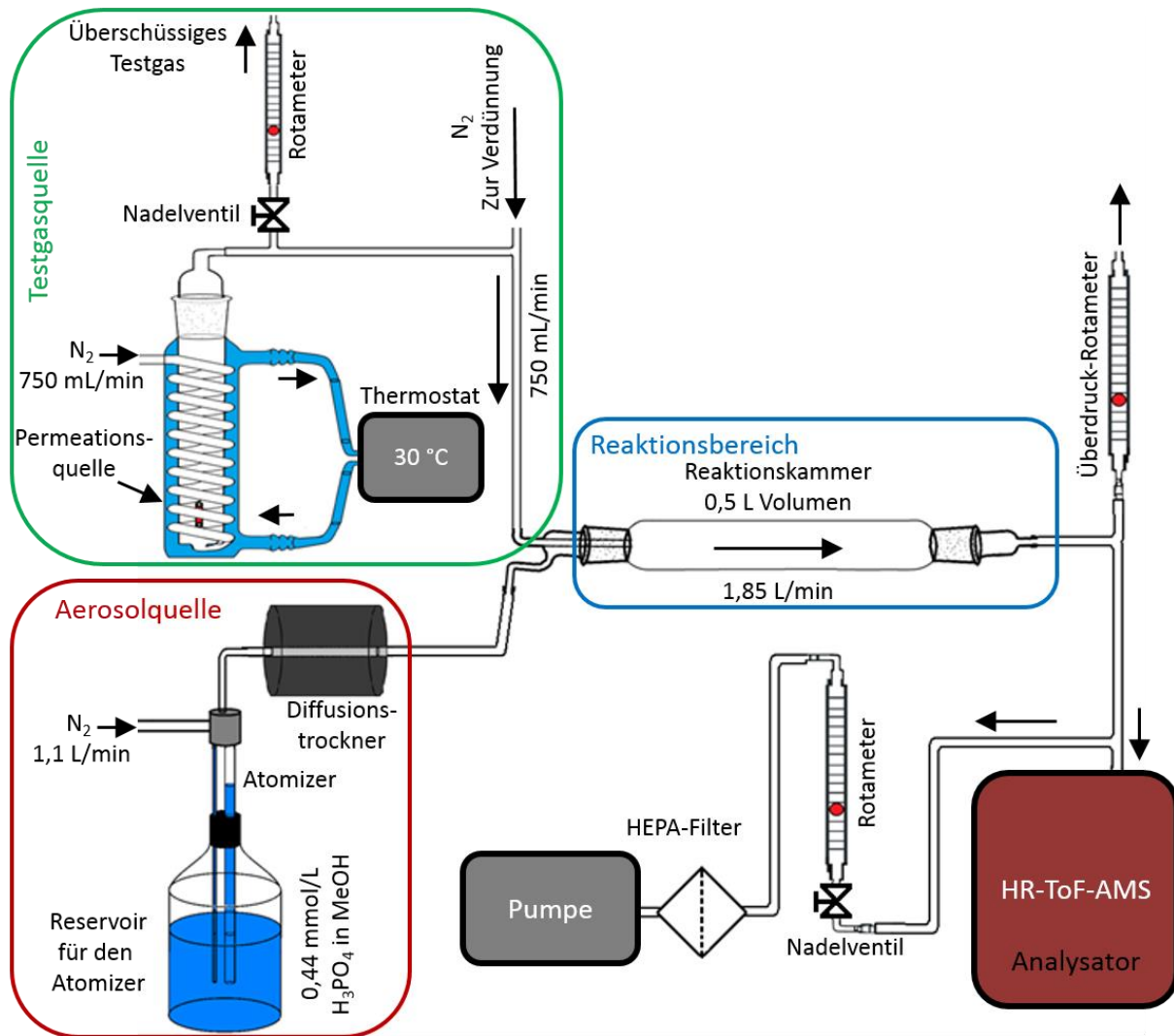


Abbildung 53: Experimenteller Aufbau des GTRAP-AMS.

Abbildung 53 zeigt den schematischen Aufbau des GTRAP-AMS. Er besteht aus vier Hauptbereichen: der Testgasquelle, der Aerosolquelle, dem Reaktionsbereich und dem hochauflösenden Flugzeit-Aerosolmassenspektrometer (HR-ToF-AMS) als Analysator. Aerosolquelle und Reaktionsbereich bilden GTRAP (*Gaseous compound TRapping in Artificially-generated Particles*). Für die Verbindung der einzelnen Elemente wurden Teflonschläuche verwendet.

#### 4.1.2.1 Testgasquelle

Die Testgasquelle dient zur Simulation atmosphärischer Luft mit bekannten einstellbaren Aminkonzentrationen im ppb- und ppt-Bereich. Dieser Teil ist nur zur Kalibration und Kontrolle nötig und fällt bei Feldmessungen und Kammerexperimenten weg.

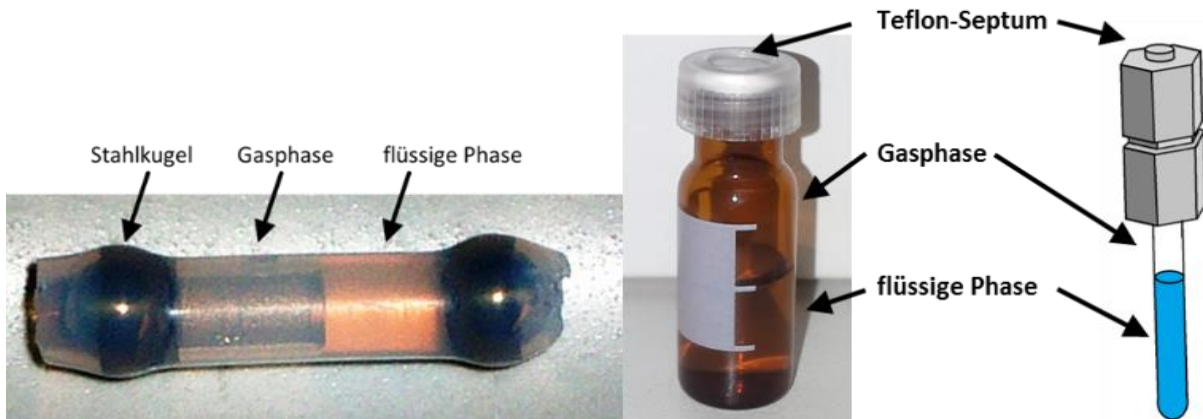
In einem auf 30 °C temperierten Stickstoffstrom von 750 mL/min befinden sich eine oder mehrere Permeationsquellen befüllt mit dem bzw. den Analyten (siehe Abschnitt 2.5, S. 56). Dadurch wird ein Testgasstrom bekannter Konzentration erzeugt. Über ein Nadelventil und ein Rotameter kann reguliert, werden wie viel Testgas in die Reaktionskammer geleitet und welcher Anteil aus dem System entfernt wird. Vor der Reaktionskammer wird über ein T-Stück so viel Stickstoff zur Verdünnung zugeführt, dass insgesamt 750 mL/min erreicht werden. So ist der Gasfluss in die Reaktionskammer immer gleich, egal welche Amin-Konzentration über die Verdünnung eingestellt wird. Die maximale Konzentration wird erhalten, wenn das Nadelventil komplett geschlossen ist, also kein Testgas aus dem System entfernt und auch kein Stickstoff über das T-Stück hinzugefügt wird. So kann man die Konzentration stufenlos variieren, das Testgas in die Reaktionskammer leiten und testen, wie das System reagiert. Zur Bestimmung des Untergrundsignals wird nur Stickstoff ins System geleitet und der Schlauch mit Testgas nicht angeschlossen.

#### 4.1.2.2 Permeationsquellen

Es wurden drei verschiedene Versionen von Permeationsquellen getestet. Die erste Variante bestand aus 1,5 bis 2,5 cm langen PTFE-Schläuchen mit einem Innendurchmesser von 3 mm und einem Außendurchmesser von 4 mm. Diese wurden mit etwa 100 µL Analyt befüllt und an den Enden mit Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 4 mm verschlossen. Als zweite Variante wurden Schraubdeckelgläschen, die ein PTFE-Polymer als Septum haben, mit etwa 1 mL Analyt befüllt. Die dritte Variante war ein Glasröhrchen, das auf der einen Seite zugeschmolzen und auf der anderen Seite mit PTFE-Bauteilen der Firma *Swadgelok* verschlossen wurde. Diese Variante war druckresistenter als die beiden ersten. Abbildung 54 auf der folgenden Seite zeigt die drei Varianten.

Schraubdeckelgläschen wurden gegenüber PTFE-Schläuchen bevorzugt, da sie leichter zu befüllen und zu verschließen sind. Permeationsquellen aus Teflonschläuchen neigen dazu,

neben den Stahlkugeln Kanäle zu bilden und dadurch flüssigen Analyt zu verlieren, wenn sie älter sind. Bei leichtem Druck können sich die Stahlkugeln bereits verschieben und sich aus dem Teflonschlauch herausdrücken.



**Abbildung 54:** Permeationsquellen (links: PTFE-Schlauch mit Stahlkugeln verschlossen, in der Mitte: Schraubdeckelgläschen mit PTFE-Septum, rechts: schematische Zeichnung des Glasröhrchens mit PTFE-Bauteilen der Firma Swadgelok)

Methylamine (MMA, DMA und TMA) werden gewöhnlich in wässrigen Lösungen verkauft, da sie gasförmig sind. Werden diese Lösungen in Permeationsquellen verwendet, können Gewichtsverluste auch durch die Emission von Wassermolekülen verursacht werden. Zur Kontrolle wurde eine Vergleichsquelle mit reinem Wasser befüllt. Hier konnte kein Gewichtsverlust festgestellt werden, deshalb wurde angenommen, dass der Gewichtsverlust der anderen Quellen ebenfalls nur auf die Emission von Aminen zurückzuführen ist. DMA ist auch gasförmig erhältlich, während gasförmiges MMA und TMA nicht erworben werden konnten. Daher wurde eine Permeationsquelle der dritten Variante nur mit gasförmigem DMA gebaut und dieses einkondensiert, während das Glasröhrchen in eine Eis-Kochsalz-Mischung bei ca.  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  getaucht wurde. Experimente mit dieser Permeationsquelle, gefüllt mit reinem flüssigem Dimethylamin unter erhöhtem Druck, ergaben annähernd dieselben Kalibrierungsgeraden und Nachweisgrenzen wie Experimente mit andern Permeationsquellen, die neben DMA auch Wasser enthielten. Das bestätigt die Annahme, dass Wasser nur in vernachlässigbaren Mengen durch das PTFE-Polymer diffundiert und somit keine Auswirkung auf die Gewichtsabnahme der Permeationsquelle hat. Um konstante Emissionen zu gewährleisten, wurden alle Quellen durchgehend unter gleichen Bedingungen bei  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  in einem Gasstrom von  $750\text{ mL/min}$  gelagert.

#### 4.1.2.3 Aerosolquelle

Das Aerosol wird mit einem pneumatischen Zerstäuber erzeugt (*Modell 3076* der Firma *TSI*, Abschnitt 2.3, S. 54), durch welchen ein Stickstoffstrom von 1,1 L/min geleitet wird und in dessen Reservoir sich eine methanolische Phosphorsäurelösung (0,44 mmol/L) befindet. In meiner Diplomarbeit habe ich bereits gezeigt, dass der verwendete Zerstäuber mit Methanol am konstantesten arbeitet und sich Phosphorsäure für die Aufnahme der Amine am besten eignet (Mann, 2011). Durch das große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Partikel und seinen hohen Dampfdruck geht Methanol fast vollständig in die Gasphase über. Hinter dem pneumatischen Zerstäuber befindet sich ein *Denuder* oder Diffusionstrockner (Abschnitt 2.4, S.55), der mit Aktivkohle befüllt ist. Gasförmiges Methanol und andere Nicht-Permanentgase werden hier entfernt, wodurch die Turbopumpen des HR-ToF-AMS geschont werden. Das resultierende Aerosol enthält kaum Methanol und besteht nur aus Phosphorsäurepartikeln in Stickstoff. Abbildung 55 zeigt den verwendeten Diffusionstrockner. In der Mitte befindet sich eine Röhre aus einem Drahtnetz, das die Flugstrecke der Aerosolpartikel vom Adsorptionsmittel freihält. Der Raum um die Flugstrecke wird mit Granulat des Adsorptionsmittels gefüllt.

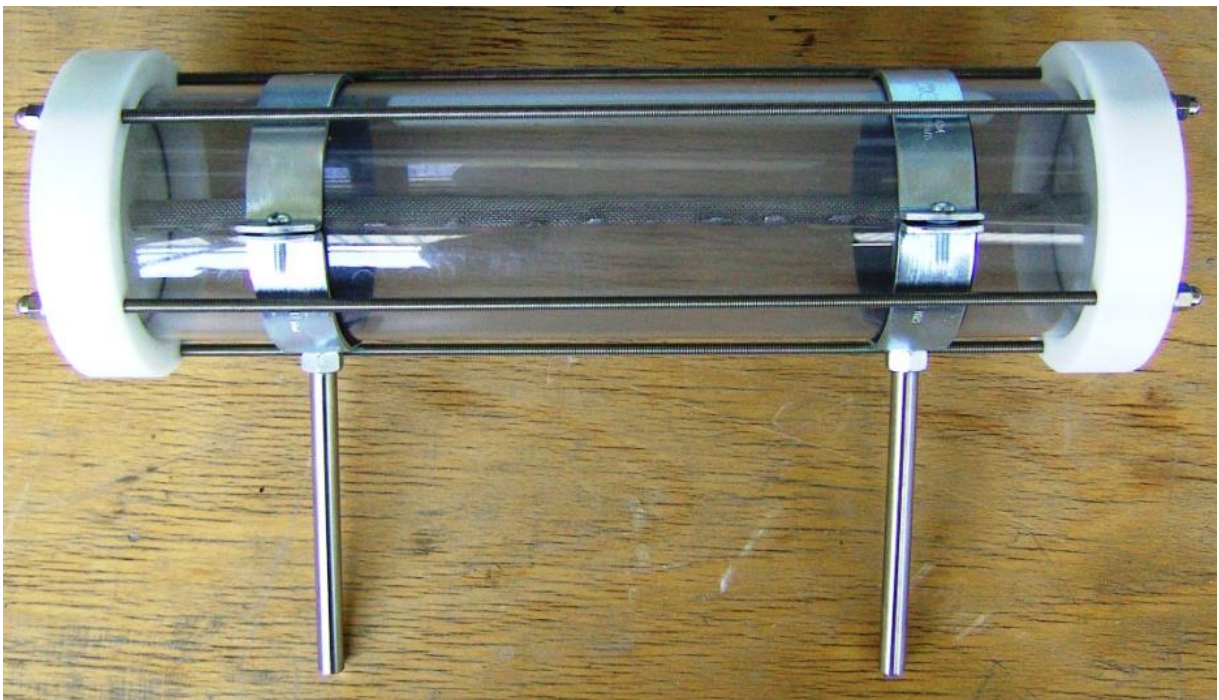


Abbildung 55: Verwendeter Diffusionstrockner.

#### 4.1.2.4 Reaktionskammer

Die Reaktionskammer ist ein röhrenförmiges Glasgefäß mit 0,5 L Volumen. Das Testgas und die generierten Phosphorsäurepartikel treffen am Anfang der Röhre aufeinander und strömen gemeinsam zum Ende. Gasförmige Amine werden dann durch eine Säure-Base-Reaktion in die künstlichen Aerosolpartikel aufgenommen. Man erhält einen Gesamtgasfluss von 1,85 L/min, daraus resultiert eine Aufenthaltszeit von 16 s in der Reaktionskammer. Am Ende der Reaktionskammer befinden sich zwei Ausgänge, von denen einer zum HR-ToF-AMS und der andere zu einem Rotameter führt, durch welches ein konstanter Fluss von 100 mL/min das System verlässt. Ohne diesen zweiten Ausgang gibt es Probleme mit Druckschwankungen, die Rauschen in den Messergebnissen erzeugen. Durch das Rotameter wird Atmosphärendruck im System garantiert.

#### 4.1.2.5 Überführung ins HR-ToF-AMS

Von der Reaktionskammer aus werden die Phosphorsäurepartikel mit den aufgenommenen Aminen zum HR-ToF-AMS geleitet. In das HR-ToF-AMS ist direkt vor der kritischen Düse ein T-Stück integriert. Etwa 80 mL/min gelangen durch die kritische Düse ins HR-ToF-AMS, während der restliche Fluss über das T-Stück, ein Nadelventil und einen HEPA-Filter von einer Pumpe angesaugt und entfernt wird. Die Pumpe wird über das Nadelventil reguliert und über das Rotameter kontrolliert. Der HEPA-Filter schützt die Pumpe vor der hohen Partikelzahl.

### **4.1.3 Auswertung und Ergebnisse**

#### **4.1.3.1 Zusammenfassung von Ergebnissen meiner Diplomarbeit**

Mehrere Ergebnisse meiner Diplomarbeit (Mann, 2011) lassen sich auf das hier vorgestellte verbesserte System von seiner Vorgängerversion übertragen. Für die folgenden Abschnitte relevante Ergebnisse werden in diesem Abschnitt erklärt.

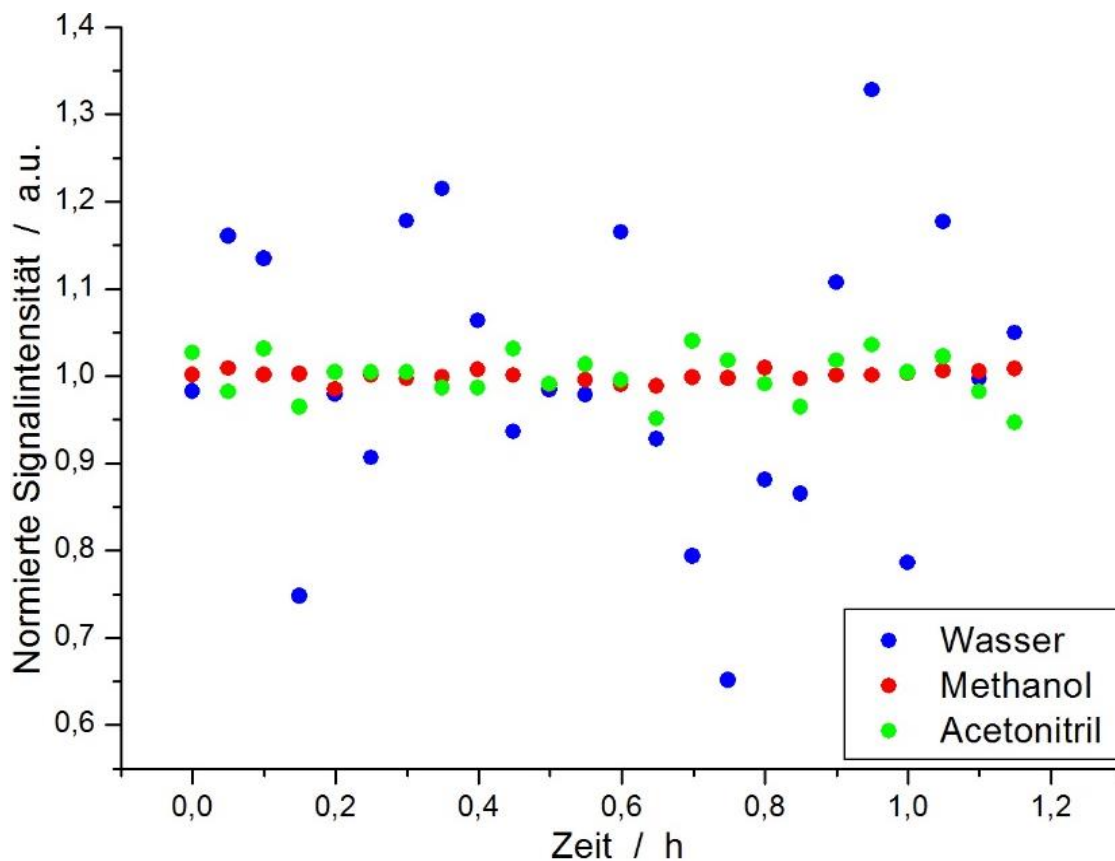
##### **4.1.3.1.1 Wahl des Lösungsmittels zur Aerosolherstellung**

Der Stickstofffluss durch den pneumatischen Zerstäuber wird so klein wie möglich eingestellt. Das heißt, dass er nur knapp über dem Schwellenwert für die Aerosolproduktion gewählt wird. Dann ist der Lösungsmittelverbrauch so gering wie möglich, das zu analysierende Gas wird nur wenig verdünnt, Anreicherungseffekte in der Lösung sind weniger stark und es wurde festgestellt, dass der Zerstäuber dann am stabilsten und sehr reproduzierbar arbeitet. Für organische Lösungsmittel, wie Methanol und Acetonitril liegt dieser Wert etwa bei 1 100 mL/min, für wässrige Lösungen bei 1 600 mL/min. Bei Methanol und Acetonitril werden ca. 12,5 mL/h, bei Wasser nur 2,0 mL/h verbraucht.

Wenn der Flüssigkeitsspiegel während längeren Messungen sinkt, steigen die Distanz und damit auch der hydrostatische Druck, der überwunden werden muss, dass die Lösung aus dem Reservoir bis zur Düse angesaugt wird. Dadurch erhöht sich der Schwellenwert des Gasflusses, der nötig ist, damit eine Aerosolproduktion stattfindet. Deshalb kann die Aerosolproduktion nach einiger Zeit plötzlich zusammenbrechen. Um diesen Effekt entgegenzuwirken, muss immer darauf geachtet werden, dass der Flüssigkeitsspiegel im Reservoir nicht zu stark absinkt und täglich Lösung nachgefüllt werden.

Zuerst war Wasser das favorisierte Lösungsmittel, weil es ungefährlich und preiswert ist. Der deutlich geringere Verbrauch bei wässrigen Lösungen ist vor allem bei Feldmessungen von Vorteil, wenn nur begrenztes Gepäck mitgenommen werden kann. In meiner Diplomarbeit habe ich allerdings festgestellt, dass sich Methanol am besten eignet. Der Zerstäuber produziert mit Methanol eine sehr konstante Aerosolmenge, während Wasser sehr starke Schwankungen verursacht und ein Rauschen in der Messung und somit eine höhere Nachweisgrenze bewirkt. Abbildung 56 auf der folgenden Seite zeigt Messungen mit Acetonitril, Methanol und Wasser als Lösungsmittel. Es wurde festgestellt, dass die

Schwankungen des Zerstäubers nur vom Lösungsmittel abhängen und nicht von der Art der gelösten Substanz oder ihrer Konzentration. Da Amine zu gängigen Verunreinigungen in Acetonitril gehören, eignet sich dieses Lösungsmittel nicht zur Messung von Aminen. Selbst in *HPLC-grade-Acetonitril* wurden Verunreinigungen an Trimethylamin (TMA) gefunden, die Amin-Messungen stören (Mann, 2011).



**Abbildung 56:** Rauschen des Zerstäubers mit verschiedenen Lösungen im Reservoir. Der Mittelwert des Rauschens wurde jeweils auf 1 normiert. Blau = wässriger Phosphorsäurelösung (2,91 mmol/L,  $m/z$  98; RSD = 16,57 %), grün = Benzolsulfonsäure in Acetonitril (0,02 mmol/L,  $m/z$  158; RSD = 2,62 %), rot = methanolischer Phosphorsäurelösung (0,44 mmol/L,  $m/z$  98; RSD = 0,65 %).

#### 4.1.3.1.2 Wahl der Säure zur Aerosolherstellung

Um Amine aus der Gasphase in die Partikelphase zu überführen, wurden Phosphorsäurepartikel gewählt. Die Säure-Base-Reaktion läuft schnell und quantitativ in der kurzen Aufenthaltszeit in der Reaktionskammer ab. Zudem ist sie bei atmosphärischen Bedingungen selektiv, da Amine neben Ammoniak die einzigen atmosphärischen Basen sind. Die resultierenden Salze sind schwerflüchtige Produkte und können daher die Partikelflugzeitkammer im Vakuum des HR-ToF-AMS durchqueren, ohne in die Gasphase überzugehen.

In meiner Diplomarbeit wurde eine Reihe an Säuren getestet, dabei hat sich Phosphorsäure als eine gut geeignete Säure herausgestellt. Sehr acide aggressive Säuren wie Schwefelsäure führen zu einem starken Verschleiß des HR-ToF-AMS. Oxalsäure in Methanol gelöst reagiert zu Oxalsäuredimethylester und ist dann für die Säure-Base-Reaktion unbrauchbar (Becker und Beckert, 2004). Andere organische Säuren besitzen oft ein kompliziertes Fragmentierungsmuster mit Fragmentationen, die ähnliche Masse-zu-Ladungsverhältnisse wie Amine haben und im Massenspektrum nicht unterschieden werden können. Phosphorsäure ist mit  $pK_{s1} = 2,16$  eine mittelstarke Säure, die einfach aufgebaut ist und daher auch ein einfaches Massenspektrum mit wenigen Signalen besitzt. Auf Grund des großen Überschusses wird vermutet, dass die Phosphorsäure nur ein Proton abgibt:

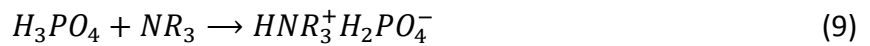


Abbildung 57 zeigt ein Massenspektrum von methanolischer Phosphorsäure, das mit dem HR-ToF-AMS gemessen wurde. Keines der Signale weist isobare Interferenzen mit einem der untersuchten Amine auf. Auf Grund des Massendefekts liegen alle Signale der Phosphorsäure bei Masse-zu-Ladung-Verhältnissen unterhalb ihrer nominellen Masse. Dadurch können Signale von Phosphorsäure und Aminen auch dann noch unterschieden werden, wenn weitere Amine bei denselben nominellen Masse-zu-Ladung-Verhältnissen Signale haben. Das Molekülion ( $H_3PO_4^{+*}$ ) liegt isoliert im Massenspektrum und eignet sich dazu, die Konstanz des Zerstäubers während Messungen zu überprüfen.

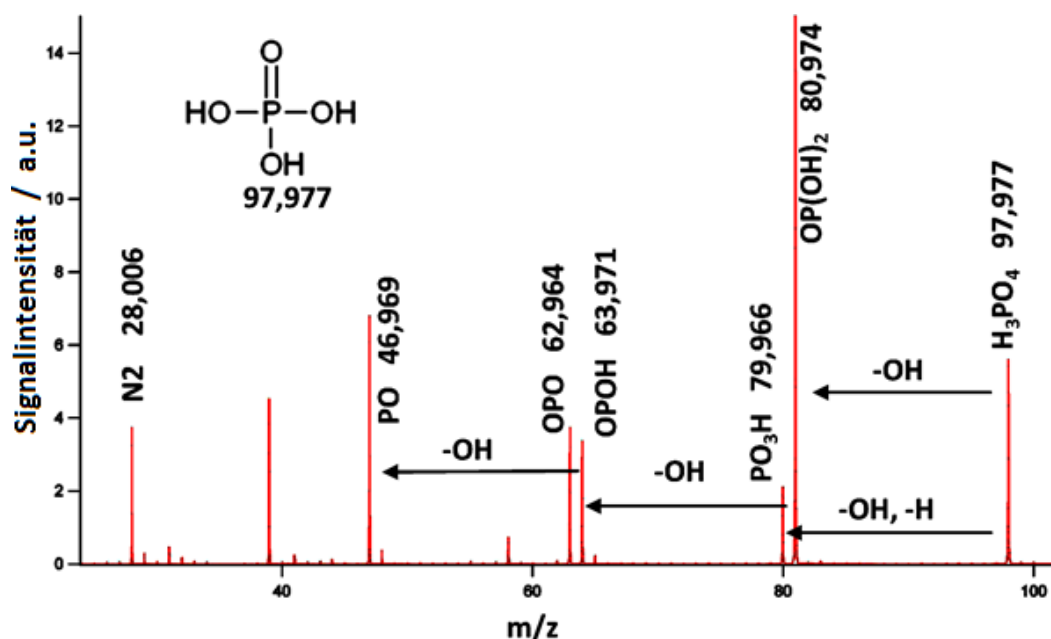


Abbildung 57: Massenspektrum von Phosphorsäure in Methanol.

#### 4.1.3.1.3 Ansprechverhalten des Aufbaus

Abbildung 58 zeigt den Verlauf eines Experiments zum Ansprechverhalten des Systems. Zuerst wurde reiner Stickstoff mit 750 mL/min zum Aerosol in die Reaktionskammer geleitet, dann für 30 min ein Testgas mit 28 ppb TMA und anschließend wieder reiner Stickstoff. Dabei wurden die Signale über 3 min gemittelt. Das Signal steigt bei Zugabe des Amins sprunghaft an und fällt wieder auf das vorherige Niveau ab, sobald kein Amin mehr in die Reaktionskammer geleitet wird. Die relative Standardabweichung *RSD* des Aminsignals ist mit 1,0 % sehr klein.

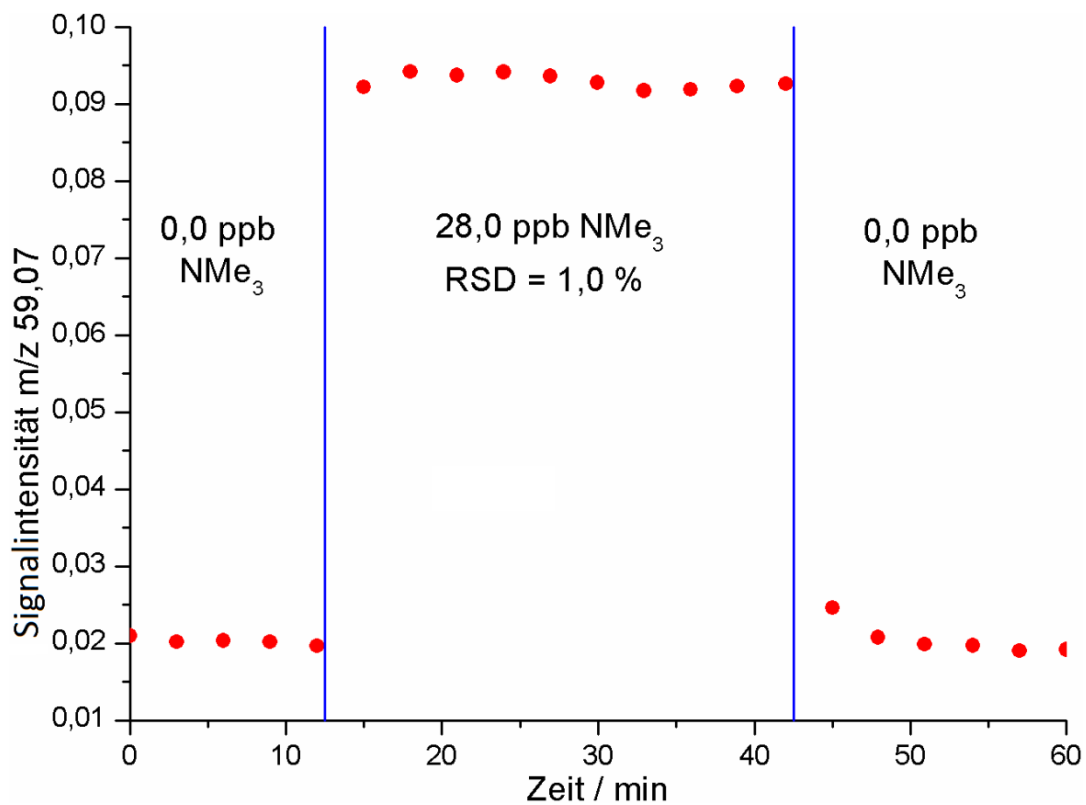


Abbildung 58: Signalverlauf des Moleküliions von TMA  $m/z$  59,07 bei einem Experiment zum Ansprechverhalten.

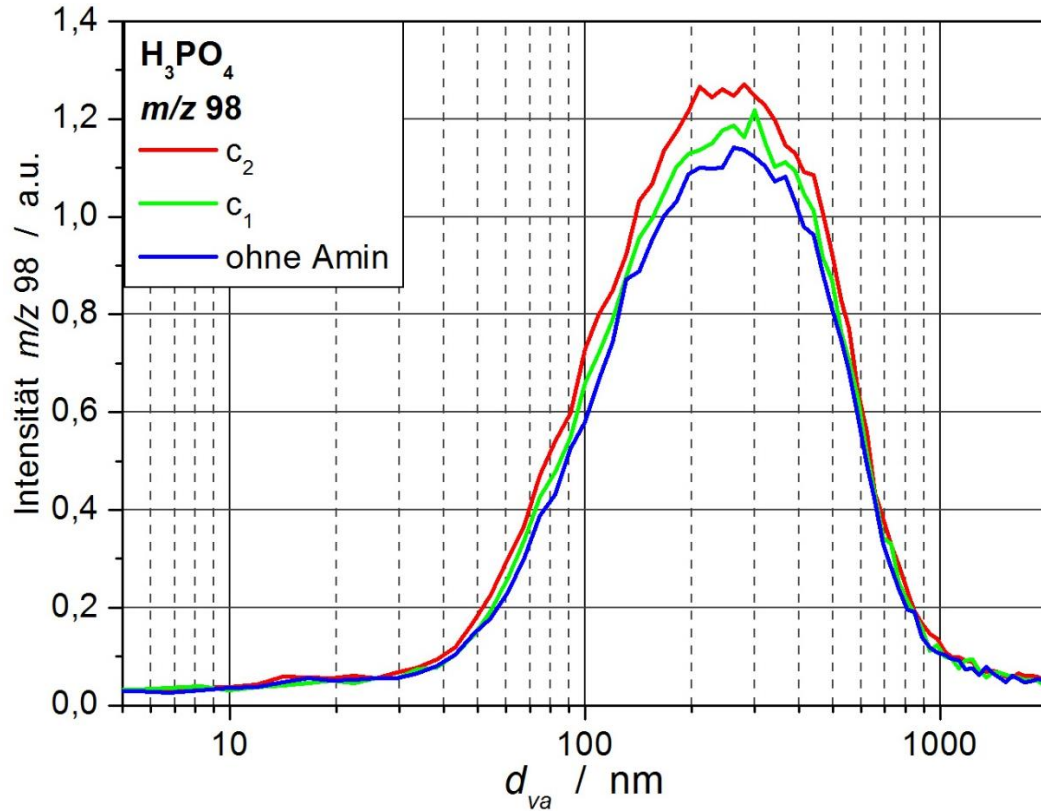
#### 4.1.3.1.4 Größenverteilung der Phosphorsäurepartikel

Um die Größenverteilung der Phosphorsäurepartikel zu untersuchen, wurden Partikelflugzeitmessungen durchgeführt (PToF-Modus). Hier erreichen nur etwa 2 % der Partikel die Ionenquelle, wodurch ein starkes Rauschen verursacht wird. Gespeicherte Dateien enthalten keine hochaufgelösten Massenspektren, sondern nur gesamte Integrationswerte einer Nominalmasse, die einer Zeit und einer Partikelgröße zugeordnet sind. Auf Grund des Rauschens und der Nominalmassen liefern viele der bisher verwendeten Aminsignale keine brauchbaren Informationen.

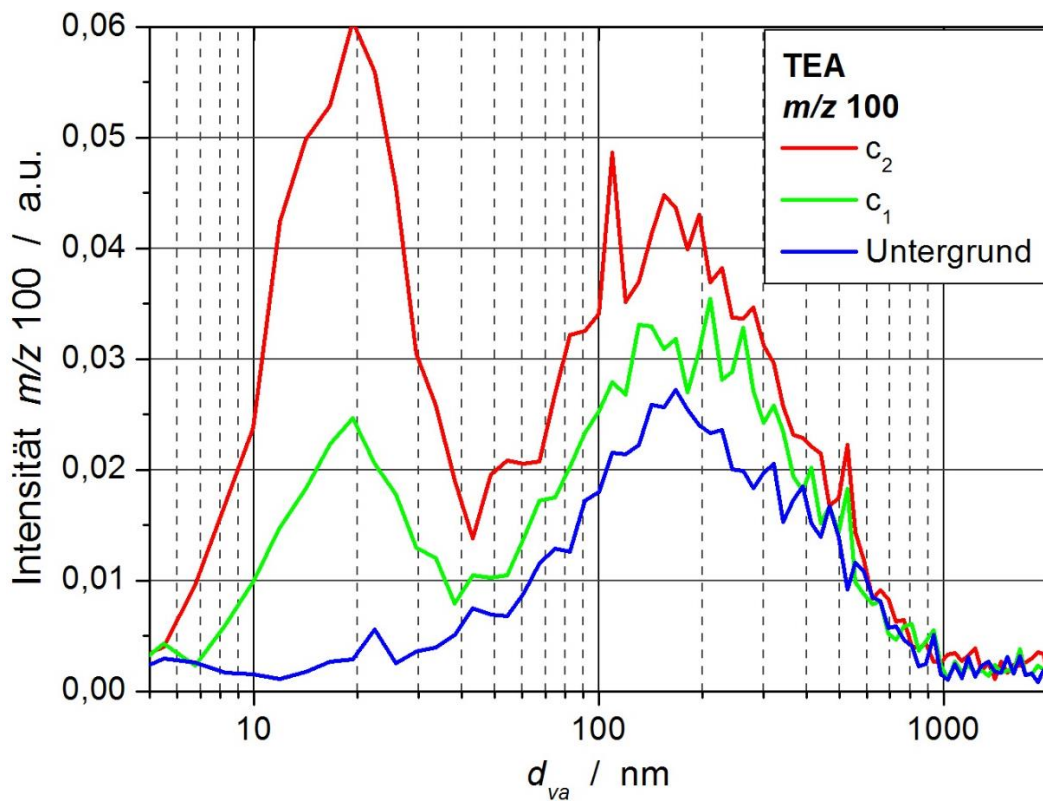
Abbildung 59 auf der folgenden Seite zeigt die Größenverteilung der Phosphorsäurepartikel bei verschiedenen Aminkonzentrationen. Die Kurven haben ihr Maximum im Bereich von 250 nm und sind fast deckungsgleich. Die Zugabe von Aminen ändert also nichts an der Partikelgröße. Der Unterschied in der Intensität ist hier eher zufällig und kein allgemeiner Trend, der in anderen Messungen bestätigt werden konnte.

Abbildung 60 auf der folgenden Seite zeigt die Intensitätsverteilung eines Signals von Triethylamin (TEA,  $m/z$  100,  $[M-H]^+$ ). Dieses Signal eignet sich hier unter den betrachteten Aminsignalen am besten, da es im PToF-Modus das geringste Rauschen zeigt. Die anderen Signale zeigen einen ähnlichen Verlauf, wenn auch weniger deutlich. Es fällt auf, dass sich bei einem vakuum-aerodynamischen Durchmesser von 20 nm ein deutliches Intensitätsmaximum befindet. Im Einlasssystem des HR-ToF-AMS werden Partikel erst ab einer Größe von 70 nm quantitativ fokussiert (siehe Abschnitt 2.2.1, S.49). Vermutlich ist das eigentliche Maximum bei kleineren Partikeln zu finden und wird vom HR-ToF-AMS nicht erfasst. Bei genauerem Hinsehen kann man auch einen leichten Intensitätsanstieg der Phosphorsäurepartikel in diesem Bereich erkennen (Abbildung 59).

Das zweite Maximum von TEA ( $m/z$  100) befindet sich bei etwa 150 nm. Damit liegt es in einem Bereich, in dem auch viel Phosphorsäure detektiert wird. Der Signalverlauf ist aber zu kleineren Partikelgrößen hin verschoben, als Phosphorsäure. Das Signal befindet sich hier schon ohne Zugabe von Amin deutlich über dem Untergrund. Das deutet auf eine Verunreinigung der Phosphorsäure hin.



**Abbildung 59:** Größenverteilung der Phosphorsäurepartikel anhand des Moleküliions m/z 98 (blau = ohne Amin, grün = 212 ppt TEA + 2,05 ppb DEA + 2,09 ppb DMA, rot = 534 ppt TEA + 5,17 ppb DEA + 5,28 ppb DMA).



**Abbildung 60:** Intensitätsverteilung von TEA (m/z 100) in Abhängigkeit von der Partikelgröße. (blau = ohne Amin, grün = 212 ppt TEA + 2,05 ppb DEA + 2,09 ppb DMA, rot = 534 ppt TEA + 5,17 ppb DEA + 5,28 ppb DMA).

Abbildung 61 auf der folgenden Seite zeigt das Intensitätsverhältnis von  $m/z$  100 (TEA) zu  $m/z$  98 ( $H_3PO_4$ ) bei einer Konzentration von 534 ppt TEA (rote Kurve in den Abbildungen 59 und 60) aufgetragen gegen den vakuum-aerodynamischen Durchmesser. Violett hinterlegt ist der Bereich, in dem  $m/z$  100 mindestens die halbe Intensität seines Maximums um 20 nm erreicht hat (rote Kurve in Abbildung 60). Im blau hinterlegten Bereich hat  $m/z$  98 mindestens die halbe Intensität seines Maximums erreicht (rote Kurve in Abbildung 59). Hier liegt die größte Massenkonzentration an Phosphorsäurepartikel vor. Es ist zu erkennen, dass das Intensitätsverhältnis im blauen Bereich mit steigendem Durchmesser abnimmt. Das Amin geht also bevorzugt in kleinere Partikel. Das ist auch zu erwarten, da diese deutlich mehr Oberfläche anbieten. Die Zunahme des Intensitätsverhältnisses bei  $d_{va} > 600$  nm hängt nicht mit einer Zunahme der Aminmenge, sondern mit einer Abnahme der Phosphorsäuremenge zusammen.

Um den Zusammenhang genauer zu untersuchen, wurden in Abbildung 62 auf der folgenden Seite relative Werte für die Anzahl, das Gesamtvolumen und die Gesamtoberfläche der Partikel aufgetragen. Für die Berechnung wurden die Werte der Größenverteilung ohne Amineinfluss aus Abbildung 59 (blaue Kurve) verwendet und es wurde von kugelförmigen Partikeln ausgegangen. Dies ist auch wahrscheinlich, da die Partikel aus einer zerstäubten Lösung hergestellt werden und zunächst flüssig sind. Das Maximum der Partikeloberfläche befindet sich bei etwa 150 nm und liegt damit im selben Bereich wie das zweite Maximum von TEA (Abbildung 60). Untypisch für Aerosol, das mit einem pneumatischen Zerstäuber erzeugt wurde, ist das zweite kleinere Maximum der Partikeloberfläche im Bereich von  $d_{va} = 10$  bis 30 nm. Die Ursache hierfür ist nicht bekannt. Möglich wäre ein Artefakt durch die unvollständige Fokussierung der Partikel  $< 70$  nm im Einlasssystem des HR-ToF-AMS (Abschnitt 2.2.1, S. 49) in Kombination mit dem hohen Untergrundrauschen des PToF-Modus. Das erklärt aber nicht, warum die TEA-Konzentration in diesem Bereich ein ausgeprägtes Maximum zeigt (Abbildung 60). Daher ist wahrscheinlich, dass hier wirklich eine erhöhte Partikelzahl vorzufinden ist und kein Messfehler vorliegt. Die Ursache kann nicht sein, dass ein Teil der Phosphorsäure in die Gasphase übergegangen ist und es zu Partikelneubildungen durch Phosphorsäure-Amin-Cluster kam, da die Größenverteilung der Phosphorpartikel (Abbildung 59) diesen Anstieg auch ohne Amin zeigt. Der starke Anstieg der Partikelzahl bei sehr kleinen vakuum-aerodynamischen Durchmessern geht vermutlich zu großen Teilen auf das Untergrundrauschen zurück.

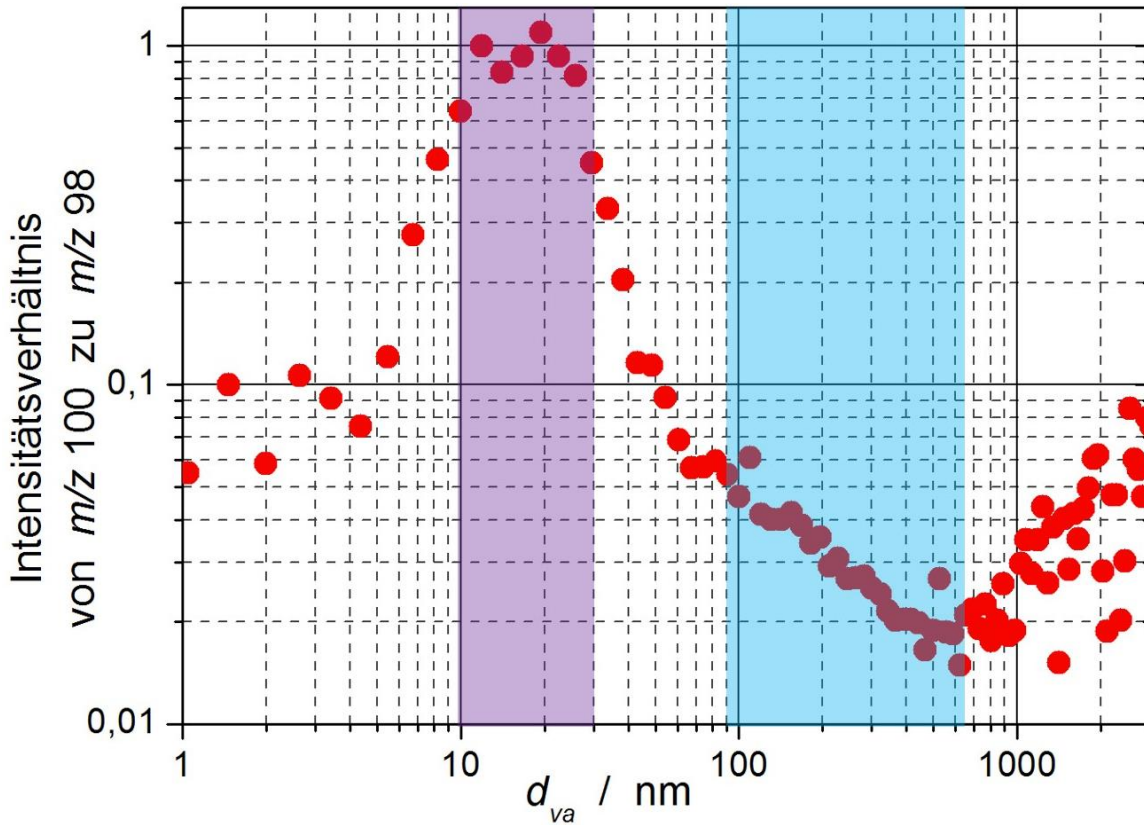


Abbildung 61: Verhältnis der Signalintensitäten von TEA und Phosphorsäure in Abhängigkeit vom vakuum-aerodynamischen Durchmesser.

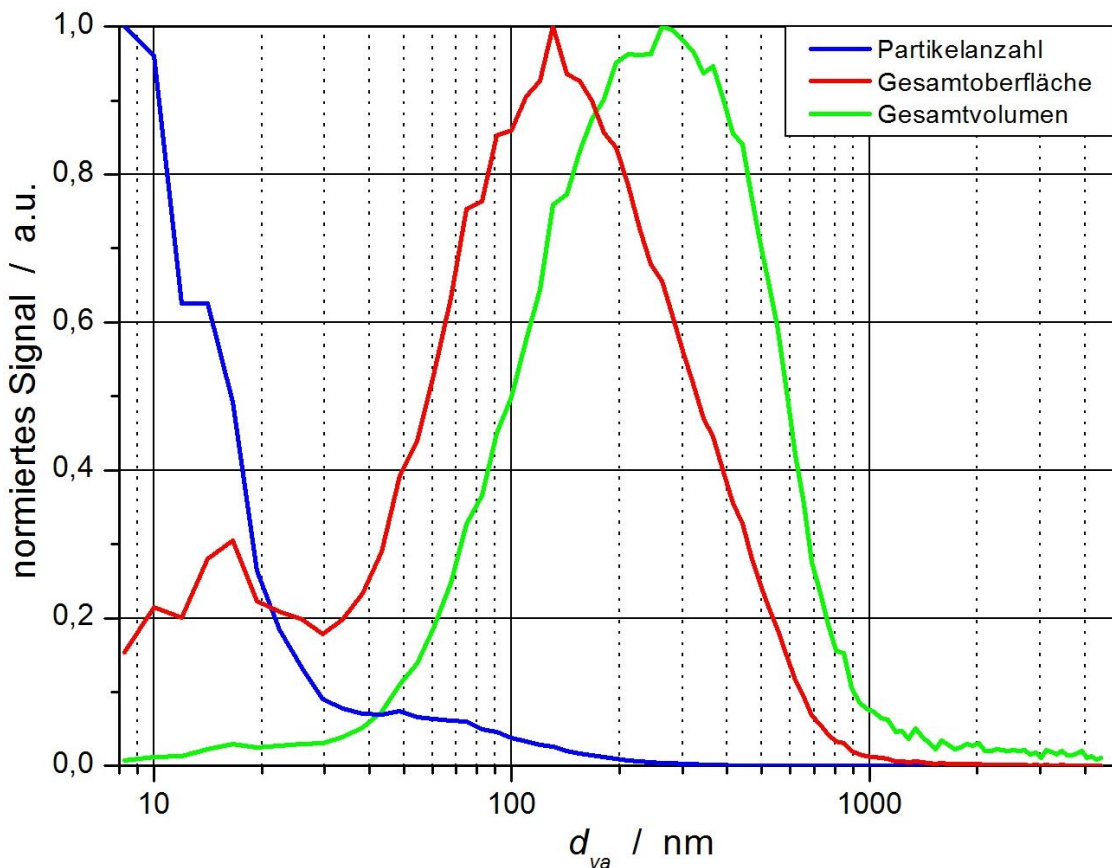


Abbildung 62: Relative Partikelzahl (blau), Gesamtoberfläche (rot) und Gesamtvolumen (grün). Der Maximalwert wurde jeweils auf 1 normiert.

#### 4.1.3.2 Kalibrierungen

Die Kalibrierung des Systems wurde mit einzelnen Permeationsquellen in der Testgasquelle durchgeführt. Durch Verdünnung mit Stickstoff wurden verschiedene Konzentrationen eingestellt und so Kalibrierungsgeraden erstellt. Dazu wurden die Messsignale ausgewählter Masse-zu-Ladung-Verhältnisse integriert und gegen die Konzentration aufgetragen. Als geeignete Signale stellten sich das Molekölion  $[M]^+$  und das Signal  $[M-H]^+$  heraus, das durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms entsteht. Bei aliphatischen Aminen ist  $[M-H]^+$  häufig das Basissignal, weil hier die positive Ladung im Molekül stabilisiert wird (Abbildung 63). Man findet trotz vorheriger Säure-Base-Reaktion keine Signale für die Aufnahme von einem Wasserstoffatom  $[M+H]^+$ , da beim Verdampfen die Rückreaktion stattfindet und wieder Amine und keine Ammoniumsalze vorliegen, bevor sie per Elektronenstoß ionisiert werden. Abbildung 64 zeigt das Massenspektrum von Trimethylamin und Phosphorsäure. Es ist zu erkennen, dass das Molekülsignal von TMA ( $m/z$  59,07) deutlich kleiner ist als  $[M-H]^+$  ( $m/z$  58,07).



Abbildung 63: Molekölion und stabilisiertes Ion nach Abstraktion eines Wasserstoffatoms (R = aliphatischer Rest, oder Wasserstoffatom)

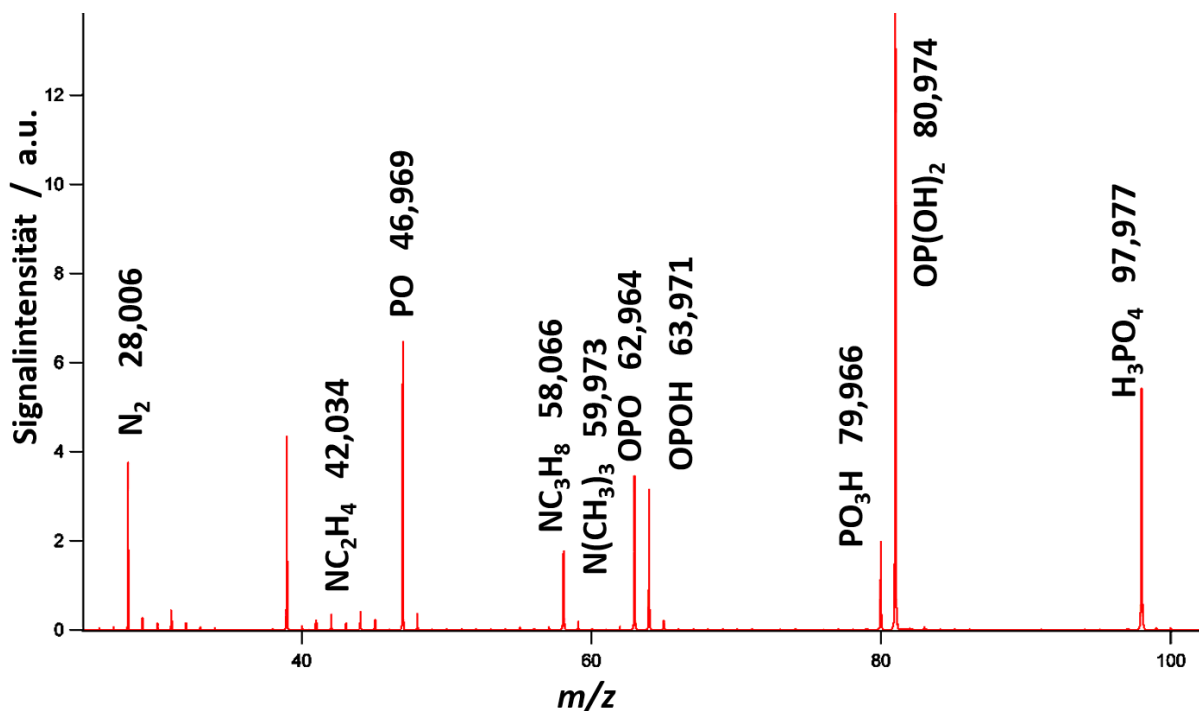


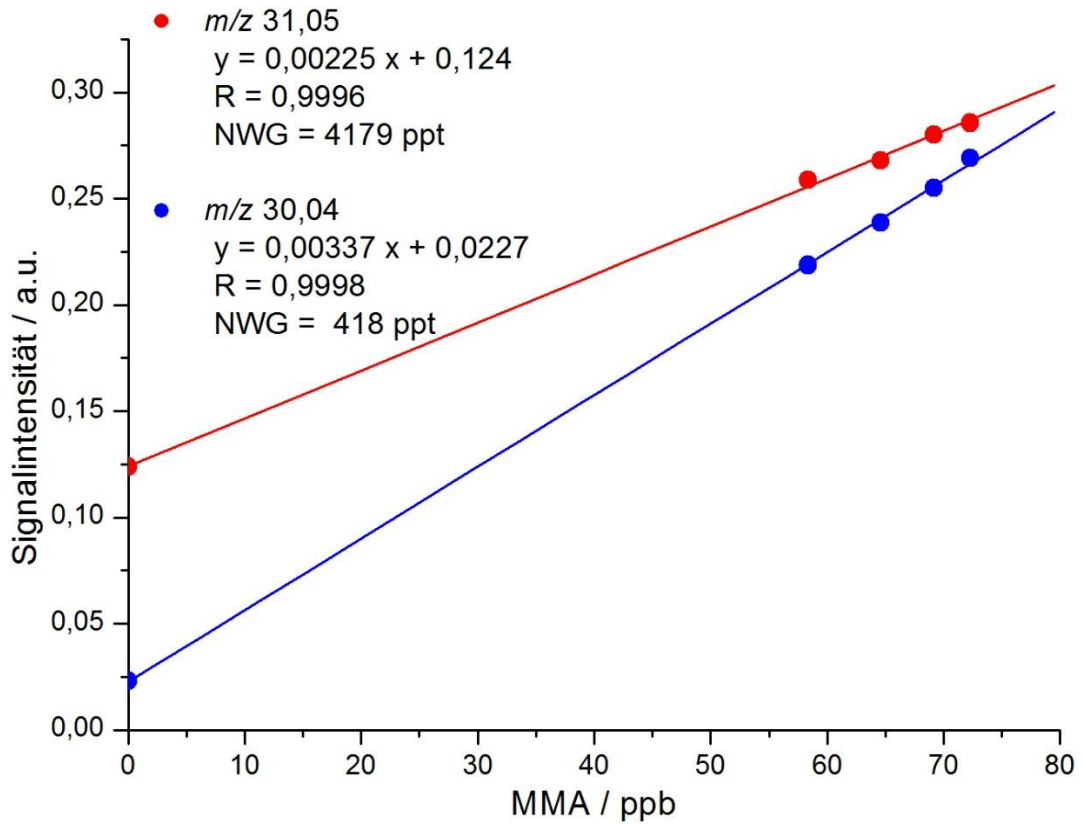
Abbildung 64: Massenspektrum von Phosphorsäurepartikeln mit TMA.

In Tabelle 10 sind für die Amine Monomethylamin (MMA), Dimethylamin (DMA), Trimethylamin (TMA), Diethylamin (DEA) und Triethylamin (TEA) je zwei Masse-zu-Ladung-Verhältnisse aufgelistet, das Untergrundrauschen an der Stelle des jeweiligen Masse-zu-Ladung-Verhältnisses, die Nachweisgrenze und Steigung der dazugehörigen Kalibrierungen. Die Kalibrierungsgeraden befinden sich in Abbildung 65 bis 69 (S. 105-107).

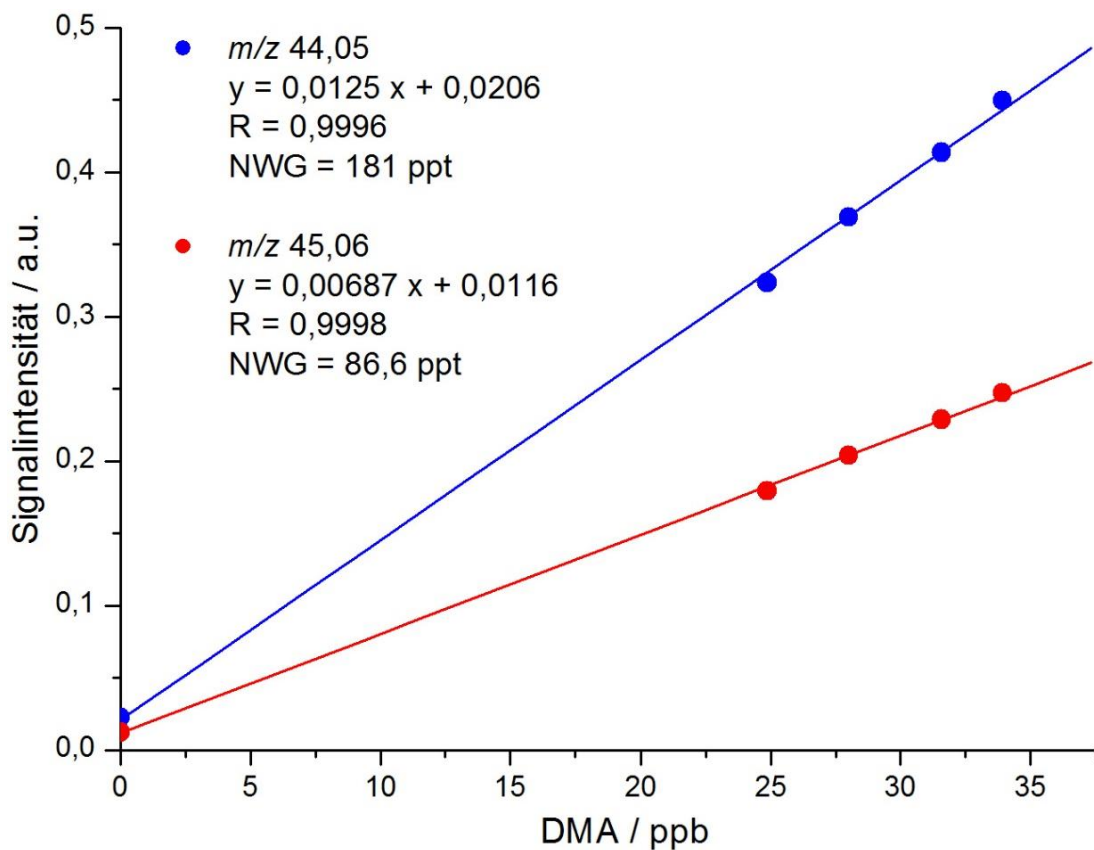
Für DMA, TMA und TEA wird trotz der geringeren Steigung der Kalibrierungsgerade eine deutlich bessere Nachweisgrenze erreicht, wenn man das Molekülion zur Quantifizierung verwendet. MMA und DEA lassen sich mit besserer Nachweisgrenze quantifizieren, wenn man das Signal verwendet, das durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms entsteht. Allerdings wurden bei diesen beiden Aminen vergleichsweise schlechte Nachweisgrenzen erreicht. Bei MMA liegt das vor allem am Rauschen des Untergrunds.  $m/z$  30 und 31 befinden sich im Massenbereich von Hauptbestandteilen der Luft wie Sauerstoff und Stickstoff. Hier ist das Rauschen des Untergrunds besonders hoch. Bei  $m/z$  31 befindet sich zusätzlich noch das Signal des Phosphorions  $P^+$ , welches als Fragment der Phosphorsäure auftritt. Die Nachweisgrenze von DEA ist vor allem durch die geringe Steigung der Kalibrierungsgeraden limitiert. DMA  $m/z$  45 und TEA  $m/z$  101 haben besonders niedrige Nachweisgrenzen (siehe Tabelle 10). Bei beiden Masse-zu-Ladung-Verhältnissen ist das Rauschen gering und die Steigung der Kalibrierungsgerade vergleichsweise groß.

**Tabelle 10:** Für Kalibrierungen ausgewählte Masse-zu-Ladung-Verhältnisse  $m/z$ , die dazugehörigen Nachweisgrenzen  $NWG$ , Steigungen  $m$  und die Standardabweichungen des Untergrundrauschens  $\sigma(\text{Untergrund})$ .

Amin	$m/z$	$NWG / ppt$	$m / 10^{-3} \text{ a.u. ppb}^{-1}$	$\sigma(\text{Untergrund}) / 10^{-3} \text{ a.u.}$
MMA	30,04	418,0	3,370	0,4694
MMA	31,05	4 179,0	2,250	3,1341
DMA	44,05	181,0	12,500	0,7545
DMA	45,06	86,6	6,870	0,1983
TMA	58,07	399,0	3,850	0,5124
TMA	59,07	190,0	1,580	0,1000
DEA	72,08	441,0	0,311	0,0456
DEA	73,09	501,0	0,345	0,0576
TEA	100,11	356,0	14,400	1,7088
TEA	101,12	67,5	2,710	0,0610



**Abbildung 65:** Kalibrierung mit Monomethylamin.



**Abbildung 66:** Kalibrierung mit Dimethylamin.

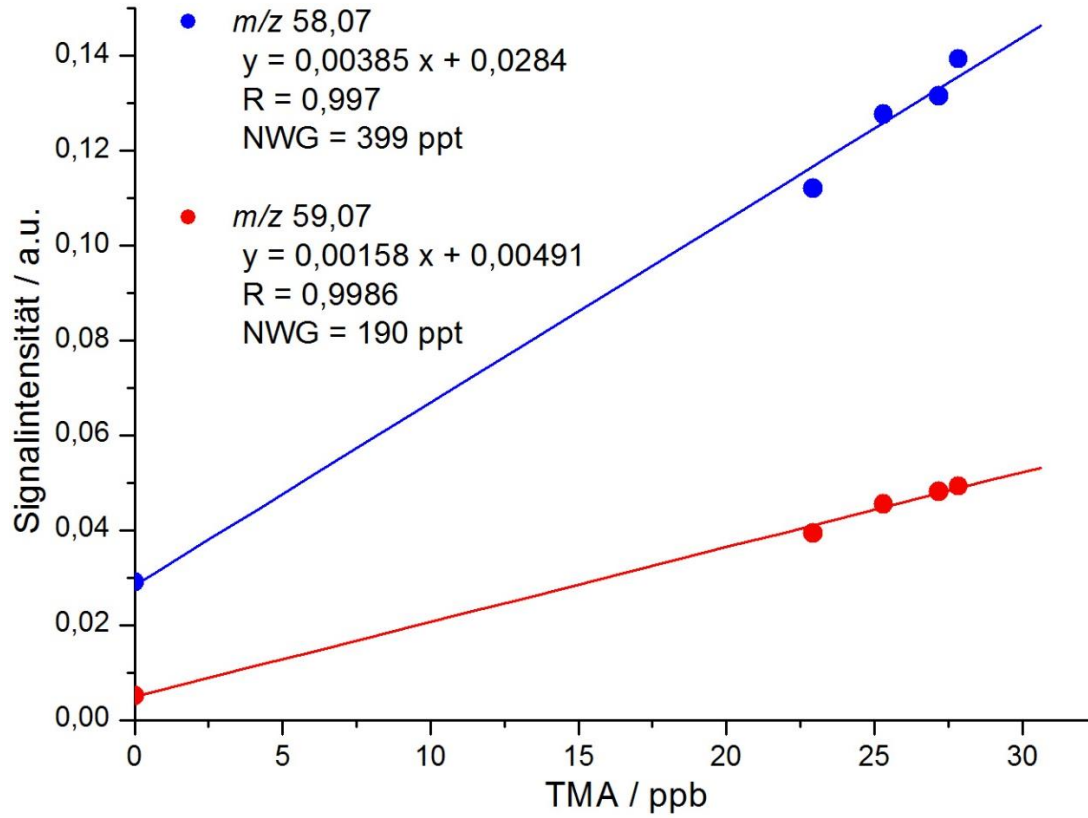


Abbildung 67: Kalibrierung mit Trimethylamin.

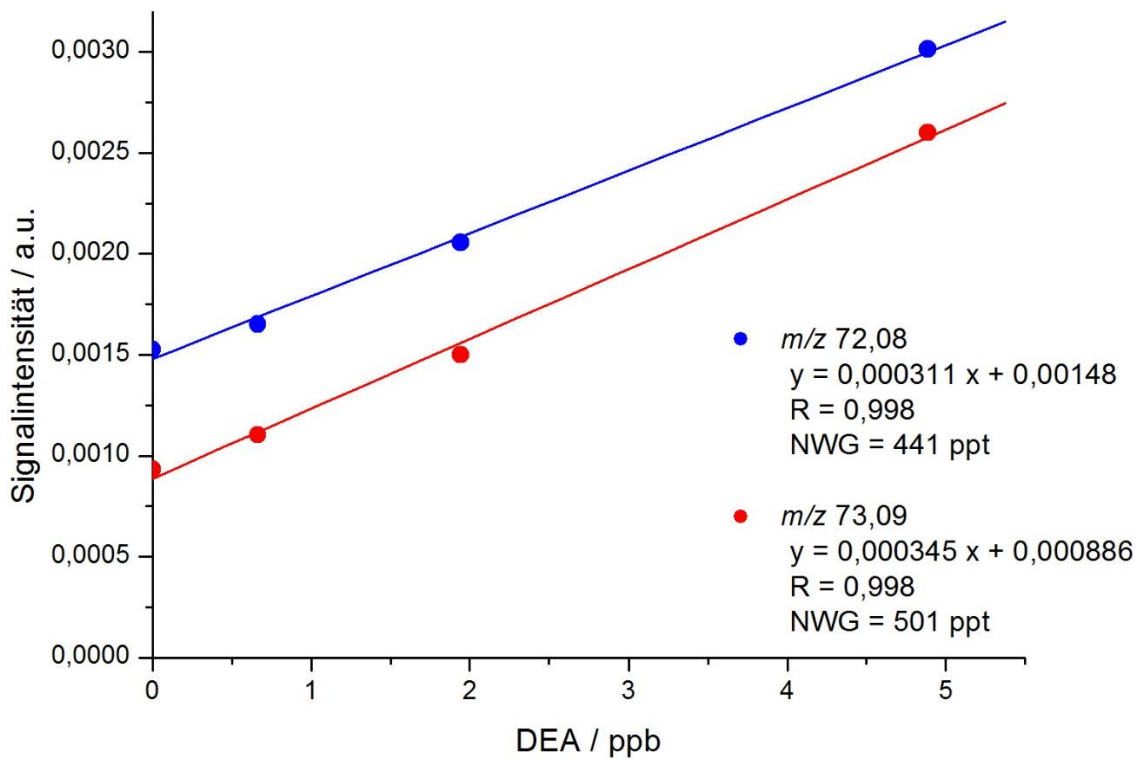


Abbildung 68: Kalibrierung mit Diethylamin.

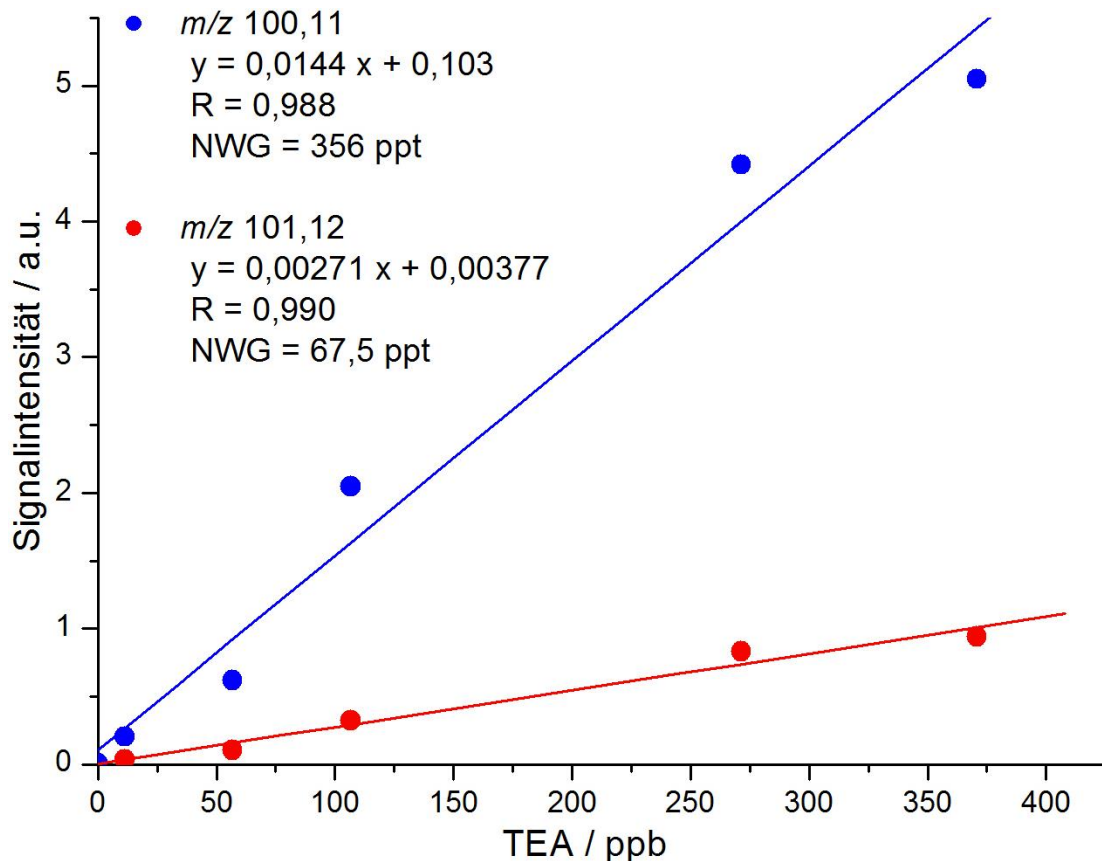


Abbildung 69: Kalibrierung mit Triethylamin.

Sehr kleine Testgaskonzentrationen lassen sich nur schwer einstellen. Auch ein komplett geöffnetes Nadelventil mit Rotameter erzeugt einen Gegendruck, der dazu führt, dass keine beliebig große Menge an Testgas abgelassen werden kann und die Verdünnung limitiert ist (siehe Testgasquelle in Abbildung 53, S. 90). Deshalb befinden sich in den Kalibriergeraden von MMA, DMA und TMA keine Messpunkte in der Nähe des Untergrunds. Für DEA und TEA wurde der Aufbau leicht modifiziert. Hier wurde ein Nadelventil mit größerer Öffnung eingebaut und das Rotameter durch einen Volumenstrommesser ersetzt (*Gilibrator 2* der Firma *Gilian*). Dadurch lassen sich kleinere Konzentrationen einstellen, der Gasfluss wird aber nur von Zeit zu Zeit kontrolliert, während man ihn mit einem Rotameter permanent im Blick hat.

Es wurde festgestellt, dass auch kleinere Veränderungen im Aufbau die Kalibrierungsgeraden beeinflussen. Deshalb muss vor Messungen mit dem System immer vor Ort mit gleichem Aufbau kalibriert werden. Bei unverändertem Aufbau können Kalibrierungen noch nach längerer Zeit mit nur geringen Abweichungen reproduziert werden, wie ich bereits in meiner Diplomarbeit gezeigt habe (Mann, 2011).

#### 4.1.3.3 Parallele Quantifizierung mehrerer Amine

Bei der parallelen Bestimmung mehrerer Amine gibt es Probleme mit isobaren Interferenzen. Fragmente von Triethylamin verursachen Signale auf allen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen, die zur Quantifizierung von Diethylamin, Trimethylamin, Dimethylamin und Monomethylamin genutzt werden können. Tabelle 11 zeigt die betrachteten Signale mit ihren relativen Intensitäten für jedes der fünf Amine. Diese wurden aus den Messungen einzelner Amine mit dem HR-ToF-AMS bestimmt. Sie gelten nur für die angelegten Spannungen in Ionisierungskammer und ToF-Massenanalysator, die während dieser Arbeit nicht verändert wurden.

**Tabelle 11:** Betrachtete Signale von TEA, DEA, TMA, DMA und MMA mit ihren relativen Intensitäten, jeweils normiert auf das Basissignal.

Fragment	m/z	Intensität / %				
		TEA	DEA	TMA	DMA	MMA
$\text{NC}_6\text{H}_{15}^+$	101,12	17,25	0,0	0,0	0,0	0,0
$\text{NC}_6\text{H}_{14}^+$	100,11	92,4	0,0	0,0	0,0	0,0
$\text{NC}_4\text{H}_{11}^+$	73,09	0,8	44,1	0,0	0,0	0,0
$\text{NC}_4\text{H}_{10}^+$	72,08	8,9	49,1	0,0	0,0	0,0
$\text{NC}_3\text{H}_9^+$	59,07	3,2	0,0	41,0	0,0	0,0
$\text{NC}_3\text{H}_8^+$	58,07	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0
$\text{NC}_2\text{H}_7^+$	45,06	3,1	74,9	0,0	55,0	0,0
$\text{NC}_2\text{H}_6^+$	44,05	44,7	100,0	0,0	100,0	0,0
$\text{NCH}_5^+$	31,05	3,4	4,1	0,0	1,3	100,0
$\text{NCH}_4^+$	30,04	98,6	91,8	47,1	6,1	66,8

Mit Hilfe von Tabelle 11 kann trotz isobarer Interferenzen jedes Amin in der Probe quantifiziert werden. Ist zum Beispiel TEA und DEA in der Probe, dann kann TEA direkt über die Signalintensität von m/z 101,12 und 100,11 quantifiziert werden. Die Signalintensität, die TEA bei m/z 73,09 und 72,08 verursacht, kann berechnet und von den gemessenen Signalen abgezogen werden. Aus der Differenz ergibt sich dann die DEA-Konzentration. Analog kann man die Konzentrationen errechnen, wenn TEA, DEA, TMA und DMA parallel quantifiziert werden.

#### 4.1.3.4 Zusammenhang zwischen Nachweisgrenze und Zeitauflösung

In der *Data Acquisition Software* (DAQ) des ToF-AMS lässt sich einstellen, über welchen Zeitraum die Signale gemittelt werden, bis ein Massenspektrum gespeichert wird. In den bisherigen Experimenten wurde alle 3 min ein Massenspektrum gespeichert. Wählt man kürzere Zeitintervalle, erhält man eine höhere Zeitauflösung, allerdings nehmen Rauschen und Nachweisgrenze zu. Die Standardabweichung des Rauschens verhält sich umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der eingestellten Zeit (Drewnick *et al.*, 2009).

Um diesen Zusammenhang für das entwickelte System zu untersuchen, wurde das Untergrundsignal bei den Masse-zu-Ladung-Verhältnissen gemessen, die zur Quantifizierung der Amine relevant sind. Es wurden Zeitintervalle von 0,5 min bis 5 min eingestellt. Abbildung 70 zeigt die Standardabweichungen des Untergrundrauschens aufgetragen gegen den Kehrwert der Quadratwurzel aus der eingestellten Zeit. Eine Änderung des Messintervalls von 3 auf 5 min würde die Nachweisgrenze je nach Amin um den Faktor 0,6 - 0,8 verbessern. Eine deutliche Verbesserung der Nachweisgrenzen ist also möglich. Mit zu langen Intervallen können kurzzeitige Konzentrationsanstiege allerdings übersehen werden. In Kammerexperimenten mit höheren Konzentrationen wäre eine Zeitauflösung von 1 min sinnvoll, in Feldmessungen mit geringen Konzentrationen der Umgebungsluft könnten noch deutlich länger Intervalle wie 10 – 30 min sinnvoll sein.

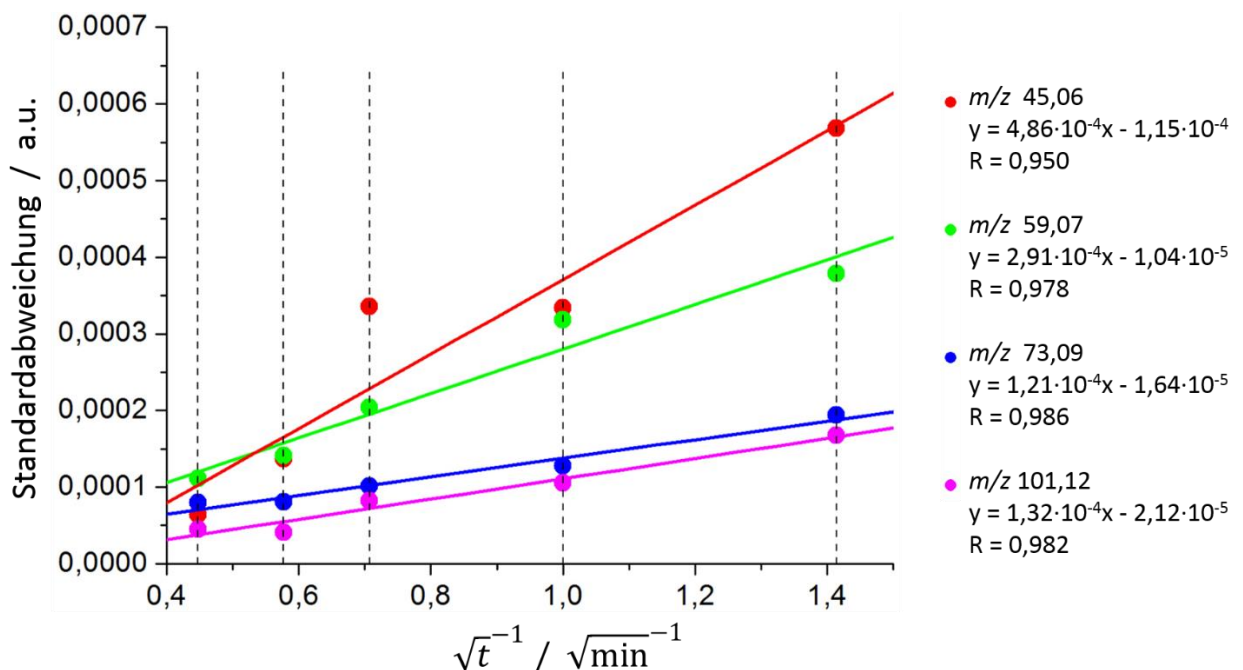


Abbildung 70: Zusammenhang zwischen Zeitauflösung und Nachweisgrenze.

#### 4.1.4 Zusammenfassung der Methodenentwicklung

Ein neues System zur Echtzeitquantifizierung gasförmiger Amine mit Hilfe eines hochauflösenden Flugzeit-Aerosolmassenspektrometers (HR-ToF-AMS) wurde entwickelt. Für die fünf ausgewählten Analyten Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Diethylamin und Triethylamin wurden Nachweisgrenzen im ppt-Bereich mit einer Zeitauflösung von drei Minuten erreicht. Damit ist das System bereits geeignet, um Umgebungsluftkonzentrationen an Dimethylamin und Trimethylamin in einigen Gebieten wie Industrie- und Küstenregionen zu bestimmen (vergleiche Tabelle 5, S. 30). Für Umgebungsluftkonzentrationen in den meisten Regionen reichen die Nachweisgrenzen noch nicht. Das System eignet sich für Kammerexperimente und könnte auch in industriellen Prozessen zur Kontrolle der Abluft eingesetzt werden, zum Beispiel bei der Kohlenstoffdioxidabscheidung mittels Aminwäsche (Abschnitt 1.2.3, S. 35). Die Analyten wurden mit künstlich erzeugtem Aerosol aus Phosphorsäurepartikel in gasförmigem Stickstoff in einer schnellen und effizienten Säure-Base-Reaktion von der Gas- in die Partikelphase überführt und so für die Echtzeitanalyse mit dem Aerosolmassenspektrometer zugänglich gemacht. Dieses Prinzip wurde GTRAP-AMS genannt (*Gaseous compound Trapping in Artificially-generated Particles – Aerosol Mass Spectrometry*). Die Aufnahme der Amine ist unter atmosphärischen Bedingungen sehr selektiv, da Amine und Ammoniak die einzigen atmosphärischen Basen sind. Dadurch werden sehr einfache Massenspektren mit wenigen Substanzen erhalten und isobare Interferenzen vermieden. Im HR-ToF-AMS findet eine starke Anreicherung der Partikel- gegenüber der Gasphase statt, diese führt hier zu einer guten Nachweisgrenze. Das entwickelte System zeigt ein schnelles Ansprechverhalten und ist daher für Zeitaufösungen im Bereich von Minuten geeignet. Eine höhere Zeitauflösung geht mit einer schlechteren Nachweisgrenze einher, umgekehrt können deutlich bessere Nachweisgrenzen erreicht werden, wenn man eine schlechtere Zeitauflösung > 3 min wählt. So eignet sich eine hohe Zeitauflösung für Kammerexperimente mit hoher Aminkonzentration und eine geringe Zeitauflösung könnte gewählt werden, wenn Umgebungsluft geringer Aminkonzentration gemessen wird und keine kurzzeitigen Variationen erwartet werden. Meines Wissens handelt es sich um die einzige Methode zur Echtzeitquantifizierung gasförmiger Amine mit Nachweisgrenzen im ppt-Bereich.

## 4.2 Entwicklung Gasdiffusionsabscheider-IC-Methode

In Zusammenarbeit mit Anne-Kathrin Bernhammer wurde eine *Offline*-Methode entwickelt, um diese in Vergleichsmessungen mit dem GTRAP-AMS zusammen einzusetzen. Für die Probenahme wurden säurebeschichtete Gasdiffusionsabscheider (engl.: *Denuder*) entwickelt (erklärt in Abschnitt 2.4, S. 55). Die Analyse und Quantifizierung erfolgte mittels Ionenchromatographie und Leitfähigkeitsdetektor. Für die ionenchromatographische Analyse ist nur geringe Probenvorbereitung nötig. Amine müssen protoniert vorliegen, eine Derivatisierung ist aber nur für gaschromatographische Techniken nötig. Eine detaillierte Beschreibung der Methodenentwicklung und der eingesetzten Instrumente findet sich in der Arbeit von Anne-Kathrin Bernhammer (2013). In der vorliegenden Arbeit wird lediglich die finale Version der Methode kurz erläutert, da diese für Vergleichsmessungen eingesetzt wurde.

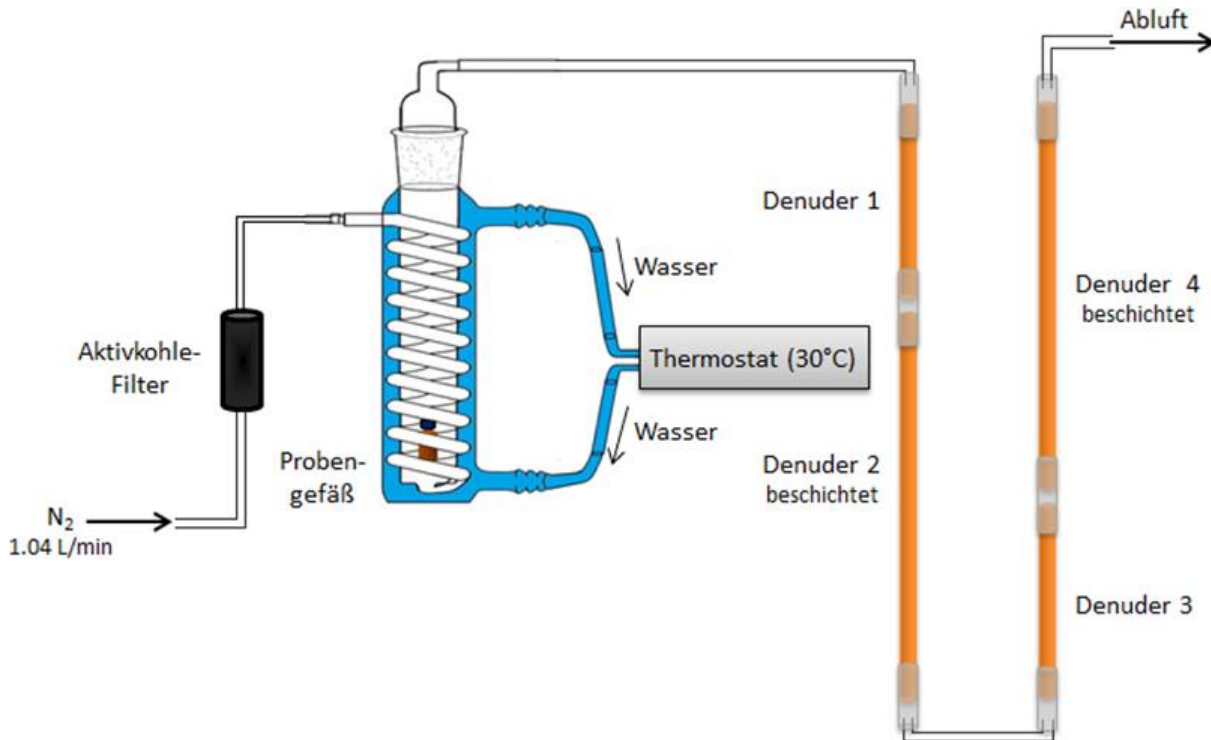
### 4.2.1 Experimentelles Vorgehen

#### 4.2.1.1 Herstellung der Gasdiffusionsabscheider

Als Gasdiffusionsabscheider wurden 50 cm lange Braunglasröhren mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einem Außendurchmesser von 9 mm verwendet. Diese wurden nach gründlicher Reinigung für mindestens 12 h in ein Säurebad (10 % HNO<sub>3</sub>) gelegt, anschließend mit Reinstwasser (Widerstand  $R = 18,2 \text{ M}\Omega$ ) gespült und bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.

Zur Beschichtung wurden 500 µL methanolische Malonsäurelösung ( $c = 2,5 \text{ mg/L}$ ) in den Gasdiffusionsabscheider pipettiert. Zur Verdampfung des Lösungsmittels wurde ein schwacher Stickstoffstrom durch den Denuder geleitet. Währenddessen wurde dieser kontinuierlich um seine Längsachse gedreht und leicht hin- und hergeschwenkt, um eine möglichst gleichmäßige Beschichtung der inneren Oberfläche mit Malonsäure zu erhalten. Nach vollständiger Verdampfung des Lösemittels wurde der Denuder um 180° gedreht, von der anderen Seite 500 µL Malonsäurelösung in den Gasdiffusionsabscheider pipettiert und der Vorgang wiederholt. Dies wurde so oft wiederholt, dass insgesamt 5 mL Säurelösung verbraucht wurden. Fertig präparierte Gasdiffusionsabscheider wurden dicht verschlossen und bis zur Probenahme bei +4 °C im Kühlschrank gelagert.

#### 4.2.1.2 Testmessungen mit Gasdiffusionsabscheidern



**Abbildung 71:** Schematischer Aufbau für Testmessungen mit Gasdiffusionsabscheidern.

Auch hier wurden Permeationsquellen (Abschnitt 2.5, S. 56) mit Monomethylamin (MMA), Dimethylamin (DMA) und Trimethylamin (TMA) in einem kontinuierlichem Stickstoffstrom bei 30 °C genutzt, um Testgase bekannter Konzentrationen im ppb-Bereich herzustellen. Hier ist ein Verdünnungsstrom nicht notwendig, die Menge an Amin wurde über die Zeitdauer reguliert, in der sich der Gasdiffusionsabscheider im Aufbau befand. Der Stickstoffstrom wurde auf etwa 1 L/min eingestellt, dabei ist es nicht notwendig den Wert sehr exakt einzustellen, da die Permeation vom Gasfluss nur wenig beeinflusst wird. Lediglich die Menge an emittiertem Amin ist für die Beladung des Gasdiffusionsabscheiders relevant und wird durch Wägung der Permeationsquellen bestimmt. In Abbildung 71 befinden sich vier Gasdiffusionsabscheider (*Denuder 1–4*). *Denuder 1* und *3* sind etwa 15 cm lang, unbeschichtet und dienen zur Erzeugung eines laminaren Strömungsprofils, welches für die Probenahme mit den 50 cm langen *Denudern 2* und *4* notwendig ist. *Denuder 2* ist der Gasdiffusionsabscheider, der für die Probenahme eingesetzt wird und an dessen Malonsäurebeschichtung sämtliches Amin aufgenommen werden soll. *Denuder 4* dient zur Kontrolle, hier soll kein Amin ankommen. Findet man dennoch Amine mit *Denuder 4*, heißt das, dass mit *Denuder 2* Amine entweder generell nicht quantitativ gebunden werden oder dass das Durchbruchvolumen von *Denuder 2* überschritten wurde. Das ist der Fall, wenn

*Denuder 2* bereits die maximal mögliche Menge an Aminen aufgenommen hat und daher keine weitere Kapazität mehr besitzt. *Denuder 3* und *4* sind nicht notwendig, wenn man davon ausgehen kann, dass Amine in *Denuder 2* quantitativ aufgenommen werden und das Durchbruchsvolumen nicht überschritten wird.

#### 4.2.1.3 Aufarbeitung der Proben

Nach Ende einer Probenahme wurden beladene Gasdiffusionsabscheider dicht verschlossen und bis zur Aufarbeitung bei +4 °C im Kühlschrank gelagert. Zur Aufarbeitung wird die Malonsäurebeschichtung samt Aminen in Reinstwasser gelöst. Dazu wird der Gasdiffusionsabscheider viermal mit 2,5 mL Wasser ausgespült und dabei mit verschlossenen Enden mehrmals gedreht und geschwenkt, um die Beschichtung vollkommen zu lösen. Die vier Lösungen der Probe werden in einem 20-mL-Schraubdeckgläschen vereinigt.

#### 4.2.1.4 Ionenchromatographische Analyse

Zur Analyse wurde ein Ionenchromatograph *ICS 1100* der Firma *Thermo Fischer Scientific* verwendet. Zum Einsatz kamen die Vorsäule *CG 18*, die Trennsäule *CS 18*, der Suppressor *CSRC Ultra II* und der Säulenofen *HPLC Cloumn Heater C020* der Firma *Torrey Pines Scientific*. Als Eluent wurde Methansulfonsäure (MSA) in Reinstwasser unter isokratischen Bedingungen verwendet. Für jede Messung wurde ein Probenvolumen von 5 µL injiziert.

## 4.2.2 Auswertung und Ergebnisse

### 4.2.2.1 Ionenchromatographische Auftrennung

Zunächst wurde ohne Säulenofen gearbeitet. Aufgrund von Schwankungen der Raumtemperatur konnten so aber keine konstanten Retentionszeiten erhalten werden. Die Temperatur hat einen unterschiedlich starken Einfluss auf die Retentionszeiten der verschiedenen Amine. Dadurch kann es vorkommen, dass Amine bei bestimmten Temperaturverhältnissen koeluieren und nicht unterschieden werden können. Um eine reproduzierbare eindeutige Trennung der Substanzen zu erhalten, ist eine konstante Temperatur notwendig. Als Betriebstemperatur wurde 30 °C gewählt. Diese Temperatur liegt deutlich über der Raumtemperatur, aber noch unter der Maximaltemperatur des Säulenofens. Es wurde eine gute und reproduzierbare Trennung erhalten.

Als Eluent wurde eine Methansulfonsäurelösung in Reinstwasser mit einer Konzentration von 3 mM gewählt. Mit höheren Konzentrationen erhält man zwar kürzere Retentionszeiten, aber die Signale können dann nicht mehr sauber voneinander getrennt werden. Niedrigere Konzentrationen erhöhen die Messdauer erheblich, während die Auflösung nur noch geringfügig verbessert wird.

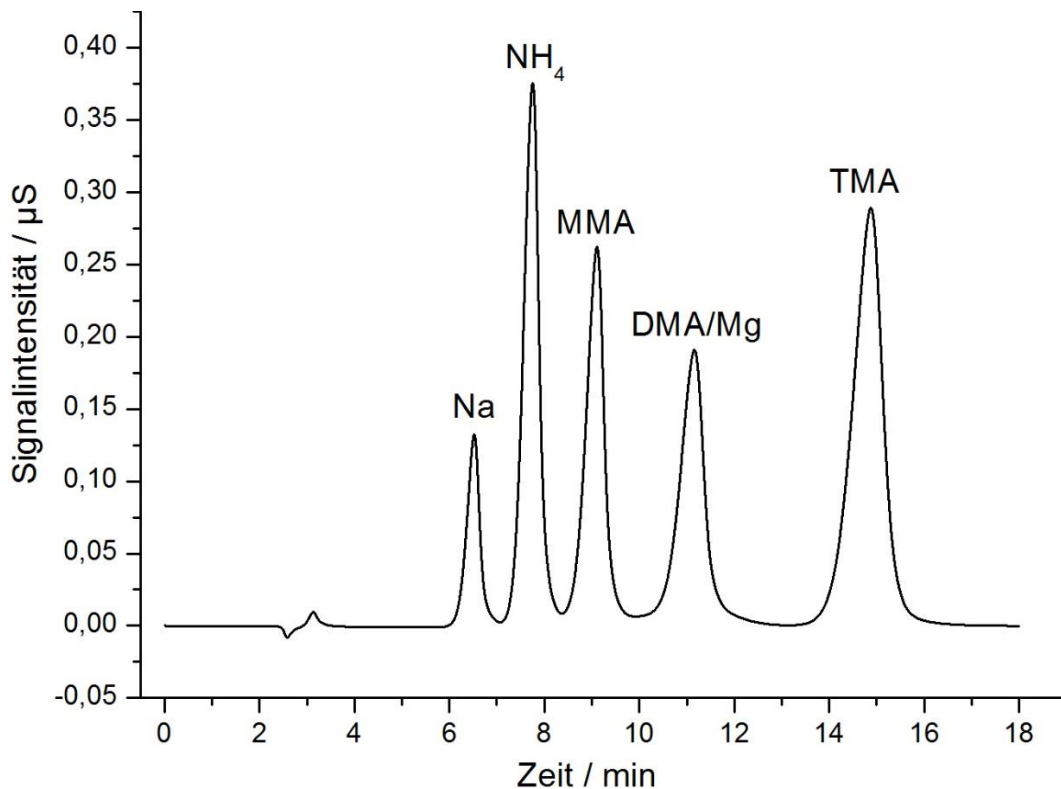


Abbildung 72: Beispielchromatogramm (Säulenofentemperatur 30 °C, Eluent 3 mM MSA).

Abbildung 72 auf der vorherigen Seite zeigt ein Chromatogramm, das unter den gewählten Bedingungen aufgenommen wurde. Zu sehen sind Signale für Natriumionen, Ammoniumionen, Methylamin, Dimethylamin, Magnesiumionen und Trimethylamin. Die Amine liegen alle protoniert als Ionen vor. Es war nicht möglich Dimethylamin und Magnesium chromatographisch zu trennen. Das Magnesiumsignal war während aller Messungen sehr konstant und konnte daher vom Dimethylaminsignal abgezogen werden, sodass eine Kalibrierung trotzdem möglich war. Vermutlich war Magnesium eine Verunreinigung in einer der verwendeten Chemikalien oder hat sich aus der Glaswand des Gasdiffusionsabscheiders gelöst. Tabelle 12 zeigt die Retentionszeiten der Analyten bei einem Druck von 2050 psi (14 134 kPa).

**Tabelle 12:** Molare Masse, Siedepunkt,  $pK_s$  und Retentionszeit bei einem Druck von 2050 psi (14 134 kPa).

	<b>Molare Masse / g/mol</b>	<b><math>pK_s</math></b>	<b>Retentionszeit / min</b>
<b>Ammoniak</b>	17,03	9,25	7,99
<b>Methylamin</b>	31,06	10,64	9,37
<b>Dimethylamin</b>	45,12	10,77	11,48
<b>Trimethylamin</b>	59,11	9,80	15,25

#### 4.2.2.2 Kalibrierung der ionenchromatographischen Messung

Zur Kalibrierung wurden Lösungen mit sieben verschiedenen Konzentrationen an Ammonium, MMA, DMA und TMA hergestellt, mit dem Ionenchromatographen gemessen und die erhaltenen Signalflächen gegen die Konzentration aufgetragen. Um den Einfluss der Malonsäure zu berücksichtigen, enthielten diese Lösungen eine Malonsäurekonzentration von 1,25 g/L entsprechend der Konzentration späterer Proben. Die Kalibriergeraden sind in Abbildung 73 bis 76 auf den folgenden Seiten dargestellt.

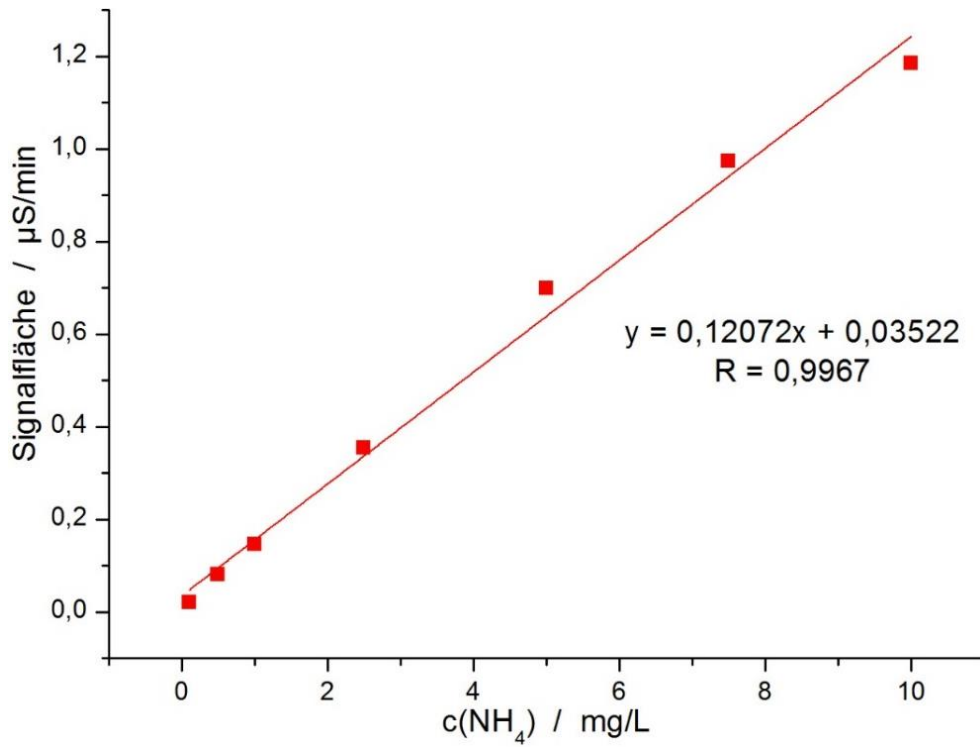


Abbildung 73: Kalibrierungsgerade zur Bestimmung der Ammoniumkonzentration.

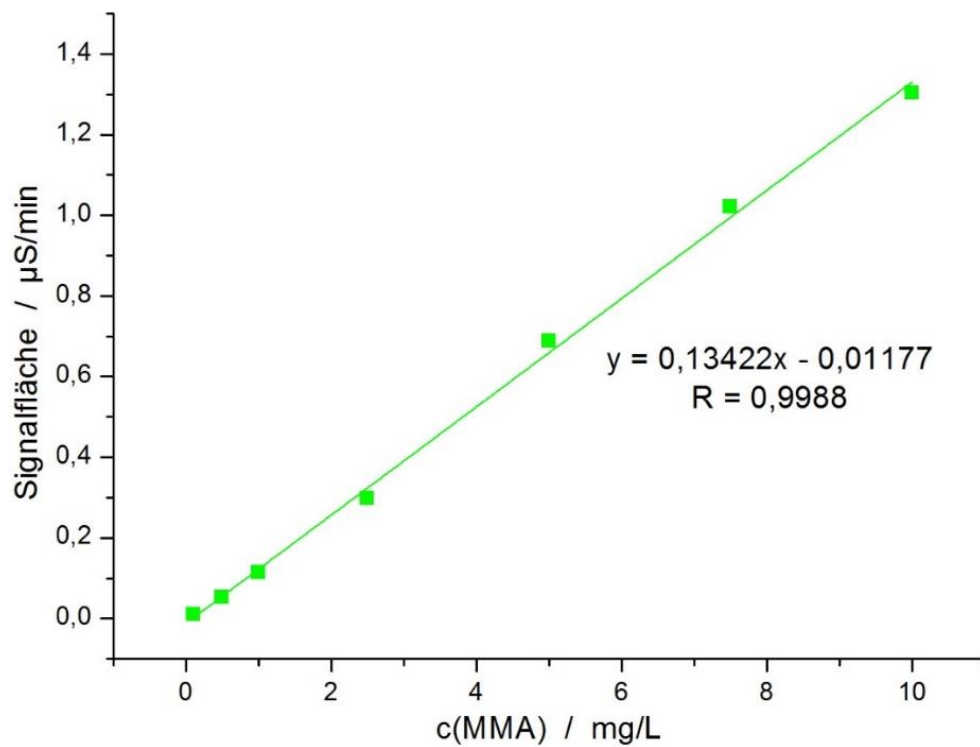


Abbildung 74: Kalibrierungsgerade zur Bestimmung der MMA-Konzentration.

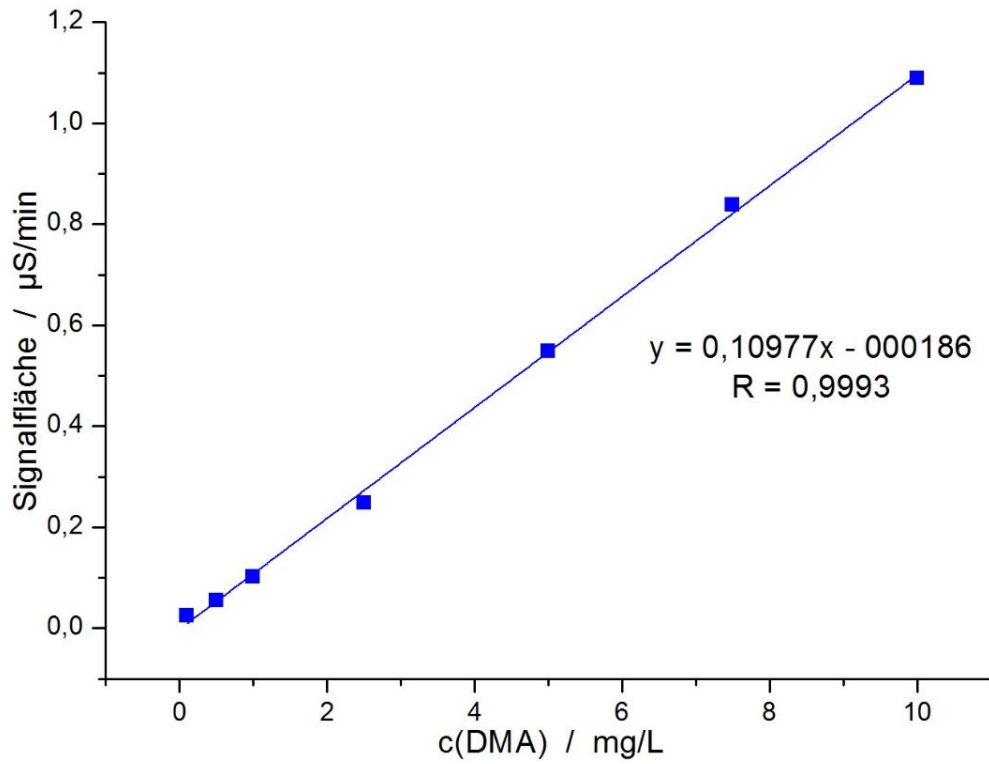


Abbildung 75: Kalibrierungsgerade zur Bestimmung der DMA-Konzentration.

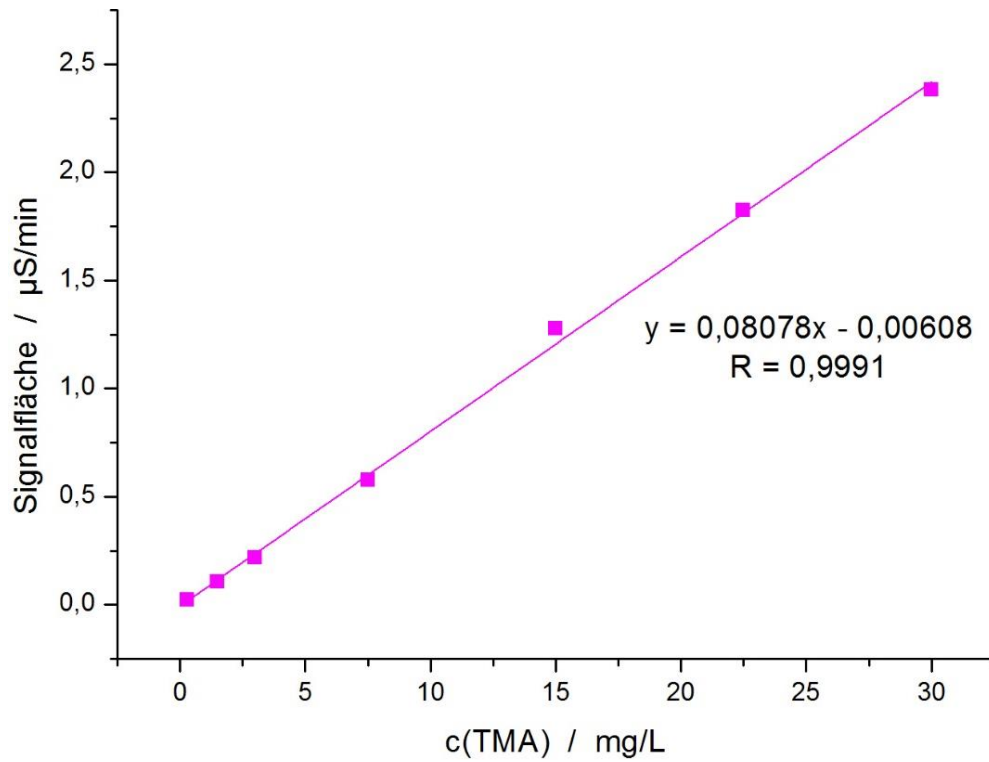


Abbildung 76: Kalibrierungsgerade zur Bestimmung der TMA-Konzentration.

#### 4.2.2.3 Malonsäure als Beschichtung des Gasdiffusionsabscheiders

Neben Malonsäure als Beschichtungsmaterial des Gasdiffusionsabscheiders wurden Benzolsulfonsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Natriumdihydrogenphosphat, Oxalsäure und Phosphorsäure getestet. Nur Citronensäure, Malonsäure und Oxalsäure eignen sich als Beschichtungsmaterialien. Benzolsulfonsäure verflüssigt sich auf Grund ihrer Hygroskopie während der Probenahme, Bernsteinsäure bindet Amine nicht quantitativ, Natriumdihydrogenphosphat überlagert andere Signale im Chromatogramm durch seinen hohen Natriumgehalt und Phosphorsäure trocknet nicht, wenn man den Gasdiffusionsabscheider mit ihr beschichtet.

Malonsäure wurde für alle Vergleichsexperimente mit dem GTRAP-AMS verwendet. Citronensäure zeigte eine nur sehr geringe Aufnahmeeffizienz für TMA und Oxalsäure verursachte in den Massenspektren des HR-ToF-AMS Signale bei  $m/z$  44 und 45, die mit DMA-Signalen interferierten und die Quantifizierung erschwerten.

#### 4.2.2.4 Bestimmung der Nachweisgrenze

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wurden fünf Blindproben verwendet. Dazu wurden Gasdiffusionsabscheider wie gewohnt mit Malonsäure beschichtet und aufgearbeitet, aber nicht beprobt. Die Signale an Stelle der Retentionszeiten von Ammonium, MMA, DMA und TMA wurden integriert, die Standardabweichung und die absolute Nachweisgrenze (NWG) über die Steigung der Kalibrierungsgeraden berechnet (Abbildung 73 bis 76, S. 116-117). Die absolute Nachweisgrenze bezieht sich dabei auf die Masse des Analyten pro Gasdiffusionsabscheider. Die relative Nachweisgrenze (*rNWG*) bezieht sich auf die Konzentration des Analyten in der Probe und wird hier für eine Probenahmedauer von einer Stunde angegeben, also ein Probevolumen von 62,4 L. Die deutlich höhere Nachweisgrenze für DMA ist auf die Interferenzen mit Magnesiumionen zurückzuführen.

**Tabelle 13:** Nachweisgrenzen der ionenchromatographischen Analyse.

	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>MMA</b>	<b>DMA</b>	<b>TMA</b>
<b>NWG / <math>\mu\text{g}</math></b>	7,80	0,88	1,63	0,76
<b>rNWG / ppb</b>	62,10	10,16	18,70	4,61

#### 4.2.2.5 Eigenschaften der Probenahme

Reproduzierbarkeit, Wiederfindung und Effizienz wurden über mehrere Messungen mit einer Probenahmedauer von 1 h und einem Probevolumen von 62,4 L mitbestimmt. Der Ausstoß der Testgasquellen lag bei 9,39 µg/h MMA, 7,56 µg/h DMA und 6,08 µg/h TMA. Für die Bestimmung der Wiederfindung und Standardabweichung als Maß für die Reproduzierbarkeit wurden die Messungen achtmal unter gleichen Bedingungen wiederholt. Die Effizienz wurde durch drei Messungen mit zwei hintereinandergeschalteten Gasdiffusionsabscheidern durchgeführt. Die Werte in Tabelle 14 wurden über Gleichung (10) und (11) berechnet.

$$\text{Wiederfindung} = \frac{\text{Ionenchromatographisch gefunden}}{\text{Im Testgas enthalten}} \quad (10)$$

$$\text{Effizienz} = 100 - \frac{\text{Signalfläche Gasdiffusionsabscheider 2}}{\text{Signalfläche Gasdiffusionsabscheider 1}} \cdot 100 \quad (11)$$

**Tabelle 14:** Reproduzierbarkeit, Wiederfindung und Effizienz der Gasdiffusionsabscheider.

	Standardabweichung / %	Wiederfindung / %	Effizienz / %
<b>MMA</b>	2,8	157,2	88,4
<b>DMA</b>	3,3	130,1	84,0
<b>TMA</b>	4,6	78,1	95,5

Die Reproduzierbarkeit ist für alle Amine vergleichbar und mit Standardabweichungen < 5 % sehr gut. Auch die Effizienz liegt bei allen Aminen in einem ähnlichen und mit mindestens 84 % auch in einen guten Bereich. Die Wiederfindung liegen für MMA und DMA mit 157,2 % und 130,1 % deutlich über 100 %. Der Grund hierfür ist unbekannt.

#### 4.2.2.6 Variation der Probenahmedauer

Mit Testgas bekannter Konzentration und verschiedenen langen Probenahmezeiten wurden mit Malonsäure beschichtete Gasdiffusionsabscheider auf die zeitliche Konstanz der Analytaufnahme getestet. Die Aminmenge, die mit den Gasdiffusionsabscheidern gesammelt wurde, sollte linear mit der Zeit ansteigen, da die Testgaskonzentration über die Zeit der Versuche konstant eingestellt war. Abbildung 77 zeigt diesen Zusammenhang für die parallele Aufnahme von MMA, DMA und TMA mit Probenahmedauern von 15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 1,5 h, 2 h, 2,5 h, 3 h und 5 h. Die Emission der Testgasquellen lag bei 9,39 µg/h MMA, 7,56 µg/h DMA und 6,08 µg/h TMA.

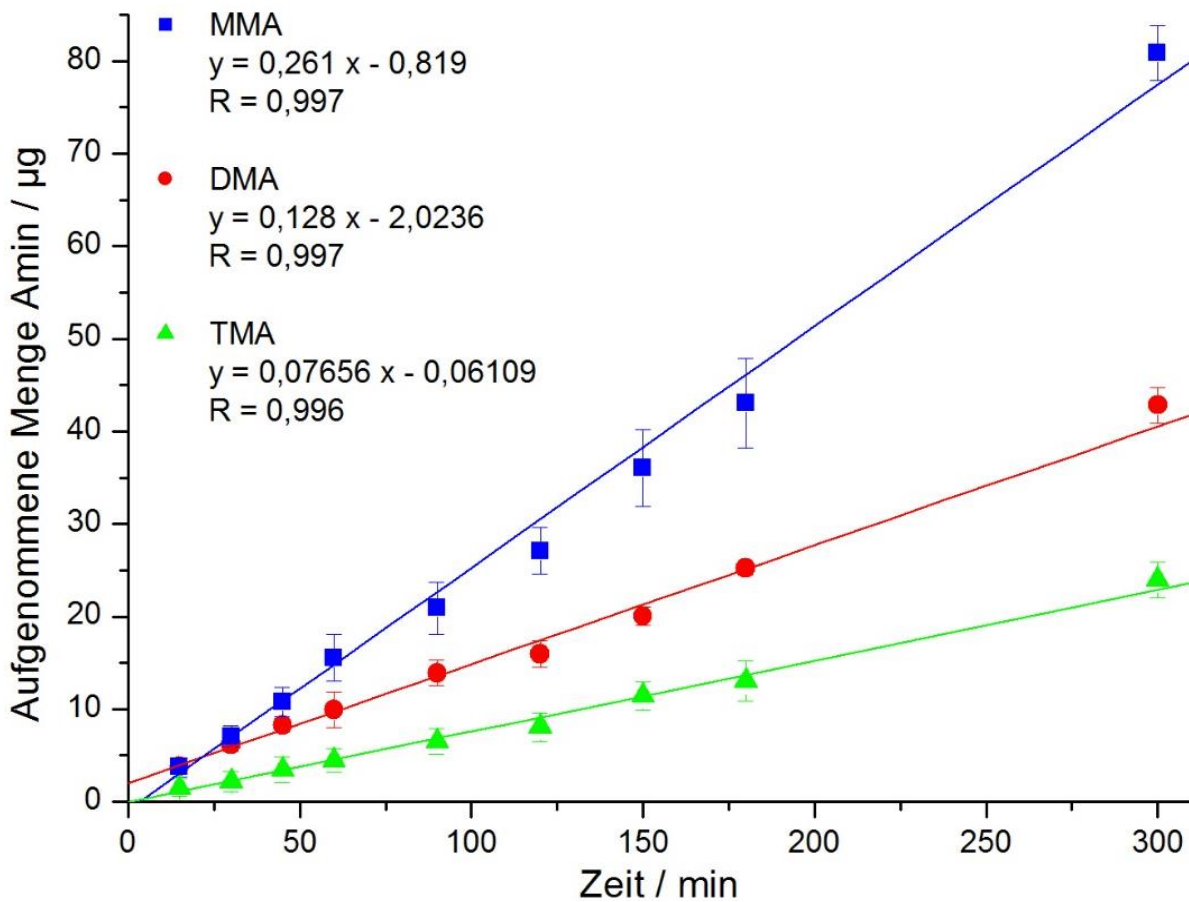
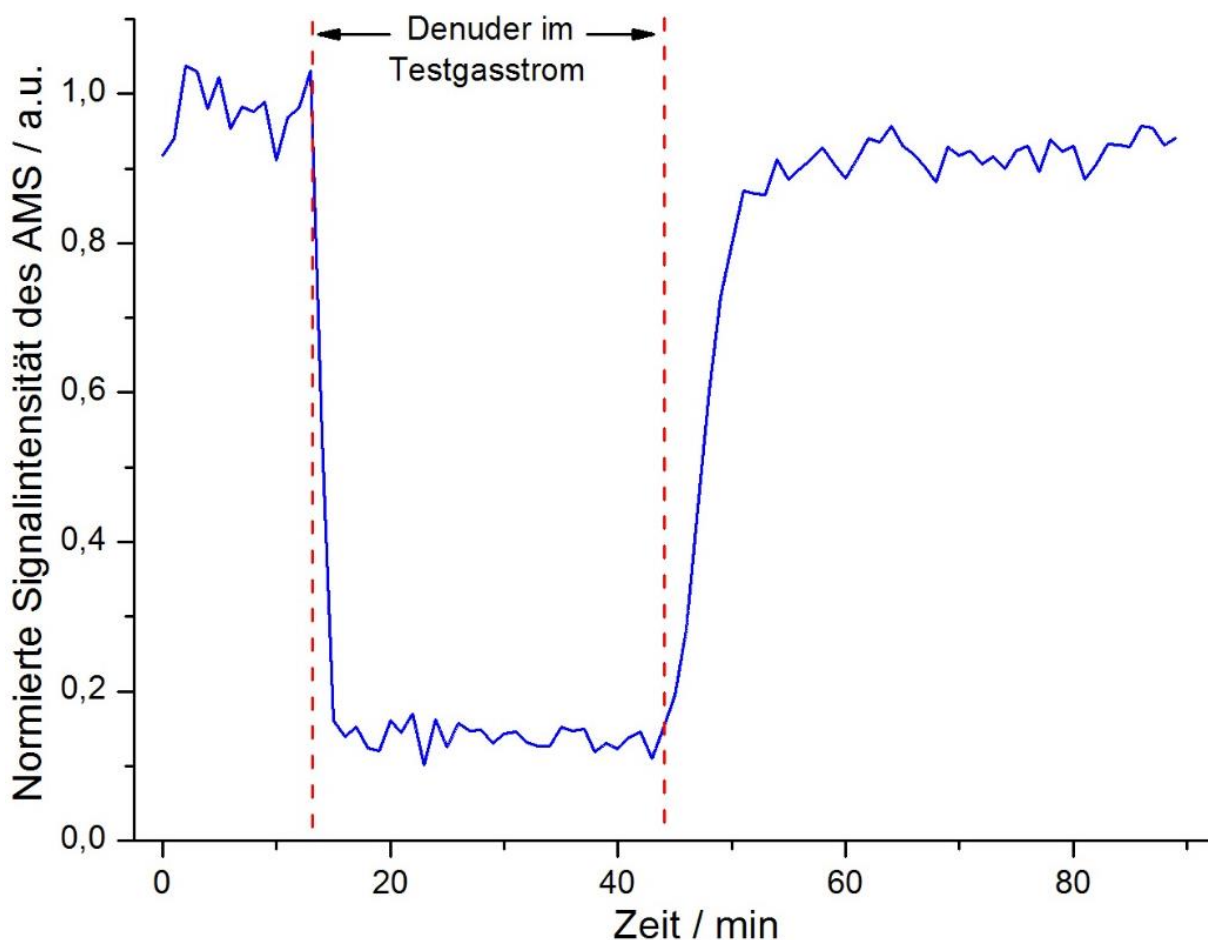


Abbildung 77: Zeitliche Linearität der Aminaufnahme.

Für alle drei Amine ist eine gute Linearität mit  $R > 0,99$  zu erkennen. Das zeigt, dass die Aufnahmeeffizienz auch bei Probenahmedauern von 5 h konstant bleibt, MMA, DMA und TMA fest in der Malonsäure gebunden werden und nicht wieder in die Gasphase übergehen, und dass das Durchbruchsvolumen des Gasdiffusionsabscheiders nicht erreicht wurde. Andernfalls würden die Aufnahmekurven bei längeren Probenahmezeiten abflachen.

#### 4.2.2.7 Vergleichsmessungen mit dem GTRAP-AMS

In Vergleichsmessungen mit dem GTRAP-AMS wurde das Aufnahmeprofil der Gasdiffusionsabscheider untersucht. Dazu wurde ein unbeschichteter Gasdiffusionsabscheider im Aufbau des GTRAP-AMS (Abbildung 53, S. 90) zwischen Testgasquelle und Reaktionsbereich permanent installiert. Für eine Probenahmedauer von 30 min wurde der unbeschichtete durch einen beschichteten Gasdiffusionsabscheider ausgetauscht. Währenddessen wurde mit dem GTRAP-AMS die Aminkonzentration mit einer Zeitauflösung von 1 min aufgezeichnet.



**Abbildung 78:** DMA-Aufnahmeprofil ( $m/z$  45,06) einer 30 min langen Probenahme eines mit Malonsäure beschichteten Gasdiffusionsabscheiders.

In Abbildung 78 ist ein solcher Verlauf zu sehen. Dazu wurde das Signal des Moleküliions von DMA  $m/z$  45,06 integriert und der Wert vor Einbau des beschichteten Gasdiffusionsabscheiders auf 1 normiert. In der Testgasquelle befand sich eine DMA-Permeationsquelle mit einem Ausstoß von  $9,47 \mu\text{g/h}$ , bei einem Stickstofffluss von  $1 \text{ L/min}$  erhält man so eine Konzentration von  $85,78 \text{ ppb}$  DMA (die Berechnung ist in Abschnitt 0, S. 138 erläutert).

Sobald die Probenahme mit dem beschichteten Gasdiffusionsabscheider beginnt, fällt das Messsignal des HR-ToF-AMS rapide ab und schwankt im Bereich zwischen 0,15 und 0,20. Dies entspricht der Aufnahmeeffizienz von 84,0 % (Tabelle 14, S. 119), könnte aber auch teilweise von einem Untergrundsignal im HR-ToF-AMS kommen. Während der beschichtete Gasdiffusionsabscheider eingebaut ist, ist der Wert konstant und zeigt keinen Trend. Die Effizienz der Probenahme ändert sich also nicht innerhalb der 30 min. Nach Ausbau des beschichteten Gasdiffusionsabscheiders steigt das Signal schnell wieder an und erreicht einen Wert nahe der Ausgangsintensität.

### 4.2.3 Zusammenfassung

Ein System zur Probenahme gasförmiger Amine mit malonsäurebeschichteten Gasdiffusionsabscheidern und anschließender ionenchromatographischen Quantifizierung wurde entwickelt. Für Kalibrierungen und Testmessungen wurden Monomethylamine, Dimethylamin und Trimethylamin ausgewählt. Nachweisgrenzen im unteren ppb-Bereich wurden erreicht, bezogen auf eine Probenahmedauer von einer Stunde. Mit Standardabweichungen  $< 5\%$  wurden hohe Reproduzierbarkeiten der Messungen und mit mindestens  $84\%$  auch gute Aufnahmeeffizienzen für alle drei Amine erreicht. Die Aufnahmeeffizienz nimmt auch bei längeren Messungen von fünf Stunden nicht ab, so zeigen die gefundenen Aminmengen gute Linearität zur Probenahmedauer, wenn Testgas bekannter und konstanter Konzentration in den Gasdiffusionsabscheider geleitet wird. Vergleichsmessungen mit dem GTRAP-AMS bestätigen diese Ergebnisse. Zur abschließenden Evaluation der Methode müssen noch Durchbruchvolumen, maximale Aufnahmekapazität und die Aufnahmeeffizienz bei unterschiedlichen Flussraten charakterisiert werden.

Gasdiffusionsabscheider sind einfach zu transportieren und der Aufbau zur Probenahme ist klein. Eine benötigte Pumpe, die einen Fluss von  $1\text{ L/min}$  erzeugt, kann mit Batterie betrieben werden. Dadurch eignet sich die entwickelte Technik für Feldmessungen ohne großen organisatorischen Aufwand. Die erreichten Nachweisgrenzen reichen nicht für Aminkonzentrationen der Umgebungsluft an den meisten Orten aus, wenn man die Probenahmedauer nicht deutlich verlängern will. Die Methode könnte aber bereits für Messungen in der Nähe von Aminquellen und zur Bestimmung von Innenraumkonzentrationen in industriellen Betrieben oder bei der Viehhaltung in landwirtschaftlichen Betrieben eingesetzt werden.

### 4.3 Kammerexperimente zur Aminemission von Pflanzen

Die Aminemissionen von Einjährigem Bingelkraut (*Mercurialis annua* L.) und Stinkendem Gänsefuß (*Chenopodium vulvaria* L.) werden sowohl allein mittels GTRAP-AMS-Methode als auch parallel mit beiden Methoden untersucht. Die Pflanzen werden stellvertretend für die Emission der Vegetation untersucht (Abschnitt 1.2.1.1, S. 31). Die Reaktion auf äußere Reize wie eine Variation der Lichtintensität oder des Ozongehalts wird betrachtet, um den Einfluss von Wetterverhältnissen und Klima auf die Emissionen von Pflanzen zu simulieren. Hier geht es aber auch darum, die entwickelten Methoden mit realen Proben zu testen und zu vergleichen.

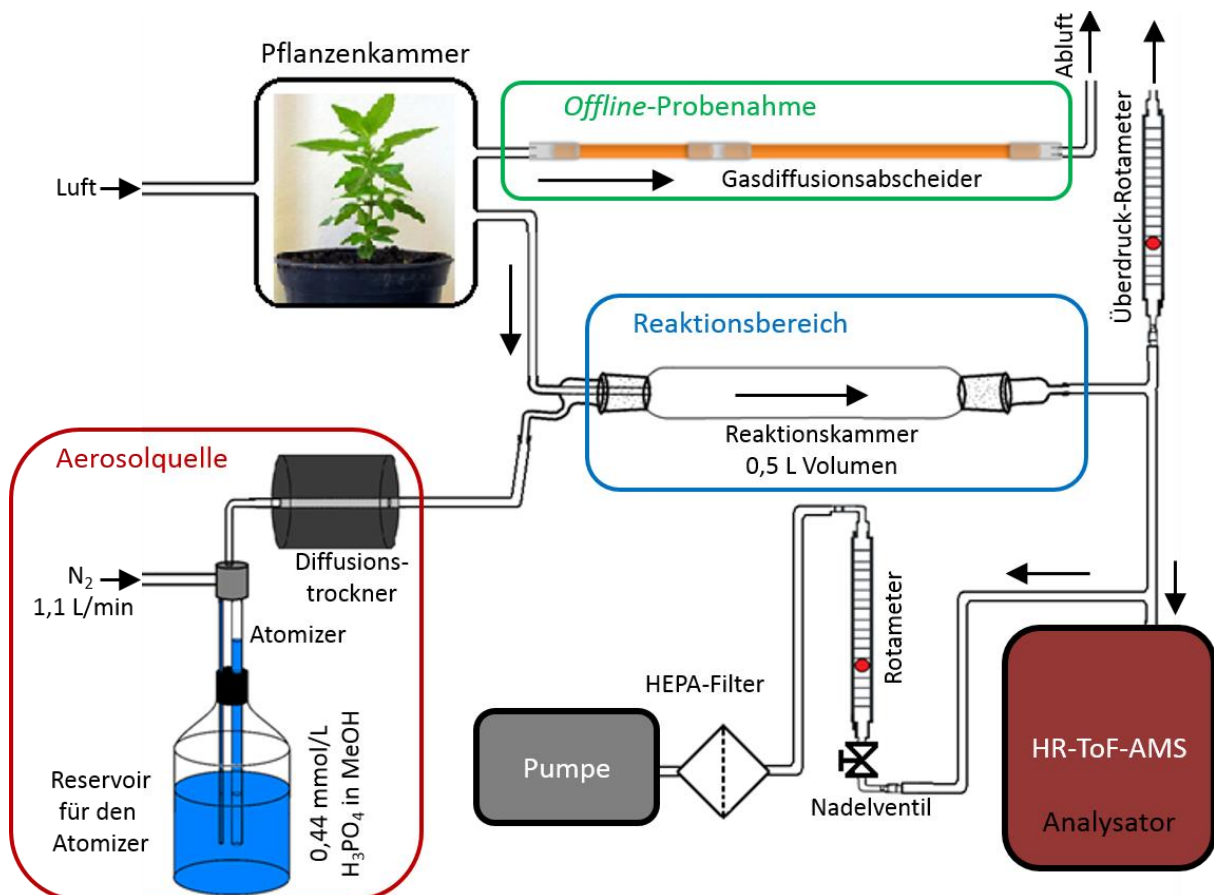
#### 4.3.1 Experimentelles Vorgehen

Einjähriges Bingelkraut (*Mercurialis annua* L.) und Stinkender Gänsefuß (*Chenopodium vulvaria* L.) wurden vom botanischen Garten der Johannes Gutenberg-Universität Mainz gezüchtet und in Kammerexperimenten analysiert, sobald sie in voller Blüte standen. Je nach Sorte hatten die Pflanzen unterschiedliche Größen. Der Stinkende Gänsefuß war etwa 35 cm hoch und hatte eine Masse 20-40 g. Das Einjährige Bingelkraut war nur 8-10 cm hoch mit einer Masse von 10-15 g. Um Emissionen aus der Blumenerde zu vermeiden, wurden die Pflanzen vorsichtig ausgegraben. Die Wurzeln wurden in ein feuchtes Papiertuch gehüllt um die Pflanzen während der Messungen am Leben zu halten. Wurzeln samt Papiertuch kamen dann in einen Kunststoffbeutelbeutel, der möglichst dicht um den Stamm verschlossen wurde. Als Pflanzenkammer wurde ein Glaskolben mit einem Volumen von 4 L verwendet.

Abbildung 79 und 80 auf den folgenden Seiten zeigen den schematischen Aufbau und ein Foto der parallelen *Offline*-Probenahme mittels Gasdiffusionsabscheider und *Online*-Messung mittels GTRAP-AMS. Die Zeitauflösung des HR-ToF-AMS war auf 1 min eingestellt. Gasdiffusionsabscheider wurden in regelmäßigen Abständen gewechselt, häufiger, wenn hohe, seltener, wenn niedrige Konzentrationen erwartet wurden (siehe Tabelle 22 bis 25, S. 148 und 149), um eine möglichst gute Zeitauflösung zu erhalten und dennoch Analytmengen oberhalb der Nachweisgrenze aufzunehmen. Messungen wurden bereits gestartet, bevor die jeweilige Pflanze in die Kammer eingebracht wurde, damit das Untergrundsignal des Systems bekannt ist. Um die Pflanze während der Messung am Leben zu erhalten, wurde Umgebungsluft in die Kammer geleitet anstelle von reinem Stickstoff in

den vorherigen Experimenten. Mit einem Ozongenerator (*Model 1008-RS, Dasibi Environmental Corp.*) konnte im Luftstrom vor der Kammer Ozon bekannter Konzentration erzeugt werden und mit einer Lampe mit sonnenähnlichem Spektrum (*OSRAM Ultra Vitalux sun lamp, 230 V, 300 W*) wurden die Lichtverhältnisse verändert.

Um die Zeitauflösung nicht durch die Aufenthaltszeit in der Pflanzenkammer zu limitieren, wurde ein höherer Luftstrom als in den vorherigen Experimenten gewählt. Wenn nur mit dem GTRAP-AMS Messungen durchgeführt wurden, wurde 4 L/min durch die Pflanzen- und Reaktionskammer geleitet. Über Nadelventil und Rotameter wurde ein entsprechend hoher Fluss zur Pumpe eingestellt. Wenn mit beiden Techniken parallel gemessen wurde, wurde ein Luftstrom von 2 L/min eingestellt, davon 1 L/min durch den Gasdiffusionsabscheider geleitet und 1 L/min zum GTRAP-AMS. Zur Offline-Probenahme befanden sich immer zwei Gasdiffusionsabscheider im Aufbau, ein 15 cm langer unbeschichteter zur Einstellung eines laminaren Flusses und ein 50 cm langer beschichteter, in dem der Analyt gebunden wurde.



**Abbildung 79:** Schematischer Aufbau der parallelen Offline-Probenahme mit einem Gasdiffusionsabscheider und Online-Messung mit dem GTRAP-AMS.

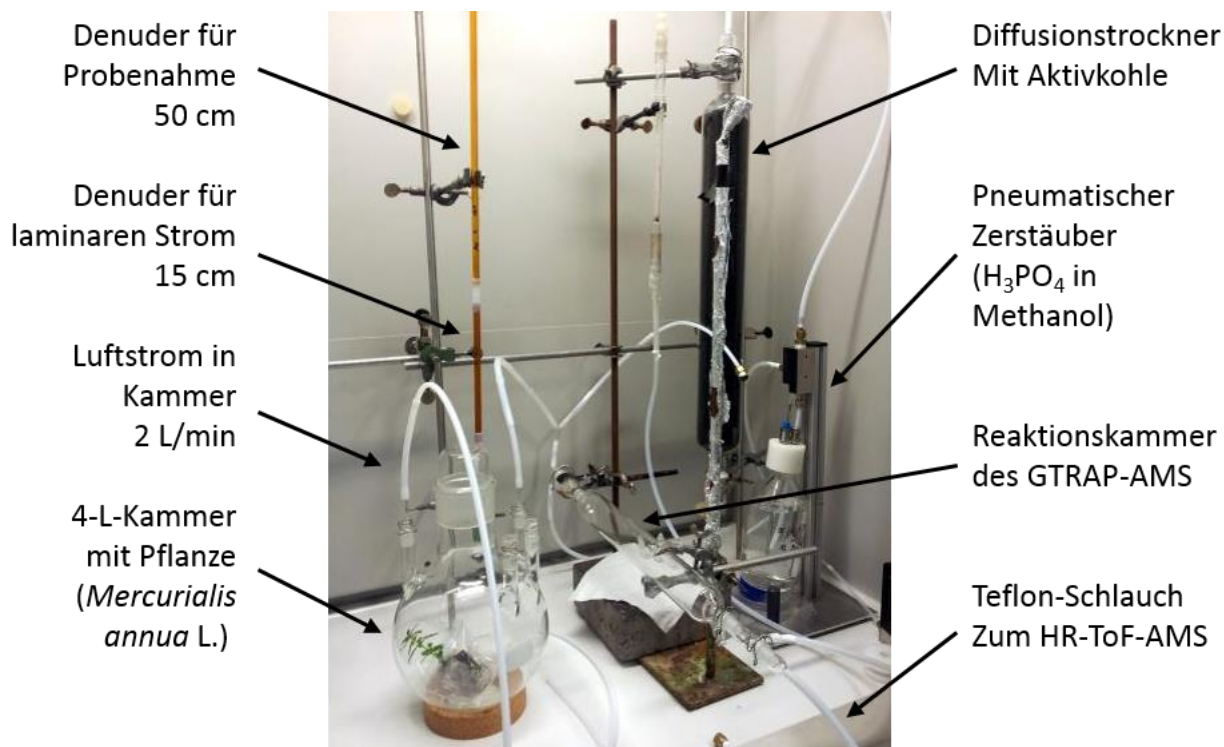
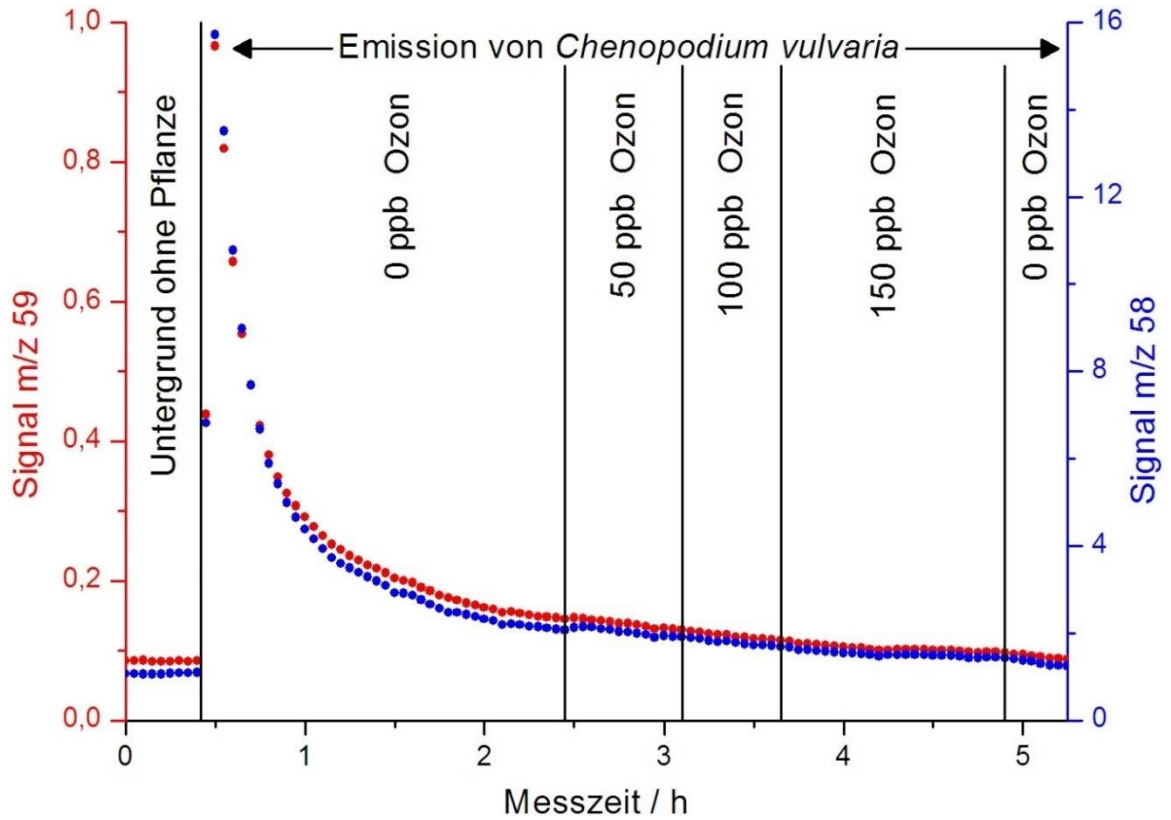


Abbildung 80: Kammerexperiment mit Einjährigem Bingelkraut.

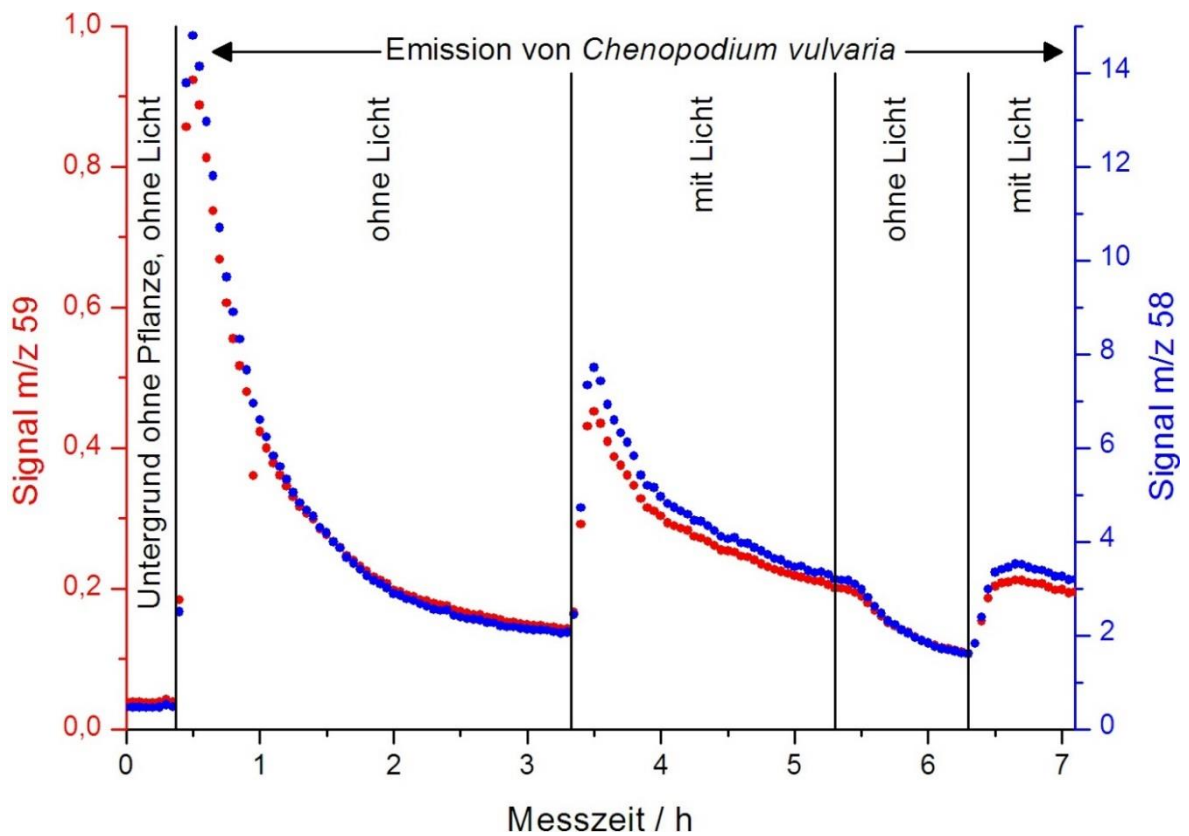
#### 4.3.2 Ergebnisse zur Aminemission von *Chenopodium vulvaria* L.

##### 4.3.2.1 GTRAP-AMS-Messungen

Bei Kammerexperimenten mit Stinkendem Gänsefuß (*Chenopodium vulvaria* L.) wurde eine deutliche TMA-Emission festgestellt, während andere Amine nicht gefunden wurden. Der Signalverlauf von  $m/z$  59 und 58 wurde aufgenommen. Ein unterschiedlicher Verlauf beider Signale würde auf Interferenzen zwischen Fragmentationen mehrerer Verbindungen hindeuten, da die Intensitätsverhältnisse der Signale einer Verbindung während der Messung identisch bleiben und sich nur ändern, wenn Spannungen in Ionenquelle oder ToF-MS verändert werden. In den Messungen wurde aber immer ein nahezu identischer Verlauf beider Signale beobachtet und neben Untergrundsignalen nur Signale gefunden, die dem Fragmentierungsmuster von TMA entsprechen.



**Abbildung 81:** TMA-Emission von Stinkendem Gänsefuß unter Ozon-Einfluss.



**Abbildung 82:** TMA-Emission von Stinkendem Gänsefuß unter Lichteinfluss.

Abbildung 81 auf der vorherigen Seite zeigt die TMA-Emission von Stinkendem Gänsefuß unter Ozon-Einfluss. Zunächst wird das Untergrundsignal des Aufbaus ohne Pflanze gemessen. Sobald die Pflanze in die Kammer eingebracht wird, steigt das Signal auf ein Maximum und fällt anschließend wieder ab. Ursache hierfür ist, dass die Pflanze mechanischen Stress erfährt, wenn sie bewegt wird und sich anschließend in einem permanenten Luftstrom befindet. Darauf reagiert sie mit erhöhten Emissionen, bis sie sich an die Situation gewöhnt hat. Nach etwa zwei Stunden in der Kammer fällt das Signal nur noch langsam, der Ozon-Generator wird eingeschaltet und die Konzentration schrittweise erhöht. Die Pflanze zeigt keine deutliche Reaktion auf 50, 100 oder 150 ppb Ozon. Auch in anderen Messungen konnte keine Reaktion auf Ozon gefunden werden. Abbildung 81 zeigt damit einen typischen Verlauf der TMA-Emission von Stinkendem Gänsefuß in Kammerexperimenten sowohl mit als auch ohne Ozon.

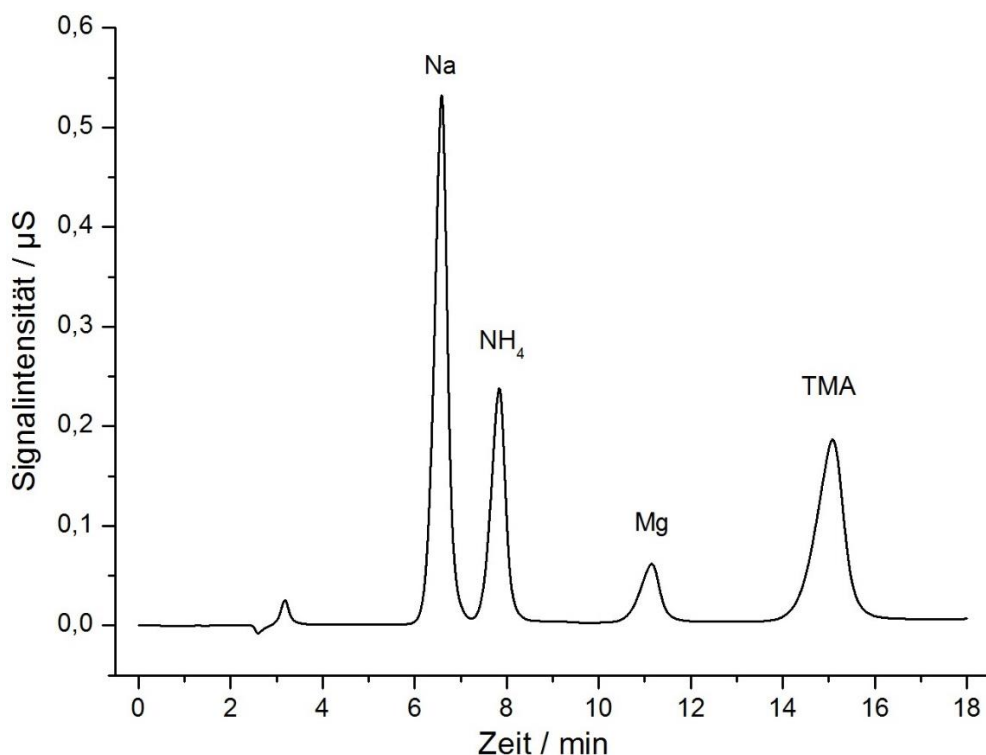
Abbildung 82 auf der vorherigen Seite zeigt ein ähnliches Experiment zum Einfluss von Licht. Auch hier wird zunächst ein Untergrundsignal gemessen und sobald die Pflanze in die abgedunkelte Kammer eingebracht wird, steigt das Signal stark an und fällt nach kurzer Zeit wieder. Nach etwa 2,5 h fällt das Signal nur noch langsam und das Licht wird eingeschaltet. Die Pflanze reagiert schnell und die Emission steigt sofort deutlich an, nach wenigen Minuten fällt sie aber wieder ab, obwohl das Licht weiter eingeschaltet ist. Nach Ausschalten des Lichts wird der Abfall mit kurzer zeitlicher Verzögerung deutlich stärker. Sobald es wieder eingeschaltet wird, steigt die Emission wieder an, diesmal allerdings mit einem deutlich niedrigeren Maximum. Die Reaktion der Pflanze kann neben dem Licht aber auch auf eine Temperaturänderung in der Kammer zurückgehen, die durch das helle Licht verursacht wird.

In den Messungen dieser Experimentreihe konnte leider nur der relative Signalverlauf im HR-ToF-AMS betrachtet und die Menge an emittiertem TMA nicht quantifiziert werden. Der Aufbau wurde kurz nach Beginn der Messung modifiziert und Gasflüsse wurden verändert, um ihn für die Pflanzenkammer zu optimieren. Kalibrierungen vor den Messungen waren dadurch nicht mehr aktuell. Gegen Ende der Experimentreihe gab es einen Schaden am HR-ToF-AMS, woraufhin der Detektor und eine Turbopumpe des ToF-MS ausgetauscht werden mussten. Dadurch konnten auch bei einer anschließenden Kalibrierung die Verhältnisse des Experiments nicht wiederhergestellt werden.

#### 4.3.2.2 Parallele Messungen mit GTRAP-AMS und Gasdiffusionsabscheider

In den folgenden Abbildungen werden die Ergebnisse einer Experimentreihe gezeigt, in der mit beiden Methoden parallel gemessen wurde. Hier war eine Kalibrierung mit gleichem Aufbau und gleichen Einstellungen möglich und die Emissionen konnten quantifiziert werden. Mit dem HR-ToF-AMS wurde jede Minute ein Datenpunkt aufgenommen, diese Daten wurden anschließend über die gleichen Zeiträume gemittelt, in denen jeweils eine Probenahme mit einem Gasdiffusionsabscheider stattfand (siehe Tabelle 22 bis 25, S. 148), um die Messungen der beiden Methoden besser vergleichen zu können.

Abbildung 83 zeigt das Chromatogramm einer Probe, die mit einem Gasdiffusionsabscheider von der Emission des Stinkenden Gänsefußes genommen wurde. Natrium und Magnesium befinden sich immer als Untergrund im Chromatogramm. Neben TMA wurde kein weiteres Amin gefunden, nur Ammoniak, der ebenfalls von der Pflanze emittiert wird. Auch in der GTRAP-AMS-Messung gab es keine Hinweise auf weitere Amine, wie im vorherigen Abschnitt. Zur Quantifizierung wird das Signal  $m/z$  59 verwendet.



**Abbildung 83:** Chromatogramm der Emission von Stinkendem Gänsefuß.

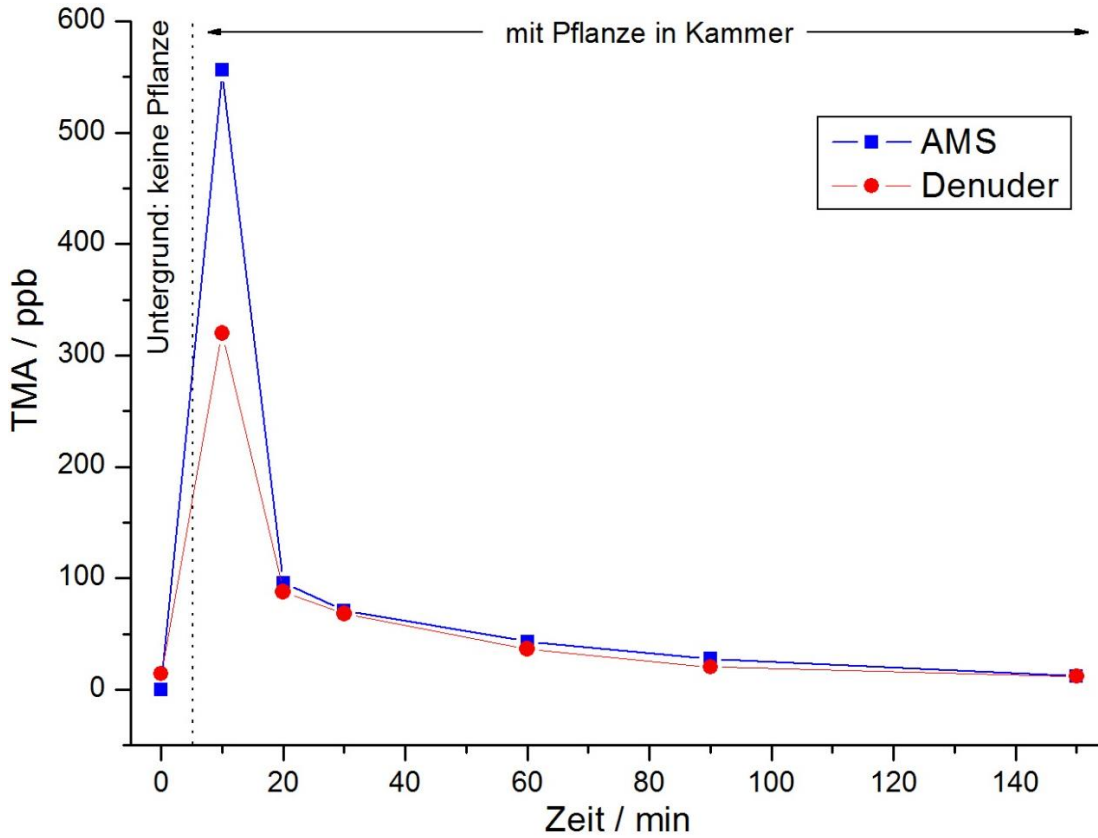


Abbildung 84: TMA-Emission von Stinkendem Gänsefuß.

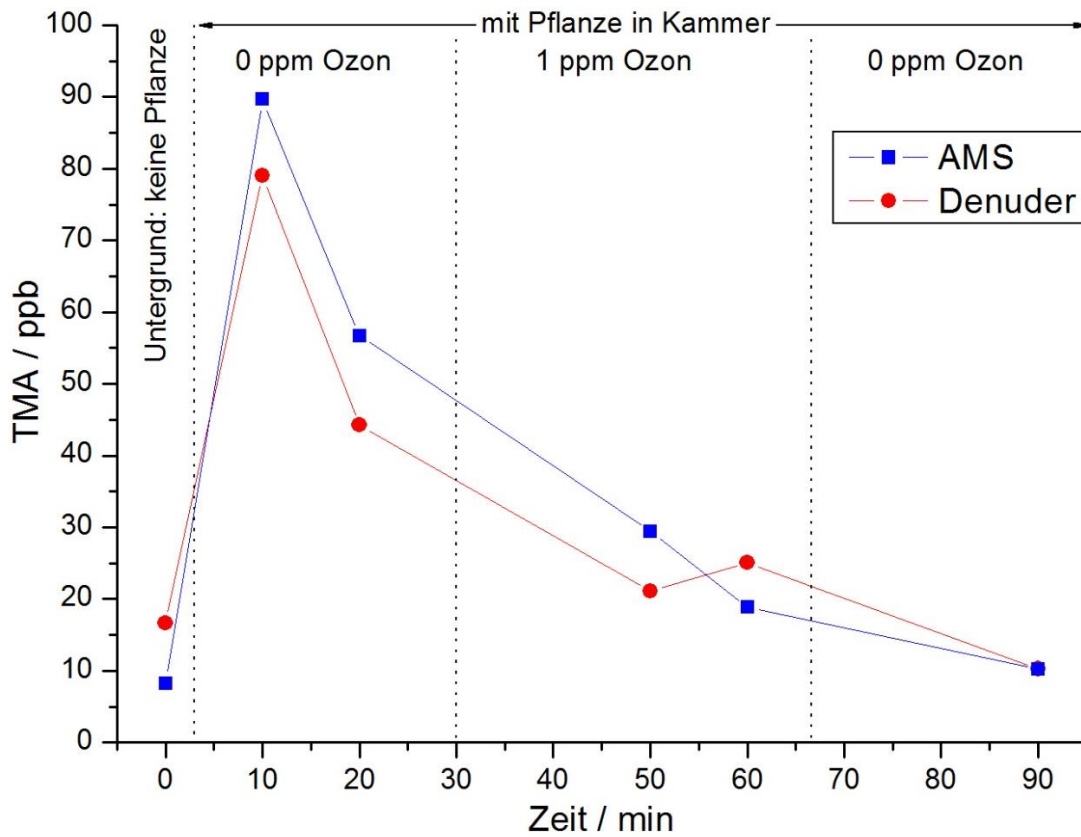


Abbildung 85: TMA-Emission von Stinkendem Gänsefuß unter Ozon-Einfluss.

Abbildung 84 auf der vorherigen Seite zeigt die Emission von Stinkendem Gänsefuß ohne Einfluss von Ozon oder Licht. Zuerst wird ein Untergrundwert gemessen, sobald die Pflanze in die Kammer eingebracht wird, sieht man einen starken Konzentrationsanstieg in beiden Signalen und danach einen langsamen Abfall.

Abbildung 85 auf der vorherigen Seite zeigt ein Experiment zum Einfluss vom Ozon. Der hier untersuchte Stinkende Gänsefuß emittiert deutlich weniger TMA. Auch hier ist ein deutlicher Anstieg zu sehen, sobald die Pflanze in die Kammer gestellt wird, aber die Emission liegt fast eine Größenordnung unter der Emission in Abbildung 84. Das Signal fällt deutlich langsamer ab und es ist keine Reaktion der Pflanze auf eine Ozon-Konzentration von 1 ppm zu sehen.

Abbildung 86 auf der folgenden Seite zeigt ein Experiment zum Einfluss von Licht. Wie in den vorherigen Experimenten steigt das Signal stark an, sobald sich die Pflanze in der Kammer befindet und fällt kurz danach wieder ab. Sobald die Lampe eingeschaltet wird, steigt das Signal deutlich an und die Pflanze emittiert hier sogar mehr TMA als beim ersten Maximum des Experiments. Bei diesem Versuch wurde auch die Temperatur in der Kammer kontrolliert. Sie steigt ebenfalls sehr schnell, sobald die Lampe eingeschaltet ist, steigt aber noch deutlich weiter, während die TMA Emission nach kurzer Zeit schon wieder abfällt. Das lässt vermuten, dass die Temperatur einen geringeren Einfluss auf die Emission hat als die Lichtverhältnisse. Auffällig ist, dass das Signal des HR-ToF-AMS ansteigt, wenn das Licht wieder ausgeschaltet wird, während die Messung mit dem Gasdiffusionsabscheider einen Abfall der Emission zeigt. Vermutlich handelt es sich hier um einen Artefakt. Während des Versuchs wurde beobachtet, dass Flüssigkeit am Rand der Pflanzenkammer kondensierte, während die Lampe an war und die Temperatur stieg. Anschließend verdampfte das Wasser wieder. Wahrscheinlich war Wasser aus dem Papiertuch, das die Wurzeln schützte, verdampft und in kälteren Bereichen kondensiert. Wenn ein Teil des Wassers in den Teflonschläuchen kondensiert ist, die zum GTRAP-AMS führen, dann könnte sich TMA aus der Gasphase darin gelöst haben. Wenn die Temperatur in der Kammer wieder fällt und kein neues Wasser verdampft, kann das Wasser in den Schläuchen wieder vom Gasstrom aufgenommen werden und auch TMA geht wieder in die Gasphase über.

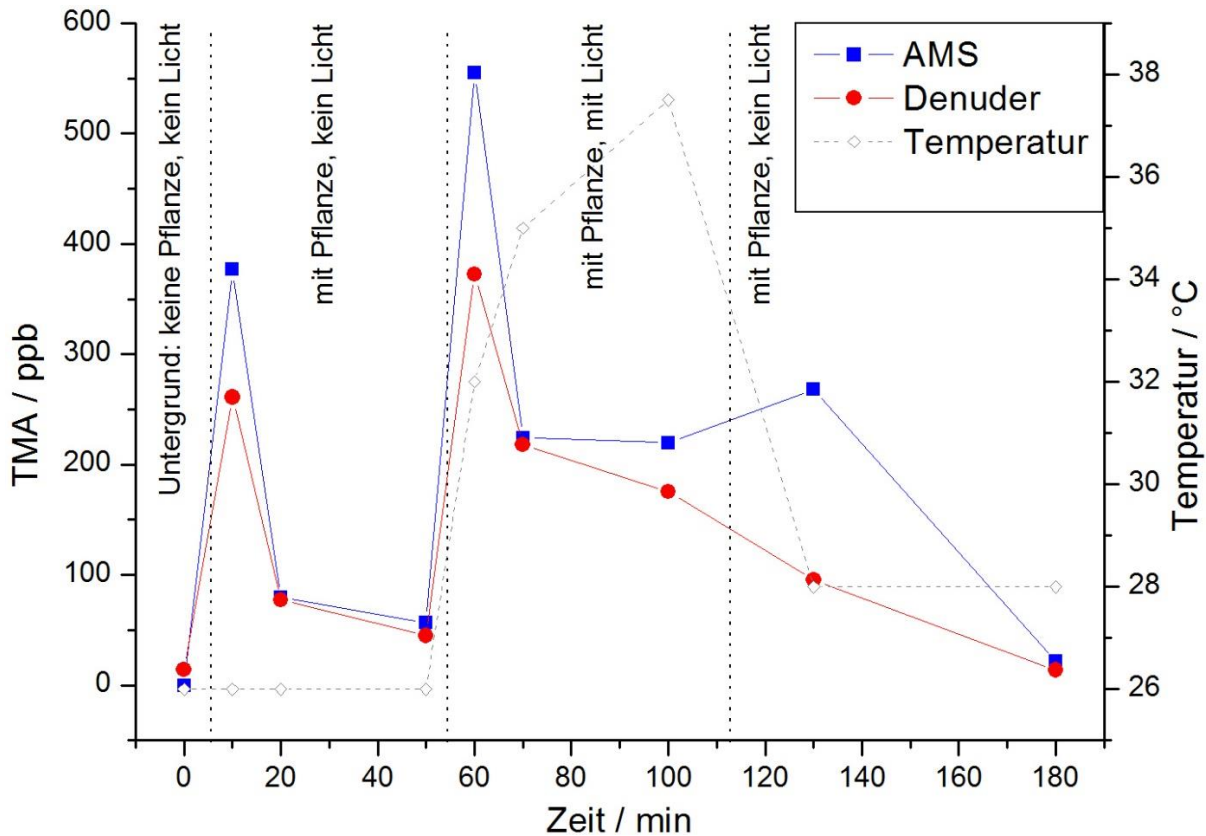


Abbildung 86: TMA-Emission von Stinkendem Gänsefuß unter Lichteinfluss.

Bei allen Experimenten dieser Reihe fällt auf, dass bei kurzzeitigen Konzentrationsanstiegen mit dem GTRAP-AMS deutlich höhere TMA-Emissionen gemessen werden als mit der Gasdiffusionsabscheider-IC-Methode. Da das untersuchte Gas die Pflanzenkammer durch zwei verschiedene Ausgänge verlässt (siehe Abbildung 80, S. 126), könnte es sein, dass die Ursache eine nicht ausreichende Durchmischung der Luft in der Kammer ist. Dies fällt dann vor allem bei plötzlichen starken Konzentrationsänderungen auf. Dadurch werden GTRAP-AMS und Gasdiffusionsabscheider von Gasen verschiedener TMA-Konzentration erreicht. Bei einer guten Durchmischung läge die Konzentration in der Mitte zwischen den beiden Werten.

Die gemessenen Konzentrationen mit Ausnahme der Maxima zeigen eine gute Übereinstimmung und eine hohe Vergleichbarkeit von *Online*-Messung mittels GTRAP-AMS und *Offline*-Messung per Gasdiffusionsabscheider und ionenchromatographischer Analyse.

### 4.3.3 Ergebnisse zur Aminemission von *Mercurialis Annu* L.

Einjähriges Bingelkraut (*Mercurialis Annu* L.) wurde parallel per GTRAP-AMS-Messung und Probenahme mit einem Gasdiffusionsabscheider untersucht. In keinem der Versuche wurden Aminmengen oberhalb der Nachweisgrenze mit der Gasdiffusionsabscheider-IC-Methode gefunden. Mit Hilfe des GTRAP-AMS wurde nur unter Lichteinfluss MMA gefunden. Die Emission der Pflanzen in der Kammer sowohl ohne äußeren Reiz als auch mit 1 ppm Ozon zeigte kein Aminosignal, dass sich deutlich vom Untergrundrauschen abhob und oberhalb der Nachweisgrenze lag.

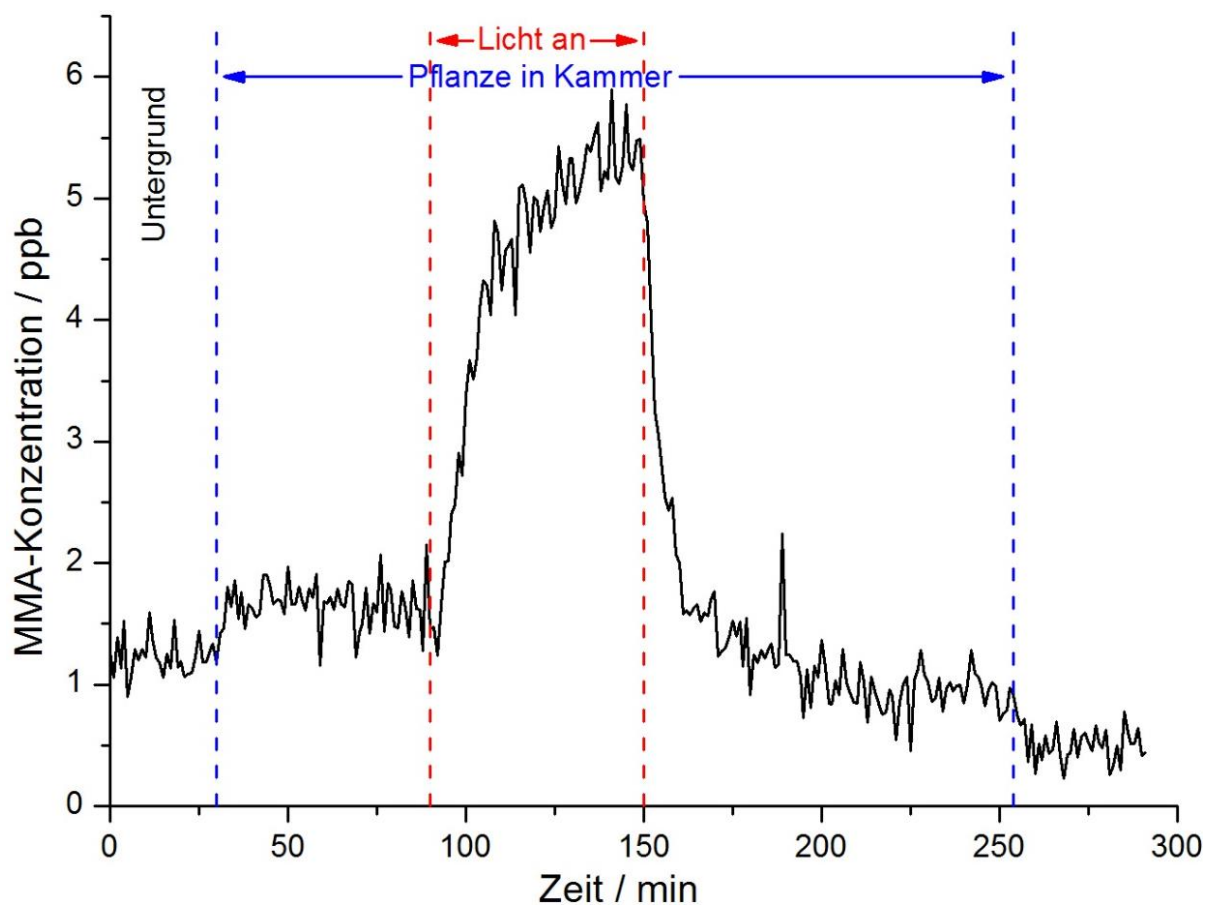


Abbildung 87: MMA-Emission von Einjährigem Bingelkraut unter Lichteinfluss.

Abbildung 87 zeigt die MMA-Konzentration, die über  $m/z$  30,04 mit der GTRAP-AMS-Messung bestimmt wurde. Zunächst wurde das Untergrundsignal des Systems ohne Pflanze in der Kammer gemessen. Beim Einbringen der Pflanze in die Kammer lässt sich ein leichter Anstieg des Signals erahnen, der allerdings unterhalb der Nachweisgrenze liegt und auch durch zufälliges Rauschen verursacht werden könnte. Nach dem Einschalten der Lichtquelle steigt das Signal erst deutlich an und steigt dann langsamer. Sobald das Licht

wieder ausgeschaltet wird, fällt es erst schnell, nach wenigen Minuten ist noch ein langsamerer Abfall zu erahnen, der aber auf Grund des Rauschens nicht signifikant ist. Es kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass die Reaktion der Pflanze direkt auf die Lichtintensität zurückgeht. Sie könnte auch mit der Erhöhung der Temperatur zusammenhängen. Die deutlich geringe Emission des Einjährigen Bingelkrauts im Vergleich zum Stinkenden Gänsefuß muss keine generelle Eigenschaft dieser Pflanzen sein. Sie kann auch darauf zurückgehen, dass die hier betrachteten Pflanzen deutlich kleiner waren und weniger Blütenstände besaßen.

#### 4.3.4 Zusammenfassung

Kammerexperimente zur Aminemission der Pflanzen Einjähriges Bingelkraut (*Mercurialis annua* L.) und Stinkender Gänsefuß (*Chenopodium vulvaria* L.) wurden durchgeführt. Die Emissionen wurden sowohl durch Probenahmen mit Gasdiffusionsabscheidern und anschließender ionenchromatographischer Analyse als auch in Echtzeit mittels GTRAP-AMS quantifiziert. Stinkender Gänsefuß zeigt deutliche Emissionen von Trimethylamin. Durch erhöhte Lichtintensität nahmen die Emissionen stark zu, dies kann teilweise aber auch auf eine Temperaturerhöhung zurückgehen. Eine Reaktion auf Ozon konnte nicht beobachtet werden. Bingelkraut zeigte nur bei erhöhter Lichtintensität messbare Emissionen von Monomethylamin, die aber auch von einer zunehmenden Temperatur in der Kammer beeinflusst sein kann. Ohne Licht konnte hier keine Emission gefunden werden, auch nicht als Reaktion auf Ozon. Die Messungen zeigen, dass die Aminemission von Pflanzen von atmosphärischen Bedingungen wie Lichtverhältnissen und Temperatur abhängen. Wetter und Klimabedingungen können Aminemissionen der Vegetation beeinflussen.

Darüber hinaus zeigen die Messungen, dass beide Techniken in Kammerexperimenten einsetzbar sind. *Online*- und *Offline*-Methode zeigen gute Übereinstimmungen. So wurde in den Messungen zur Emission von Stinkendem Gänsefuß mit beiden Techniken ausschließlich Trimethylamin gefunden. Die ermittelten Konzentrationen beider Methoden stimmen meist gut überein, nur wenn sich die Konzentrationen kurzzeitig stark erhöhen, werden unterschiedliche Werte gemessen. Dies wird vermutlich durch eine mangelnde Vermischung der Luft in der Kammer verursacht. In den Messungen zu Bingelkraut wurde nur mit dem GTRAP-AMS Monomethylamin gefunden, allerdings unter der Nachweisgrenze der Gasdiffusionsabscheider-IC-Methode, daher stimmen auch diese Ergebnisse überein. Die GTRAP-AMS- ist der Gasdiffusionsabscheider-IC-Methode deutlich überlegen, da sie eine deutlich bessere Nachweisgrenze bei sehr viel besserer Zeitauflösung hat und man in Echtzeit direkt erste Ergebnisse erhält.

#### 4.4 Ausblick zur Quantifizierung gasförmiger Amine

GTRAP-AMS und Gasdiffusionsabscheider-Probenahme könnten bereits zur Quantifizierung von Aminen an vielen Orten eingesetzt werden, zum Beispiel für Kontrollmessungen in der Industrie. Die GTRAP-AMS-Methode würde sich eignen, um Aminkonzentrationen von Abgasen in Echtzeit zu überwachen. Die Kohlenstoffdioxidabscheidung durch Aminwäsche ist ein Beispiel von industriellen Aminemissionen, die einer Kontrollmessung bedürfen. Die Probenahme per Gasdiffusionsabscheider könnte zur stichprobenartigen Überprüfung von Aminkonzentrationen dienen, zum Beispiel bei Innenraumkonzentrationen am Arbeitsplatz in der Industrie oder in Ställen mit Viehhaltung. Auch Feldmessungen von Umgebungsluft wären hier bereits möglich, allerdings sind lange Probenahmedauern nötig, wenn die Nachweisgrenze nicht weiter verbessert wird. Die Nachweisgrenze ist hier vor allem durch das Untergrundrauschen der ionenchromatographischen Analyse bedingt. Eine gaschromatographische Technik könnte dies eventuell verbessern und würde Interferenzen zwischen Magnesium- und Dimethylammoniumionen ausschließen. Allerdings wäre dann eine kompliziertere und zeitaufwendigere Aufarbeitung mit Derivatisierung der Proben notwendig. Auch eine Aufkonzentrierung oder Verkleinerung des Probevolumens bei der Aufarbeitung könnte eine Verbesserung bringen.

Es wäre interessant sowohl das GTRAP-AMS als auch die Gasdiffusionsabscheider-Probenahme in Forschungskampagnen einzusetzen und die Aminkonzentration an verschiedenen Orten zu bestimmen. Dafür wäre es sinnvoll die GTRAP-AMS-Methode weiter zu verbessern, um eine niedrigere Nachweisgrenze zu erreichen. Da Amine sehr adhäsiv sind, werden Oberflächen auf der Strecke von der Testgasquelle zur Reaktionskammer (Abbildung 53, S. 90) als Störfaktor vermutet. Amine könnten hier an der Oberfläche adsorbiert werden und auch in die Wand von Teflonschläuchen hineindiffundieren. Da dieser Vorgang reversibel ist, könnte ein Übergang zurück in die Gasphase für hohe Blindwerte mitverantwortlich sein. Eine Verkürzung der Teflonschläuche in diesem Bereich während der Methodenentwicklung hatte bereits eine Reduzierung der Untergrundsignale und ihrer Schwankungen zur Folge. Dadurch konnte die Nachweisgrenze verbessert werden. Weitere Verbesserungen der Nachweisgrenze könnten durch weitere Reduzierungen der Oberfläche, die das Analytgas vor der Reaktionskammer passieren muss, erreicht werden. Da Amine bevorzugt von kleineren Partikeln aufgenommen werden (Abschnitt 4.1.3.1.4, S. 99), könnte

ein großer Teil des Analyten verloren gehen, wenn sich im künstlich erzeugtem polydispersen Aerosol viele Partikel mit einem vakuum-aerodynamischen Durchmesser  $< 70$  nm befinden, die im Einlasssystem des HR-ToF-AMS nicht quantitativ fokussiert werden. Ein monodisperses Aerosol könnte das verhindern. Eine Partikelgröße mit einem vakuum-aerodynamischen Durchmesser zwischen 100 und 150 nm würde quantitativ fokussiert werden und wäre noch recht klein, sodass viel Oberfläche für die Reaktion mit Aminen zur Verfügung steht. Das könnte eine deutliche Verbesserung der Nachweisgrenze bewirken.

Mit anderen künstlich erzeugten Aerosolpartikeln könnte man weitere Zielsubstanzen aus der Gasphase für aerosolmassenspektrometrische Messungen zugänglich machen und andere Versionen des GTRAP-AMS entwickeln. Selektive Überführungen in die Partikelphase könnte man mit Partikeln aus Derivatisierungsmitteln erreichen, die für HPLC-Analysen eingesetzt werden. Ein Problem könnte sein, dass solche Reaktionen nicht so schnell und nicht so quantitativ wie Säure-Base-Reaktionen ablaufen. Eine größere Reaktionskammer mit deutlich längerer Aufenthaltszeit wäre nötig. Das könnte das System allerdings träge machen und sich auf die Zeitauflösung auswirken. Ein ähnlicher Aufbau mit gasförmigem Derivatisierungsmittel und Analyten in der Partikelphase wäre ebenfalls möglich. So könnten einzelne Verbindungen oder Verbindungsgruppen in atmosphärischen Partikeln selektiv markiert werden, damit sie in den komplizierten Massenspektren eindeutig identifiziert werden können.

## 5. Anhang

### 5.1 Allgemeine Informationen zur Datenauswertung

#### 5.1.1 Berechnung der Nachweisgrenzen

Nachweisgrenzen  $NWG$  wurden über den Mittelwert des Blindwerts  $y_b$  und die Standardabweichung des Blindwertes  $\sigma_b$  nach Gleichung (12) berechnet:

$$NWG = y_b + 3\sigma_b \quad (12)$$

#### 5.1.2 Signifikanz von Korrelationsanalysen

Korrelationsanalysen wurden mit den Programmen *Origin 7* und *IBM SPSS Statistics* durchgeführt. Der Pearson-Korrelationkoeffizient  $R$  gibt den Grad der linearen Abhängigkeit zweier Größen an und kann Werte von -1 bei negativen bis +1 bei positiven Korrelationen annehmen. Ein Wert von  $R = 0$  bedeutet, dass keine Korrelation vorliegt. Um zu bestimmen, ob der Koeffizient  $R$  signifikant ist, wurde ein t-Test durchgeführt und so die Nullhypothese (keine Korrelation) überprüft. Ist der resultierende p-Wert kleiner als das Signifikanzniveau  $\alpha$ , wird die Nullhypothese abgelehnt und die Korrelation gilt als signifikant. In der Regel wird ein Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,05$  verwendet.

#### 5.1.3 Umrechnung von Konzentrationen

Konzentrationen in ppb und ppt wurden hier mit Hilfe des molaren Gasvolumens 24,465 L/mol bei Standardbedingungen ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 100 \text{ kPa}$ ) berechnet. Die von Testgasquellen erzeugte Konzentration ergibt sich aus Gleichung (13):

$$\frac{\text{Ausstoß Permeationsquelle} \left(\frac{\text{g}}{\text{h}}\right) \cdot \text{molares Gasvolumen} \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}}\right)}{\text{Gasfluss} \left(\frac{\text{g}}{\text{h}}\right) \cdot \text{molare Masse} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} \cdot 10^9 = \text{Konzentration (ppb)} \quad (13)$$

## 5.1.4 Kalibrierung des HR-ToF-AMS

### 5.1.4.1 Massenkalibrierung

Die Massenkalibrierung des HR-ToF-AMS wird mit Hilfe des Betriebsprogramms (*ToF-AMS DAQ 4.0.24*) anhand drei bekannter eindeutig identifizierbarer Masse-zu-Ladung-Verhältnisse über die Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt. Es eignen sich Wasser  $m/z$  18 und Stickstoff  $m/z$  28 aus der Luft, sowie Wolfram  $m/z$  184 aus dem Filament der Elektronenstoßionisierung (Drewnick *et al.*, 2005). Es kann eingestellt werden, dass diese Kalibrierung während Messungen automatisch durchgeführt wird.

### 5.1.4.2 Ionisierungseffizienz und *Single Ion Area*

Die Ionisierungseffizienz  $IE$  beschreibt, wie viele Ionen pro Molekül in der Ionenquelle entstehen und ist vom jeweiligen Analyten abhängig. Die Kenntnis der Ionisierungseffizienz ist notwendig, um von der Menge an detektierten Ionen auf die Analytmenge zurückschließen zu können. Mit dem HR-ToF-AMS wird sie bestimmt, indem man ein monodisperses Aerosol bekannter Partikelzahl und bekannter chemischer Zusammensetzung hineinleitet. Über Größe, Anzahl, Dichte und molare Masse lässt sich die Anzahl an Molekülen berechnen, die ins System geleitet wird. Mit der Anzahl an detektierten Ionen kann dann die Ionisierungseffizienz bestimmt werden. Um die Ionenanzahl zu bestimmen, muss die *Single Ion Area* bekannt sein. Das ist die Signalfläche, die durchschnittlich von einem am Detektor auftreffenden Ion erzeugt wird. Sie kann mit Hilfe der Betriebssoftware (*ToF-AMS DAQ 4.0.24*) ermittelt werden.

Die Ionisierungseffizienz wird für Aerosolmassenspektrometer in der Regel durch Kalibrierungen mit Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat bestimmt, sodass sie für Ammonium-, Nitrat- und Sulfationen bekannt ist. Da in Feldmessungen eine große Anzahl von meist unbekanntem Stoffen detektiert wird, kann für diese Verbindungen keine Ionisierungseffizienz bestimmt werden. Deshalb werden Konzentrationen häufig als Nitratäquivalente angegeben. Laborstudien haben aber gezeigt, dass bei organischen Verbindungen die Ionisierungseffizienz mit Molekulargewicht konstant steigt und sich proportional zu anderen Spezies verhält. Diese Werte sind empirisch für typische organische Verbindungen atmosphärischer Aerosole und auch Chloridionen im Verhältnis zu Nitrationen

bekannt. Die Ionisierungseffizienz einer Spezies  $IE_s$  kann so über ihre Proportionalitätskonstant  $RIE_s$  (relative Ionisierungseffizienz der Spezies) zu Nitrat mit Hilfe der molaren Masse  $M$  berechnet werden (Canagaratna *et al.*, 2007; Freutel, 2012; Jimenez *et al.*, 2003):

$$\frac{IE_s}{M_s} = RIE_s + \frac{IE_{NO_3^-}}{M_{NO_3^-}} \quad (14)$$

#### 5.1.4.3 Collection Efficiency

Nicht alle Partikel, die im Einlasssystem fokussiert werden, erreichen den Verdampfer und die Ionenquelle. Einige Partikel treffen zwar auf den Verdampfer, prallen aber wieder ab, werden also nicht verdampft und die Moleküle werden nicht ionisiert. Die *Collection Efficiency CE* beschreibt, welcher Anteil an Partikeln verdampft wird. Sie ist das Verhältnis aus verdampften Partikeln zu Partikeln, die im Einlasssystem fokussiert wurden. Sie kann entweder durch den Vergleich mit anderen Partikelmessungen bestimmt werden, oder es werden empirische Werte verwendet.

#### 5.1.4.4 Nachweisgrenzen durch Filtermessungen

Wenn das HR-ToF-AMS im Standardbetrieb zur Analyse atmosphärischer Partikel verwendet wird, dann werden Nachweisgrenzen über Filtermessungen bestimmt. Dazu wird ein *HEPA*-Filter am Einlass des HR-ToF-AMS installiert und Hintergrundmassenspektren der Umgebungsluft ohne Partikel werden aufgenommen. Über die Standardabweichung  $\sigma_{b,Filter}$  des Blindwerts  $y_{b,Filter}$  wird dann die Nachweisgrenze des jeweiligen Analyten nach Gleichung (12) berechnet. Intensitäten der Hintergrundmassenspektren werden von den Partikelmessungen abgezogen, da sie nicht auf die Partikelphase zurückgehen, sondern aus der Gasphase stammen.

## 5.2 CYPHEX-Kampagne

### 5.2.1 Übersicht: Kalibrierungen und Messungen

**Tabelle 15:** Chronologischer Verlauf der Kalibrierungen und Datenaufnahme.

Datum	Kalibrierung / Messung
04. Juli 2014	1. Flussratenkalibrierung
06. Juli 2014	1. Partikelgrößenkalibrierung mit Polystyrol und Ammoniumnitrat
07. Juli 2014	1. Ionisierungseffizienzkalibrierung mit Ammoniumnitrat
08. Juli 2014	Start der Umgebungsluftmessung
12. Juli 2014	1. HEPA-Filtermessung 5:58-6:36 Uhr
14. Juli 2014	2. Ionisierungseffizienzkalibrierung mit Ammoniumnitrat und -sulfat
17. Juli 2014	2. Flussratenkalibrierung
21. Juli 2014	3. Flussratenkalibrierung
21. Juli 2014	3. Ionisierungseffizienzkalibrierung mit Ammoniumnitrat und -sulfat
22. Juli 2014	2. HEPA-Filtermessung 7:52-8:27 Uhr
28. Juli 2014	4. Ionisierungseffizienzkalibrierung mit Ammoniumnitrat und -sulfat
28. Juli 2014	3. HEPA-Filtermessung 11:06-12:15 Uhr
03. August 2014	Ende der Umgebungsluftmessung
03. August 2014	2. Partikelgrößenkalibrierung mit Polystyrol und Ammoniumnitrat

### 5.2.2 Flussratenkalibrierung

Die Flussrate in das HR-ToF-AMS liegt gewöhnlich bei etwa 80 mL/min und wird über die kritische Düse in Einlasssystem limitiert. Sie hängt von der Druckdifferenz des Außendrucks und Innendrucks hinter der kritischen Düse ab. Der Innendruck wird über einen Sensor überwacht. Der Außendruck wird nicht überwacht und ist zu großen Teilen ortsabhängig. Deshalb wurden während der CYPHEX-Kampagne Kalibrierungsgeraden aufgenommen (Tabelle 16 auf der folgenden Seite). Dazu wurde der Fluss über ein Nadelventil vor dem HR-ToF-AMS variiert, durch einen Volumenstrommesser (*Gilibrator 2* der Firma *Gilian*) kontrolliert und mit dem Signal des Drucksensors durch lineare Regression korreliert.

**Tabelle 16:** Kalibrierungsgeraden der Flussratenkalibrierungen während der CYPHEX-Kampagne.

Flussratenkalibrierung	Steigung / mL/V·s	Achsenabschnitt / mL/s	R <sup>2</sup>
1.	21,38	-11,42	0,995
2.	28,14	-14,90	0,974
3.	22,00	-11,34	0,883

### 5.2.3 Partikelgrößenkalibrierungen

Der PToF-Modus des HR-ToF-AMS wurde mit Polystyrol-Sphären und Ammoniumnitratpartikeln bekannter Größe kalibriert. Dazu wurde die gemessene Partikelgeschwindigkeit  $v$  gegen den vakuum-aerodynamischen Durchmesser  $d_{va}$  aufgetragen und durch Regression an Gleichung (15) angenähert.

$$v = v(Linse) + \frac{v(Gas) - v(Linse)}{\left(\frac{d_{va}}{d_0}\right)^p} \quad (15)$$

Für die Gasgeschwindigkeit im Einlasssystem  $v(Linse)$  wurde ein Standardwert von 10 m/s angenommen. Die Parameter  $d_0$  und  $p$  werden durch Iteration bestimmt. Die Gasgeschwindigkeit  $v(Gas)$  wurde über die Zeit  $t(Gas)$  bestimmt, die Sauerstoff und Stickstoff brauchen, um die Strecke  $L = 0,293$  m zwischen *Chopper* und Verdampfer im HR-ToF-AMS während einer PToF-Messung zurückzulegen:

$$v(Gas) = \frac{L}{t(Gas)} \quad (16)$$

Da von den Polystyrol-Sphären nur der geometrische Durchmesser  $d_{geo}$  bekannt ist, muss der vakuum-aerodynamische Durchmesser  $d_{va}$  über Gleichung (17) berechnet werden, bevor die Werte in Gleichung (15) eingesetzt werden können. Analoges gilt für Ammoniumnitratpartikel. Diese wurden mit Hilfe eines pneumatischen Zerstäubers (*Modell 3076* der Firma TSI) und eines *Differential Mobility Analyzer* (*Modell 3080* der Firma TSI) erzeugt, daher war der elektrische Mobilitätsdurchmesser  $d_m$  bekannt. Dieser wurde mit Gleichung (18) umgerechnet.

$$d_{va} = S_{PSL} \cdot d_{geo} \quad (17)$$

$$d_{va} = \frac{\rho_{AN}}{\rho_0} S_{AN} \cdot d_m \quad (18)$$

$S_{PSL} = 1,05$  und  $S_{AN} = 0,8$  sind die empirisch bekannten Formfaktoren von Polystyrol und Ammoniumnitrat.  $\rho_{AN} = 1,73 \text{ g/cm}^3$  ist die Dichte von Ammoniumnitrat und  $\rho_0 = 1 \text{ g/cm}^3$  ist die Standarddichte (Allan et al., 2003; Canagaratna et al., 2007; Takegawa et al., 2005). Tabelle 17 zeigt die Größenkalibrierungen während der CYPHEX- Kampagne. Zur Auswertung der Daten wurden die Mittelwerte verwendet. Die zweite Kalibrierung beinhaltet Messpunkte von Polystyrol-Sphären und Ammoniumnitratpartikeln. In der ersten Kalibrierung wurde nur Ammoniumnitrat berücksichtigt, da nach der Messung der Polystyrol-Sphären noch mehr Einstellungen im System optimiert wurden.

**Tabelle 17:** Partikelgrößenkalibrierungen.

	<b>1. Kalibrierung</b>	<b>2. Kalibrierung</b>	<b>Mittelwert</b>
$v(\text{Gas}) / \text{m/s}$	548,60	570,56	559,58
$d_0 / \text{nm}$	8,92	9,04	8,98
$p$	0,46	0,49	0,47
$R^2$	0,998	0,922	

#### 5.2.4 Nachweisgrenzen

In Tabelle 18 sind Blindwert  $y_{b,Filter}$ , Standardabweichung  $\sigma_{b,Filter}$  und Nachweisgrenze  $NWG$  der Aerosolhauptkomponenten im V-Modus des HR-ToF-AMS gegeben. Diese wurden durch Filtermessungen während der CYPHEX-Kampagne bestimmt und mit Hilfe des Programms *SQUIRREL 1.54B* berechnet. Tabelle 19 zeigt die entsprechenden Werte für den W-Modus.

**Tabelle 18:** Blindwert  $y_{b,Filter}$ , Standardabweichung  $\sigma_{b,Filter}$  und Nachweisgrenze  $NWG$  der Aerosolhauptkomponenten während der CYPHEX-Kampagne im V-Modus des HR-ToF-AMS.

	$y_{b,Filter} / \text{ng/m}^3$	$\sigma_{b,Filter} / \text{ng/m}^3$	$NWG / \text{ng/m}^3$
<b>Organik</b>	-8,42	42,08	117,81
<b>Nitrat</b>	0,50	3,64	11,43
<b>Sulfat</b>	-1,21	7,32	20,77
<b>Ammonium</b>	-0,56	21,64	64,37
<b>Chlorid</b>	-2,07	7,23	63,48

**Tabelle 19:** Blindwert  $y_{b,Filter}$ , Standardabweichung  $\sigma_{b,Filter}$  und Nachweisgrenze  $NWG$  der Aerosolhauptkomponenten während der CYPHEX-Kampagne im W-Modus des HR-ToF-AMS.

	$y_{b,Filter} / \text{ng/m}^3$	$\sigma_{b,Filter} / \text{ng/m}^3$	$NWG / \text{ng/m}^3$
<b>Organik</b>	202,69	183,79	754,06
<b>Nitrat</b>	1,41	1,31	5,34
<b>Sulfat</b>	2,50	2,61	10,35
<b>Ammonium</b>	2,46	2,39	9,66
<b>Chlorid</b>	4,88	1,92	13,62

### 5.2.5 Collection Efficiency

Zur Bestimmung der *Collection Efficiency*  $CE$  während der CYPHEX-Kampagne wurde ein Algorithmus von Middlebrook *et al.* (2012) verwendet. Zunächst wird die *Collection Efficiency* für trockene Partikel  $CE_{trocken}$  mit Hilfe des Ammonium-Verhältnisses (Abschnitt 3.5.1.1, Abbildung 32 bis 35, S. 67 und 68) nach Gleichung (19) berechnet:

$$CE_{trocken} = 1 - 0,73 \cdot \frac{c_n(NH_4^+, gemessen)}{c_n(NH_4^+, berechnet)} \quad (19)$$

Für  $CE_{trocken}$  wird dabei aber kein kleinerer Wert als 0,45 angenommen. Der Einfluss von organischen Verbindungen wird vernachlässigt.  $CE_{trocken}$  entspricht der *Collection Efficiency* wenn die relative Luftfeuchtigkeit  $RH$  (*relative humidity*)  $\leq 80\%$  ist. Liegt  $RH$  zwischen 80 % und 90 %, dann wird Gleichung (20) angewandt:

$$CE = 5(CE_{trocken} - 4) + \frac{1 - CE_{trocken}}{20} \cdot RH \quad (20)$$

Der Algorithmus gilt nur für intern gemischte Partikel, da Aggregatzustand und Form von der chemischen Zusammensetzung abhängen und die *Collection Efficiency* maßgeblich beeinflussen.

### 5.2.6 Ionisierungseffizienz

Mit Hilfe eines pneumatischen Zerstäubers (*Modell 3076* der Firma *TSI*) und eines *Differential Mobility Analyzer* (*Modell 3080* der Firma *TSI*) wurden Ammoniumnitrat- und Ammoniumsulfatpartikel bekannter Größe erzeugt. Ein Partikelzähler (*Ultrafine*

*Condensation Particle Counter 3025A* der Firma *TSI*) wurde eingesetzt, um die Anzahl an Partikeln zu bestimmen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 20. Als relative Ionisierungseffizienzen *RIE* bezogen auf Nitrat ergeben sich für Ammonium und Sulfat die Werte in Tabelle 21.

**Tabelle 20:** *Single Ion Areas SI* und Ionisierungseffizienzen *IE* im *V*- und *W*-Modus mit Ammoniumnitrat *AN* und Ammoniumsulfat *AS*.

Kalibrierung	<i>SI<sub>V</sub></i>	<i>SI<sub>W</sub></i>	<i>IE<sub>V,AN</sub></i>	<i>IE<sub>W,AN</sub></i>	<i>IE<sub>V,AS</sub></i>	<i>IE<sub>W,AS</sub></i>
1	35,5	88,3	$9,16 \cdot 10^{-8}$	$1,42 \cdot 10^{-9}$	--	--
2	31,6	74,9	$9,34 \cdot 10^{-8}$	$1,62 \cdot 10^{-9}$	$5,45 \cdot 10^{-8}$	$1,14 \cdot 10^{-9}$
3	27,3	65,9	$1,14 \cdot 10^{-7}$	$2,56 \cdot 10^{-9}$	$8,30 \cdot 10^{-8}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$
4	25,8	60,9	$1,21 \cdot 10^{-7}$	$2,79 \cdot 10^{-9}$	$9,88 \cdot 10^{-8}$	$2,27 \cdot 10^{-9}$

**Tabelle 21:** Relative Ionisierungseffizienzen *RIE*.

Kalibrierung	<i>RIE<sub>AN</sub>(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)</i>	<i>RIE<sub>AS</sub>(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)</i>	<i>RIE<sub>AS</sub>(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</i>
1.	3,76	--	--
2.	4,21	4,09	0,99
3.	4,27	4,10	1,12
4.	3,17	3,47	1,29

### 5.2.7 Massenspektren

Bei den Abbildungen 88 bis 91 handelt es sich um Massenspektren der CYPHEX-Kampagne. Hier werden nur die nominellen Massen angezeigt, da hochauflösende Massenspektren zu groß sind, um auf DIN-A4-Seiten dargestellt zu werden. Aus den Massenspektren selbst kann direkt nur wenig ablesen werden. Erst durch Unterteilung in organische und anorganische Fragmente, Auftragung in *Triangle Plots* und ähnliche Datenanalysen erhält man interessante Informationen über das Aerosol. In Abbildung 91 zeigt *m/z* 32 einen negativen Wert. Vermutlich war hier das Sauerstoffsignal bei Filtermessungen (Abschnitt 5.2.4, S. 143) der Gasphase zur Hintergrundkorrektur ungewöhnlich groß und dadurch wurde ein zu großer Wert als Hintergrund abgezogen. Dieser Fehler kann im Nachhinein leider nur schwer korrigiert werden, da keine weiteren Filtermessungen für diesen Zeitraum vorliegen.

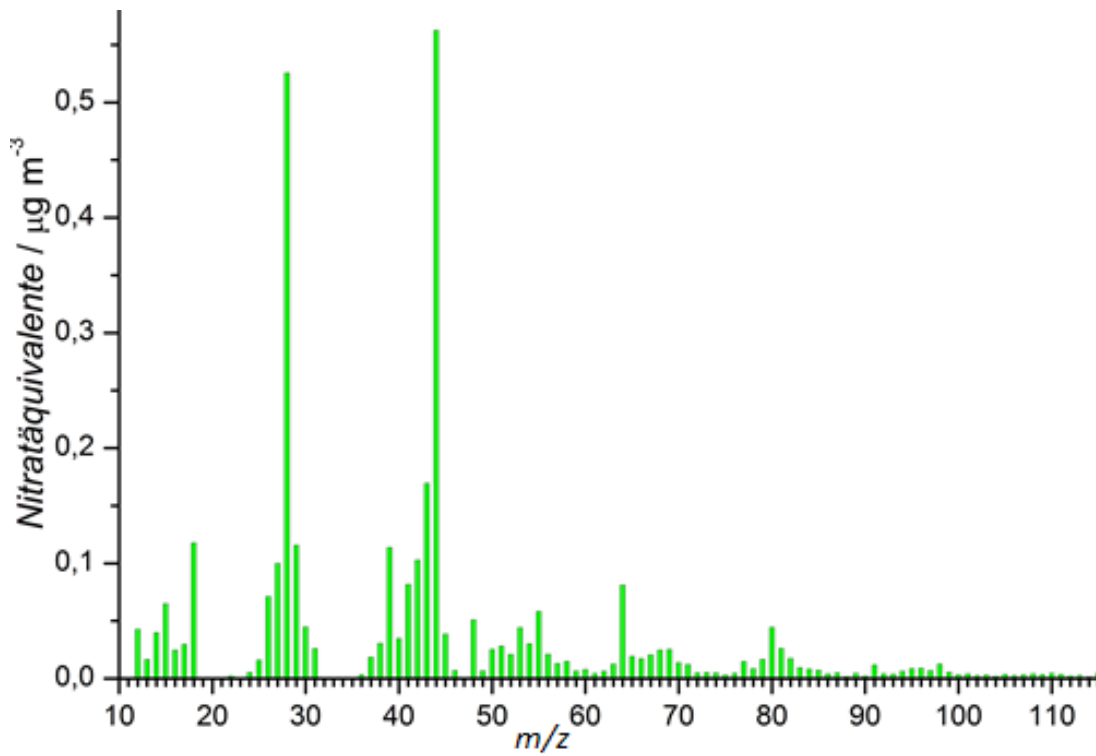


Abbildung 88: Gemittelttes Massenspektrum des ersten Datensatzes (08. – 12. Juli).

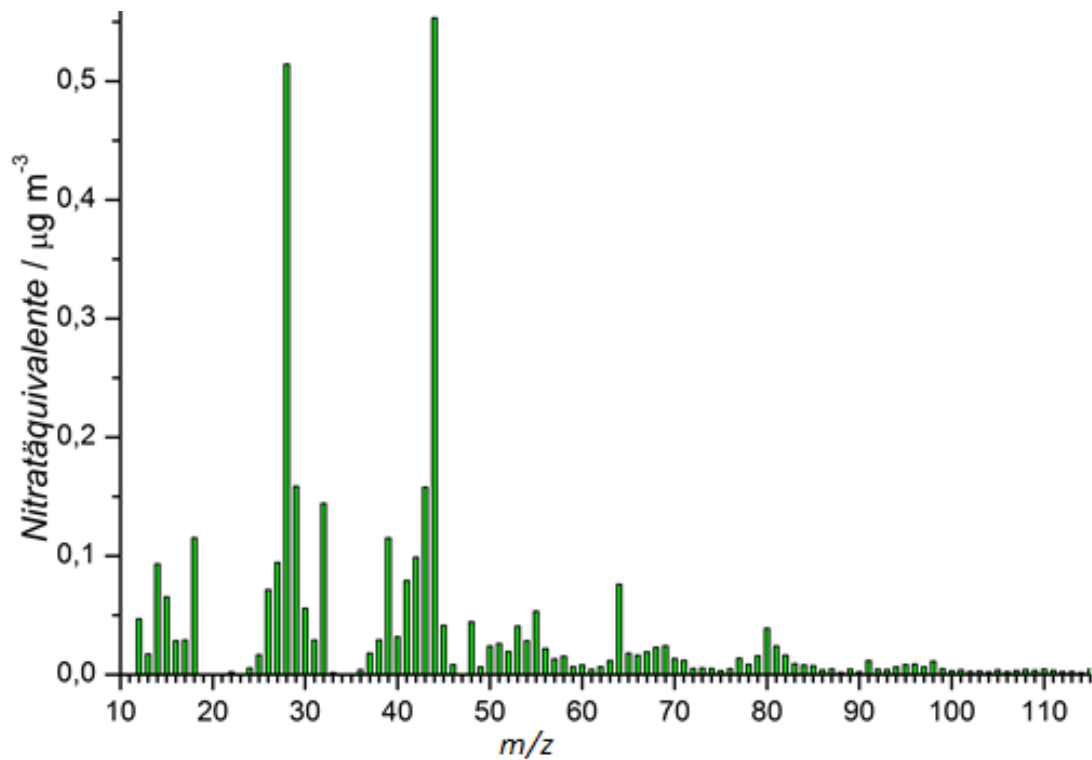


Abbildung 89: Gemittelttes Massenspektrum des zweiten Datensatzes (13. – 21. Juli).

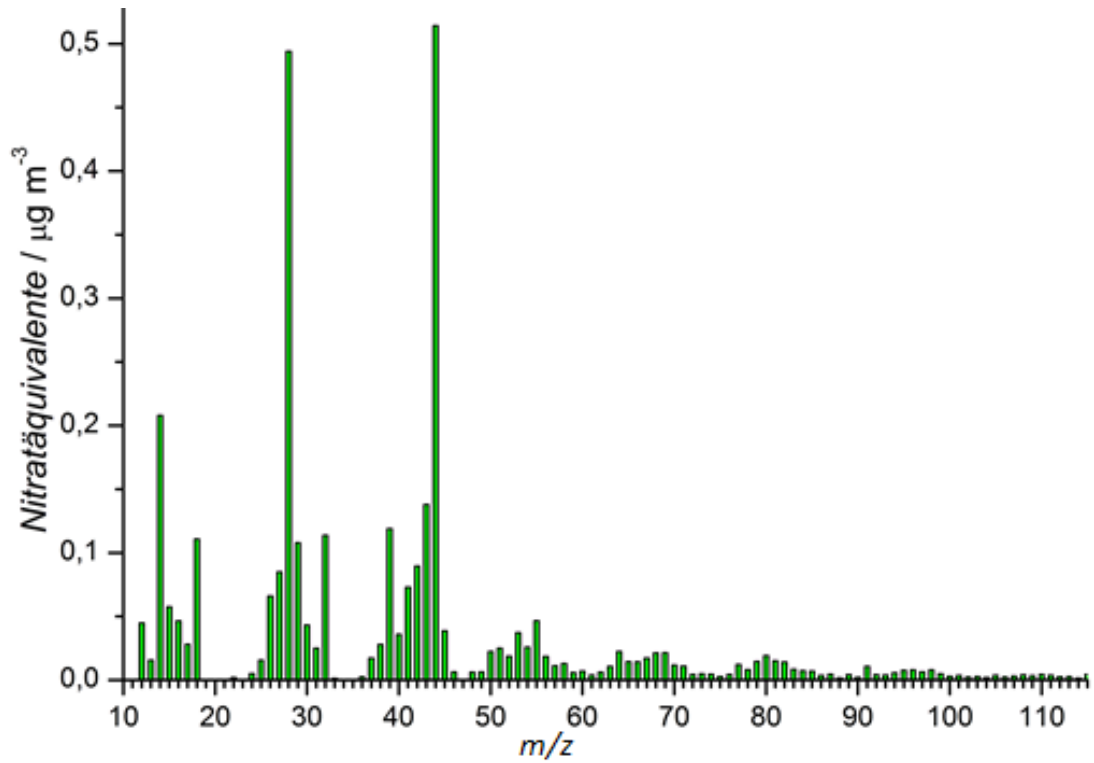


Abbildung 90: Gemittelttes Massenspektrum des dritten Datensatzes (21. – 28. Juli).

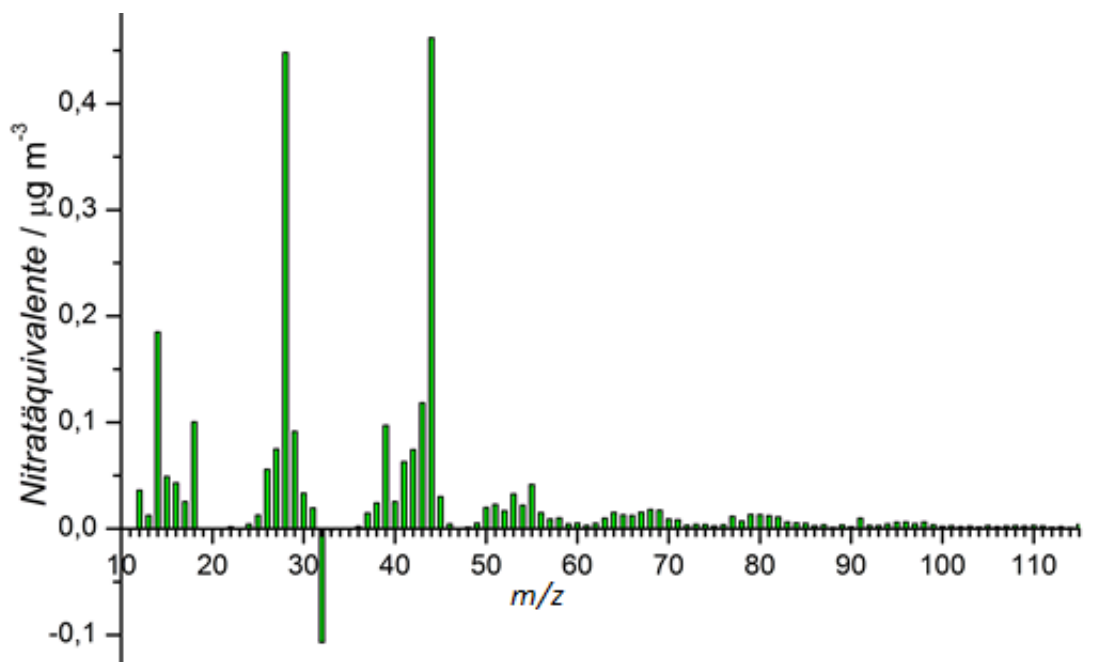


Abbildung 91: Gemittelttes Massenspektrum des vierten Datensatzes (28. Juli – 03. August).

### 5.3 Datenauswertung der GTRAP-AMS-Messungen

Für die Datenauswertung der GTRAP-AMS-Messungen sind typische Auswertungsprogramme (*PICA*, *SQUIRREL*) für HR-ToF-AMS-Daten ungeeignet, deshalb wird *MARTEN* verwendet. *MARTEN* wurde von Marco Ries in seiner Diplomarbeit (2009) für die Auswertung ähnlicher Daten programmiert und ist im Programm *IGOR Pro* implementiert. In *MARTEN* werden Gaußfunktionen durch den Levenberg-Marquardt-Algorithmus an ausgewählte *m/z*-Signale angenähert. Es gibt dabei die Möglichkeiten einfache Gaußfunktionen wie in Gleichung (21) an isolierte Signale und doppelte Gaußfunktionen wie in Gleichung (22) an doppelte Signale anzunähern. *A* ist die Signalfäche,  $\sigma$  ist die Standardabweichung,  $\mu$  ist die Position des Maximums, also die exakte Masse des jeweiligen Ions, und  $y_0$  ist die Höhe der Basislinie.

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{\pi} \cdot \sigma} \cdot \exp\left(-\frac{x - \mu}{\sigma}\right)^2 \quad (21)$$

$$y = y_0 + \frac{A_1}{\sqrt{\pi} \cdot \sigma_1} \cdot \exp\left(-\frac{x - \mu_1}{\sigma_1}\right)^2 + \frac{A_2}{\sqrt{\pi} \cdot \sigma_2} \cdot \exp\left(-\frac{x - \mu_2}{\sigma_2}\right)^2 \quad (22)$$

### 5.4 Kammerexperimente mit *Chenopodium vulvaria* L. und *Mercurialis annua* L.

In den Tabellen 22 bis 25 sind Informationen zu Probenahmen mit Gasdiffusionsabscheidern in den Experimenten aus Abschnitt 4.3.2.2, S. 129 und Abschnitt 4.3.3, S. 133 aufgelistet.

**Tabelle 22:** Messung der Emission von Stinkendem Gänsefuß (siehe Abbildung 84, S. 130).

Gasdiffusionsabscheider	Probenahmedauer / min	Temperatur / ° C	Ereignis
V.1	10	24,5	Untergrundsignal
V.2	10	24,5	Einbringen der Pflanze (35,0 g)
V.3	10	24,5	
V.4	10	24,5	
V.5	30	24,5	
V.6	30	24,5	
V.7	60	24,5	

**Tabelle 23:** Messung der Emission von Stinkendem Gänsefuß unter Ozoneinfluss (siehe Abbildung 85, S. 130).

Gasdiffusionsabscheider	Probenahmedauer / min	Temperatur / ° C	Ozon / ppm	Ereignis
VII.1	10	28,5	0,0	Untergrundsignal
VII.2	10	28,5	0,0	Einbringen der Pflanze (23,7 g)
VII.3	10	28,5	0,0	
VII.4	30	28,5	1,0	
VII.5	10	28,5	1,0	
VII.6	30	28,5	0,0	

**Tabelle 24:** Messung der Emission von Stinkendem Gänsefuß unter Lichteinfluss (siehe Abbildung 86, S. 132).

Gasdiffusions- abscheider	Probenahmedauer / min	Temperatur / ° C	Licht	Ereignis
VI.1	10	26,0	aus	Untergrundsignal
VI.2	10	26,0	aus	Einbringen der Pflanze (24,6 g)
VI.3	10	26,0	aus	
VI.4	30	26,0	aus	
VI.5	10	26,0	an	
VI.6	10	32,0	an	
VI.7	30	35,0	an	
VI.8	30	37,5	aus	
VI.9	60	28,0	aus	

**Tabelle 25:** Messung der Emission von Einjährigem Bingelkraut (siehe Abbildung 87, S. 133).

Gasdiffusions- abscheider	Probenahmedauer / min	Temperatur / ° C	Licht	Ereignis
III.1	30	26,0	aus	Untergrundsignal
III.2	30	26,0	aus	Einbringen der Pflanze (20,0 g)
III.3	30	26,0	aus	
III.4	30	31,5	an	
III.5	30	38,0	an	
III.6	30	38,5	aus	
III.7	30	27,5	aus	

## 5.5 Verwendete Chemikalien

Tabelle 26: Verwendete Chemikalien.

Name	Formel	Masse / g/mol	CAS	Hersteller	Reinheit
<b>Ammoniumchlorid</b>	NH <sub>4</sub> Cl	53,49	12125-02-9	Acros Organics	p.a.
<b>Ammoniumnitrat</b>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80,05	6484-52-2	Merck	>99 %
<b>Ammoniumsulfat</b>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	132,14	7783-20-2	Acros Organics	>99,5 %
<b>Diethylamin</b>	HN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	73,14	109-89-7	Roth	>99,5 %
<b>Dimethylamin (g)</b>	HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	45,08	124-40-3	Sigma-Aldrich	>99 %
<b>Dimethylamin (aq)</b>	HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	45,08	124-40-3	Acros Organics	40 Gew.-% in Wasser
<b>Dimethylamin- hydrochlorid</b>	HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·HCl	81,54	506-59-2	Sigma-Aldrich	>99 %
<b>Malonsäure</b>	CH <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub>	104,06	141-82-2	Sigma-Aldrich	>99 %
<b>Methanol</b>	CH <sub>3</sub> OH	32,04	67-56-1	Fisher	HPLC grade
<b>Methylamin- hydrochlorid</b>	H <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> ·HCl	67,52	593-51-1	Sigma-Aldrich	>99 %
<b>(Mono)Methylamin</b>	H <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub>	31,05	74-89-5	Alfa Aesar	40 Gew.-% in Wasser
<b>Phosphorsäure</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98,00	7664-38-2	Acros Organics	85 Gew.-% in Wasser
<b>Reinstwasser<sup>1</sup></b>	H <sub>2</sub> O	18,02	7732-86-9	--	18,2 MΩ
<b>Reinstwasser</b>	H <sub>2</sub> O	18,02	7732-86-9	VWR	p.a.
<b>Triethylamin</b>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	101,19	121-44-8	Roth	>99,5 %
<b>Trimethylamin</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	59,11	75-50-3	Acros Organics	50 Gew.-% in Wasser
<b>Trimethylamin- hydrochlorid</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·HCl	95,57	593-81-7	Sigma-Aldrich	>98 %

<sup>1</sup>Das verwendete Reinstwasser wurde mit einer Aufbereitungsanlage der Firma Millipore Inc. (Bedford, USA) selbst hergestellt.

## 5.6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Quellen und Senken atmosphärischer Aerosole.....	16
Abbildung 2: Größenverteilung atmosphärischer Partikel, sowie ihre Entstehungs- und Eliminierungsprozesse (Schnelle-Kreis <i>et al.</i> , 2007).....	20
Abbildung 3: Geschätzte Veränderungen des globalen Strahlungsantriebs (IPCC, 2014). .....	23
Abbildung 4: Übersicht zur Entstehung atmosphärischer Partikel (Hoffmann <i>et al.</i> , 2007). ..	24
Abbildung 5: Quellen, Alterung und Deposition von atmosphärischen Aerosolen (Pöschl, 2005).....	26
Abbildung 6: Einjähriges Bingelkraut ( <i>Mercurialis annua</i> L.). .....	31
Abbildung 7: Stinkender Gänsefuß ( <i>Chenopodium vulvaria</i> L.). .....	31
Abbildung 8: Atmosphärischer Amin-Kreislauf (Ge <i>et al.</i> , 2011a). .....	32
Abbildung 9: Stabilisierung von H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Clustern durch verschiedene Verbindungen (Kerminen <i>et al.</i> , 2010).....	34
Abbildung 10: Schematischer Aufbau der industriellen Aminwäsche (Puxty <i>et al.</i> , 2009).....	35
Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers.....	37
Abbildung 12: Schematischer Aufbau einer EI-Quelle (De Hoffmann und Stroobant, 2007)..	40
Abbildung 13: Ionisierungseffizienz aufgetragen gegen die Primärelektronenenergie (Schröder, 1991). .....	41
Abbildung 14: Schematischer Aufbau eines linearen Flugzeitmassenspektrometers mit einem Beispiel zur Trennung zweier Masse-zu-Ladung-Verhältnisse zu den Zeitpunkten $t_1$ , $t_2$ und $t_3$ ( $U$ = Beschleunigungsspannung, $L$ = Flugstrecke). .....	43
Abbildung 15: Aufbau und Funktionsweise eines Reflektrons (De Hoffmann und Stroobant, 2007).....	45
Abbildung 16: Aufbau eines diskontinuierlichen Sekundärelektronenvervielfachers (De Hoffmann und Stroobant, 2007). .....	46
Abbildung 17: Querschnitt einer MCP (links oben), Elektronenvervielfachung in einem der Kanäle (links unten) und verschiedene Anordnungen der Kanäle und mehrerer MCPs (rechts) (De Hoffmann und Stroobant, 2007).....	47
Abbildung 18: Aufbau des verwendeten HR-ToF-AMS (Schott, 2008).....	48
Abbildung 19: a) Strömungslinien in den aerodynamischen Linsen (Jayne <i>et al.</i> , 2000). b) Transmissionsrate in Abhängigkeit von der Partikelgröße (Liu <i>et al.</i> , 2007). .....	49

Abbildung 20: Aufbau der Ionenquelle im HR-ToF-AMS (Schott, 2008). .....	52
Abbildung 21: Pneumatischer Zerstäuber <i>Modell 3076</i> (TSI).....	54
Abbildung 22: Aufbau und Funktionsweise eines Gasdiffusionsabscheiders. 1 = feste Partikel, 2 = Gasmoleküle, 3 = Adsorptionsmittel, 4 = Gefäßwand und F = jeweilige Kraft mit den Indices g = Gas, p = Partikel, d = Diffusion und f = Strömung des Gasfluss (Kloskowski <i>et al.</i> , 2002). .....	55
Abbildung 23: Schematischer Aufbau einer Permeationsquelle.....	56
Abbildung 24: Zypern, Messstation ist rot markiert.....	57
Abbildung 25: Militärbasis <i>ΣΤΡΑΤΟΠΕΔΟ Γ. ΣΤΥΛΙΑΝΟΥ</i> mit der Lage der Messstation rot markiert (links, Bildquelle: Präsentation von John Crowley des MPI für Chemie während der CYPHEX-Kampagne) und prozentualer Anteil der lokalen Windrichtung (rechts). .....	58
Abbildung 26: Foto der Messstation. Die temporären Laboratorien befinden sich in vier weißen Containern, das HR-ToF-AMS ist im rechten oberen Container. 1 = Filterprobenahme, 2 = Wetterstation (für Temperatur, Luftdruck, Luftfeuchtigkeit, Windrichtung und –stärke), 3 = Gaseinlass, 4 = Aerosoleinlass.....	59
Abbildung 27: Aufbau der Echtzeit-Aerosolmessungen (RH = Feuchtigkeitsmesser, BC = <i>Black-Carbon-Detector</i> , AMS = <i>Aerosol Mass Spectrometer</i> , APS = <i>Aerodynamic Particle Sizer</i> , SMPS = <i>Scanning Mobility Particle Sizer</i> ). .....	60
Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf der Massenkonzentrationen der Aerosolhauptkomponenten .....	63
Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf der prozentualen Anteile der Aerosolhauptkomponenten.	63
Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf der molaren Konzentrationen anorganischer Aerosolhauptbestandteile (gestrichelte Linien markieren 0:00 Uhr, schwarze Linien markieren Maxima der Konzentrationen an Nitrat und Chlorid, die mit Minima der Konzentration an Sulfat zusammenfallen).....	64
Abbildung 31: Molare Ammoniumkonzentration aufgetragen gegen die molare Sulfatkonzentration. ....	65
Abbildung 32: Zeitlicher Verlauf des Ammonium-Verhältnisses vom 8. – 13. Juli.....	67
Abbildung 33: Zeitlicher Verlauf des Ammonium-Verhältnisses vom 14. - 21. Juli.....	67
Abbildung 34: Zeitlicher Verlauf des Ammonium-Verhältnisses vom 21. – 27. Juli.....	68
Abbildung 35: Zeitlicher Verlauf des Ammonium-Verhältnisses vom 28. Juli – 3. August.....	68

Abbildung 36: Molare Nitrat- und Chloridkonzentration in Abhängigkeit vom Ammonium-Verhältnis.....70

Abbildung 37: Zeitlicher Verlauf der molare Nitrat-, Chloridkonzentration und der Temperatur.....70

Abbildung 38: Konzentration organischer Verbindungen in Abhängigkeit der Sulfatkonzentration.....71

Abbildung 39: *Triangle Plot*  $f_{44}$  gegen  $f_{43}$  für den ersten Datensatz (08. – 12 Juli). .....73

Abbildung 40: *Triangle Plot*  $f_{44}$  gegen  $f_{43}$  für den zweiten Datensatz (13. – 21 Juli).....73

Abbildung 41: *Triangle Plot*  $f_{44}$  gegen  $f_{43}$  für den dritten Datensatz (21. – 28 Juli). .....74

Abbildung 42: *Triangle Plot*  $f_{44}$  gegen  $f_{43}$  für den ersten Datensatz (28. Juli – 03. August).....74

Abbildung 43: Partikelgrößenverteilung des ersten Datensatzes (08. -12. Juli).....76

Abbildung 44: Partikelgrößenverteilung des zweiten Datensatzes (13. -21. Juli).....76

Abbildung 45: Partikelgrößenverteilung des dritten Datensatzes (21. -28. Juli). .....77

Abbildung 46: Partikelgrößenverteilung des vierten Datensatzes (28. Juli -03. August).....77

Abbildung 47: Mittlere Partikelgrößenverteilung der gesamten CYPHEX-Kampagne (schwarze Kurve = Messwerte, rote Kurve = logarithmische Normalverteilung durch Regression, blaue Linie = Median).....78

Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf des mittleren vakuum-aerodynamischen Durchmessers (rot) und der Gesamtmassenkonzentration (blau). .....80

Abbildung 49: Korrelation zwischen Partikelvolumen und Massenkonzentration des gesamten Aerosols. ....80

Abbildung 50: Oxidation von 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd und ( $m/z$ )-Werte der Ionen im HR-ToF-AMS.....81

Abbildung 51: Vergleich AMS- und Filtermessung anhand der Konzentration an IC (1H-Imidazol-2-Carbaldehyd). .....82

Abbildung 52: Korrelation von 1H-Imidazol-2-Carbaldehyd mit dem Ammonium-Verhältnis. ....84

Abbildung 53: Experimenteller Aufbau des GTRAP-AMS.....90

Abbildung 54: Permeationsquellen (links: PTFE-Schlauch mit Stahlkugeln verschlossen, in der Mitte: Schraubdeckelgläschen mit PTFE-Septum, rechts: schematische Zeichnung des Glasröhrchens mit PTFE-Bauteilen der Firma *Swadgelok*).....92

Abbildung 55: Verwendeter Diffusionstrockner. ....93

Abbildung 56: Rauschen des Zerstäubers mit verschiedenen Lösungen im Reservoir. Der Mittelwert des Rauschens wurde jeweils auf 1 normiert. Blau = wässriger Phosphorsäurelösung (2,91 mmol/L,  $m/z$  98; RSD = 16,57 %), grün = Benzolsulfonsäure in Acetonitril (0,02 mmol/L,  $m/z$  158; RSD = 2,62 %), rot = methanolischer Phosphorsäurelösung (0,44 mmol/L,  $m/z$  98; RSD = 0,65 %). ..... 96

Abbildung 57: Massenspektrum von Phosphorsäure in Methanol. .... 97

Abbildung 58: Signalverlauf des Molekülions von TMA  $m/z$  59,07 bei einem Experiment zum Ansprechverhalten. .... 98

Abbildung 59: Größenverteilung der Phosphorsäurepartikel anhand des Molekülions  $m/z$  98 (blau = ohne Amin, grün = 212 ppt TEA + 2,05 ppb DEA + 2,09 ppb DMA, rot = 534 ppt TEA + 5,17 ppb DEA + 5,28 ppb DMA). .... 100

Abbildung 60: Intensitätsverteilung von TEA ( $m/z$  100) in Abhängigkeit von der Partikelgröße. (blau = ohne Amin, grün = 212 ppt TEA + 2,05 ppb DEA + 2,09 ppb DMA, rot = 534 ppt TEA + 5,17 ppb DEA + 5,28 ppb DMA). .... 100

Abbildung 61: Verhältnis der Signalintensitäten von TEA und Phosphorsäure in Abhängigkeit vom vakuum-aerodynamischen Durchmesser. .... 102

Abbildung 62: Relative Partikelzahl (blau), Gesamtoberfläche (rot) und Gesamtvolumen (grün). Der Maximalwert wurde jeweils auf 1 normiert. .... 102

Abbildung 63: Molekülion und stabilisiertes Ion nach Abstraktion eines Wasserstoffatoms (R = aliphatischer Rest, oder Wasserstoffatom) ..... 103

Abbildung 64: Massenspektrum von Phosphorsäurepartikeln mit TMA. .... 103

Abbildung 65: Kalibrierung mit Monomethylamin. .... 105

Abbildung 66: Kalibrierung mit Dimethylamin. .... 105

Abbildung 67: Kalibrierung mit Trimethylamin. .... 106

Abbildung 68: Kalibrierung mit Diethylamin. .... 106

Abbildung 69: Kalibrierung mit Triethylamin. .... 107

Abbildung 70: Zusammenhang zwischen Zeitauflösung und Nachweisgrenze. .... 109

Abbildung 71: Schematischer Aufbau für Testmessungen mit Gasdiffusionsabscheidern. ... 112

Abbildung 72: Beispielchromatogramm (Säulenofentemperatur 30 °C, Eluent 3 mM MSA).  
..... 114

Abbildung 73: Kalibrierungsgerade zur Bestimmung der Ammoniumkonzentration. .... 116

Abbildung 74: Kalibrierungsgerade zur Bestimmung der MMA-Konzentration. .... 116

Abbildung 75: Kalibrierungsgerade zur Bestimmung der DMA-Konzentration.....117

Abbildung 76: Kalibrierungsgerade zur Bestimmung der TMA-Konzentration. ....117

Abbildung 77: Zeitliche Linearität der Aminaufnahme. ....120

Abbildung 78: DMA-Aufnahmeprofil (*m/z* 45,06) einer 30 min langen Probenahme eines mit Malonsäure beschichteten Gasdiffusionsabscheiders.....121

Abbildung 79: Schematischer Aufbau der parallelen Offline-Probenahme mit einem Gasdiffusionsabscheider und Online-Messung mit dem GTRAP-AMS.....125

Abbildung 80: Kammerexperiment mit Einjährigem Bingelkraut. ....126

Abbildung 81: TMA-Emission von Stinkendem Gänsefuß unter Ozon-Einfluss.....127

Abbildung 82: TMA-Emission von Stinkendem Gänsefuß unter Lichteinfluss.....127

Abbildung 83: Chromatogramm der Emission von Stinkendem Gänsefuß.....129

Abbildung 84: TMA-Emission von Stinkendem Gänsefuß.....130

Abbildung 85: TMA-Emission von Stinkendem Gänsefuß unter Ozon-Einfluss.....130

Abbildung 86: TMA-Emission von Stinkendem Gänsefuß unter Lichteinfluss.....132

Abbildung 87: MMA-Emission von Einjährigem Bingelkraut unter Lichteinfluss.....133

Abbildung 88: Gemitteltes Massenspektrum des ersten Datensatzes (08. – 12. Juli).....146

Abbildung 89: Gemitteltes Massenspektrum des zweiten Datensatzes (13. – 21. Juli). .....146

Abbildung 90: Gemitteltes Massenspektrum des dritten Datensatzes (21. – 28. Juli).....147

Abbildung 91: Gemitteltes Massenspektrum des vierten Datensatzes (28. Juli – 03. August).  
.....147

## 5.7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Globale Emission von Vorläufersubstanzen für sekundäre Aerosole (Schnelle-Kreis <i>et al.</i> , 2007). .....	17
Tabelle 2: Geschätzter Eintrag von primären und sekundären anthropogenen und biogenen Aerosolen in die Atmosphäre (Seinfeld und Pandis, 1998). .....	18
Tabelle 3: Größenklassen von Partikeln.....	19
Tabelle 4: Geschätzte jährliche Emissionen an Ammoniak und Methylaminen (Ge <i>et al.</i> , 2011a; Schade und Crutzen, 1995). .....	29
Tabelle 5: Gasphasenkonzentration von Methylaminen in Umgebungsluft (Ge <i>et al.</i> , 2011a). .....	30
Tabelle 6: Bekannte Quellen von Methyl- und Ethylaminen (Ge <i>et al.</i> , 2011a). .....	30
Tabelle 7: Einteilung der Datensätze, Datum und Uhrzeit sind in der koordinierten Weltzeit <i>UTC</i> angegeben. ....	61
Tabelle 8: Konzentrationen und relative Anteile der Hauptkomponenten gemittelt über die gesamte Kampagne.....	61
Tabelle 9: Molare Konzentrationen der anorganischen Aerosolhauptbestandteile. ....	64
Tabelle 10: Für Kalibrierungen ausgewählte Masse-zu-Ladung-Verhältnisse $m/z$ , die dazugehörigen Nachweisgrenzen <i>NWG</i> , Steigungen $m$ und die Standardabweichungen des Untergrundrauschens $\sigma(\text{Untergrund})$ .....	104
Tabelle 11: Betrachtete Signale von TEA, DEA, TMA, DMA und MMA mit ihren relativen Intensitäten, jeweils normiert auf das Basissignal. ....	108
Tabelle 12: Molare Masse, Siedepunkt, $pK_s$ und Retentionszeit bei einem Druck von 2050 psi (14 134 kPa). .....	115
Tabelle 13: Nachweisgrenzen der ionenchromatographischen Analyse.....	118
Tabelle 14: Reproduzierbarkeit, Wiederfindung und Effizienz der Gasdiffusionsabscheider. .....	119
Tabelle 15: Chronologischer Verlauf der Kalibrierungen und Datenaufnahme. ....	141
Tabelle 16: Kalibrierungsgeraden der Flussratenkalibrierungen während der CYPHEX-Kampagne. ....	142
Tabelle 17: Partikelgrößenkalibrierungen. ....	143

Tabelle 18: Blindwert  $y_{b,Filter}$ , Standardabweichung  $\sigma_{b,Filter}$  und Nachweisgrenze *NWG* der Aerosolhauptkomponenten während der CYPHEX-Kampagne im V-Modus des HR-ToF-AMS.  
..... 143

Tabelle 19: Blindwert  $y_{b,Filter}$ , Standardabweichung  $\sigma_{b,Filter}$  und Nachweisgrenze *NWG* der Aerosolhauptkomponenten während der CYPHEX-Kampagne im W-Modus des HR-ToF-AMS.  
..... 144

Tabelle 20: *Single Ion Areas SI* und Ionisierungseffizienzen *IE* im V- und W-Modus mit Ammoniumnitrat *AN* und Ammoniumsulfat *AS*. ..... 145

Tabelle 21: Relative Ionisierungseffizienzen *RIE*. ..... 145

Tabelle 22: Messung der Emission von Stinkendem Gänsefuß (siehe Abbildung 84, S. 130).  
..... 148

Tabelle 23: Messung der Emission von Stinkendem Gänsefuß unter Ozoneinfluss (siehe Abbildung 85, S. 130). ..... 148

Tabelle 24: Messung der Emission von Stinkendem Gänsefuß unter Lichteinfluss (siehe Abbildung 86, S. 132). ..... 149

Tabelle 25: Messung der Emission von Einjährigem Bingelkraut (siehe Abbildung 87, S. 133).  
..... 149

Tabelle 26: Verwendete Chemikalien. .... 150

## 5.8 Abkürzungsverzeichnis

<b>AMS</b>	<i>Aerosol mass spectrometer</i> , Aerosolmassenspektrometer
<b>AN</b>	Ammoniumnitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )
<b>APCI</b>	<i>Atmospheric pressure chemical ionization</i> , chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck
<b>APS</b>	<i>Aerosol Particle Sizer</i>
<b>AS</b>	Ammoniumsulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )
<b>BC</b>	<i>Black carbon</i> , Ruß
<b>BVOC</b>	<i>Biogenic volatile organic compound</i> , biogene flüchtige organische Verbindung
<b>CCN</b>	<i>Cloud condensation nuclei</i> , Wolkenkondensationskeime
<b>CE</b>	<i>Collection Efficiency</i>
<b>CERN</b>	<i>Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire</i> , Europäische Organisation für Kernforschung
<b>CI</b>	<i>Chemical ionization</i> , chemische Ionisierung
<b>CIMS</b>	<i>Chemical ionization mass spectrometry</i> , Massenspektrometrie mit chemischer Ionisierung
<b>CLOUD</b>	<i>Cosmics leaving outdoor droplets</i>
<b>CYPHEX</b>	<i>Cyprus Photochemistry Experiment</i>
<b>DEA</b>	Diethylamin ( $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ )
<b>DMA</b>	Dimethylamin ( $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ )
<b>DMA<sup>+</sup></b>	Dimethylammoniumkation ( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$ )
<b>DMS</b>	Dimethylsulfid ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ )
<b>EI</b>	<i>Electron ionization</i> , Elektronenstoßionisierung
<b>ESI</b>	<i>Electrospray ionization</i> , Elektrospray-Ionisierung
<b>FID</b>	Flammenionisationsdetektor
<b>GC</b>	Gaschromatographie
<b>GTRAP-AMS</b>	<i>Gaseous compound trapping in artificially-generated particles – aerosol mass spectrometry</i>
<b>HEPA</b>	<i>High Efficiency Particulate Filter</i> , Schwebstofffilter
<b>HPLC</b>	<i>High performance liquid chromatography</i> , Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
<b>HRMS</b>	<i>High-resolution mass spectrometry</i> , hochauflösende Massenspektrometrie
<b>HR-ToF-AMS</b>	<i>High-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer</i> , hochauflösendes Flugzeit-Aerosolmassenspektrometer
<b>IC</b>	Ionenchromatographie
<b>IE</b>	Ionisierungseffizienz
<b>IE</b>	Ionisierungsenergie
<b>IN</b>	<i>Ice nuclei</i> , Eiskeime
<b>IT</b>	<i>Ion trap</i> , Ionenfalle
<b>LV-OOA</b>	<i>Low-volatile oxidized organic aerosol</i> , schwerflüchtiges oxidiertes organisches Aerosol
<b>MCP</b>	<i>Micro-channel plate</i> , Mikrokanalplatte
<b>MEA</b>	(Mono)Ethylamin ( $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_5$ )
<b>MMA</b>	(Mono)Methylamin ( $\text{H}_2\text{NCH}_3$ )
<b>MCP</b>	<i>Micro-channel plate</i> , Mikrokanalplatte
<b>MS</b>	Massenspektrometrie

<b>MSA</b>	Methansulfonsäure (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H)
<b>m/z</b>	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
<b>NO<sub>x</sub></b>	Stickoxide
<b>nss</b>	<i>Non-sea-salt</i> , nicht aus Meersalz stammend
<b>NWG</b>	Nachweisgrenze
<b>OA</b>	Organisches Aerosol
<b>OOA</b>	Oxidiertes organisches Aerosol
<b>PM<sub>x</sub></b>	<i>Particulate matter</i> < x μm, Feinstaub < x μm
<b>POA</b>	Primäres organisches Aerosol
<b>ppb</b>	<i>parts per billion</i> , Teile pro Milliarde (10 <sup>-9</sup> )
<b>ppm</b>	<i>parts per million</i> , Teile pro Millionen (10 <sup>-6</sup> )
<b>ppt</b>	<i>parts per trillion</i> , Teile pro Billionen (10 <sup>-12</sup> )
<b>PSL</b>	Polystyrol
<b>PTFE</b>	Polytetrafluorethylen
<b>PToF</b>	<i>Particle-Time-of-Flight</i> , Partikelflugzeit
<b>PTR-ToF-</b>	<i>Proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry</i> ,
<b>MS</b>	Protonentransferreaktion-Flugzeitmassenspektrometrie
<b>RF</b>	<i>Radiative forcing</i> , Strahlungsantrieb
<b>RH</b>	<i>Relative humidity</i> , relative Luftfeuchtigkeit
<b>RIE</b>	Relative Ionisierungseffizienz
<b>rNWG</b>	Relative Nachweisgrenze
<b>RSD</b>	<i>Relative standard deviation</i> , relative Standardabweichung
<b>SEV</b>	Sekundärelektronenvervielfacher
<b>SMPS</b>	<i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>
<b>SOA</b>	Sekundäres organisches Aerosol
<b>SVOC</b>	<i>Semi-volatile organic compound</i> , mittelflüchtige organische Verbindung
<b>SV-OOA</b>	<i>Semi-volatile oxidized organic aerosol</i> , mittelflüchtiges oxidiertes organisches Aerosol
<b>TEA</b>	Triethylamin (N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>TMA</b>	Trimethylamin (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>ToF</b>	<i>Time-of-Flight</i> , Flugzeit
<b>ToF-AMS</b>	<i>Time-of-Flight Aerosol Mass spectrometer</i> , Flugzeit-Aerosolmassenspektrometer
<b>TP</b>	Turbopumpe
<b>TSC</b>	Thermodynamisch stabiles Cluster
<b>UHPLC</b>	<i>Ultra high performance liquid chromatography</i> , Ultrahochleistungsflüssigkeitschromatographie
<b>UTC</b>	<i>Temps universel coordonné</i> , koordinierte Weltzeit
<b>VOC</b>	<i>Volatile organic compound</i> , flüchtige organische Verbindung

## 5.9 Literaturquellen

Allan, J.D., Jimenez, J.L., Williams, P.I., Alfarra, M.R., Bower, K.N., Jayne, J.T., Coe, H., Worsnop, D.R., **2003**. Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer 1. Techniques of data interpretation and error analysis. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D3), 4090.

Almeida, J., Schobesberger, S., Kurten, A., Ortega, I.K., Kupiainen-Maatta, O., Praplan, A.P., Adamov, A., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Dommen, J., Donahue, N.M., Downard, A., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Guida, R., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi, M., Henschel, H., Jokinen, T., Junninen, H., Kajos, M., Kangasluoma, J., Keskinen, H., Kupc, A., Kurten, T., Kvashin, A.N., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Leiminger, M., Leppa, J., Loukonen, V., Makhmutov, V., Mathot, S., McGrath, M.J., Nieminen, T., Olenius, T., Onnela, A., Petaja, T., Riccobono, F., Riipinen, I., Rissanen, M., Rondo, L., Ruuskanen, T., Santos, F.D., Sarnela, N., Schallhart, S., Schnitzhofer, R., Seinfeld, J.H., Simon, M., Sipila, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tome, A., Trostl, J., Tsagkogeorgas, G., Vaattovaara, P., Viisanen, Y., Virtanen, A., Vrtala, A., Wagner, P.E., Weingartner, E., Wex, H., Williamson, C., Wimmer, D., Ye, P., Yli-Juuti, T., Carslaw, K.S., Kulmala, M., Curtius, J., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., Vehkamäki, H., Kirkby, J., **2013**. Molecular understanding of sulphuric acid-amine particle nucleation in the atmosphere. *Nature*, 502(7471), 359-363.

Andreae, M.O., **2013**. The Aerosol Nucleation Puzzle. *Science*, 339(6122), 911-912.

Angelino, S., Suess, D.T., Prather, K.A., **2001**. Formation of aerosol particles from reactions of secondary and tertiary alkylamines: Characterization by aerosol time-of-flight mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 35(15), 3130-3138.

Becker, H.G.O., Beckert, R., **2004**. *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*. Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-31148-3.

Berndt, T., Sipilä, M., Stratmann, F., Petäjä, T., Vanhanen, J., Mikkilä, J., Patokoski, J., Taipale, R., Mauldin III, R.L., Kulmala, M., **2014**. Enhancement of atmospheric H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O nucleation: organic oxidation products versus amines. *Atmos. Chem. Phys.*, 14(2), 751-764.

Bernhammer, A.-K., **2013**. *Methodenentwicklung zur Quantifizierung gasförmiger atmosphärischer Methylamine mittels Probenahme per Diffusionsdenuder und ionenchromatographischer Analyse*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.

- Bruno, T.J., **1995**. Permeation tube approach to long-term use of automatic sampler retention index standards. *Journal of Chromatography A*, 704(1), 157-162.
- Calderón, S.M., Poor, N.D., Campbell, S.W., **2007**. Estimation of the particle and gas scavenging contributions to wet deposition of organic nitrogen. *Atmospheric Environment*, 41(20), 4281-4290.
- Cammann, K., **2001**. *Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*. Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, ISBN: 3-8274-0057-0, 978-3-8274-0057-4.
- Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Jimenez, J.L., Allan, J.D., Alfarra, M.R., Zhang, Q., Onasch, T.B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L.R., Trimborn, A.M., Northway, M.J., DeCarlo, P.F., Kolb, C.E., Davidovits, P., Worsnop, D.R., **2007**. Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrometry Reviews*, 26(2), 185-222.
- Cornell, S.E., Jickells, T.D., Cape, J.N., Rowland, A.P., Duce, R.A., **2003**. Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data. *Atmospheric Environment*, 37(16), 2173-2191.
- Cromwell, B.T., **1949**. The Micro-Estimation and Origin of Methylamine in *Mercurialis Perennis* L. *Biochemical Journal*, 45(1), 84-86.
- Cromwell, B.T., **1950**. The Micro-Estimation and Origin of Trimethylamine in *Chenopodium Vulvaria* L. *Biochemical Journal*, 46(5), 578-581.
- Dass, C., **2007**. *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry*. Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 978-0-471-68229-5.
- De Hoffmann, E., Stroobant, V., **2007**. *Mass Spectrometry - Principles and Applications*. Wiley & Sons, West Sussex, ISBN: 0470033118.
- DeCarlo, P.F., Kimmel, J.R., Trimborn, A., Northway, M.J., Jayne, J.T., Aiken, A.C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K.S., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., **2006**. Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 78(24), 8281-8289.
- Drewnick, F., Hings, S.S., Alfarra, M.R., Prevot, A.S.H., Borrmann, S., **2009**. Aerosol quantification with the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer: detection limits and ionizer background effects. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2(1), 33-46.

- Drewnick, F., Hings, S.S., DeCarlo, P., Jayne, J.T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J.L., Demerjian, K.L., Borrmann, S., Worsnop, D.R., **2005**. A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) - Instrument description and first field deployment. *Aerosol Science and Technology*, 39(7), 637-658.
- Ehn, M., Thornton, J.A., Kleist, E., Sipila, M., Junninen, H., Pullinen, I., Springer, M., Rubach, F., Tillmann, R., Lee, B., Lopez-Hilfiker, F., Andres, S., Acir, I.-H., Rissanen, M., Jokinen, T., Schobesberger, S., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Nieminen, T., Kurten, T., Nielsen, L.B., Jorgensen, S., Kjaergaard, H.G., Canagaratna, M., Maso, M.D., Berndt, T., Petaja, T., Wahner, A., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Wildt, J., Mentel, T.F., **2014**. A large source of low-volatility secondary organic aerosol. *Nature*, 506(7489), 476-479.
- Feichter, J., Schurath, U., Zellner, R., **2007**. Air chemistry and climate. *Chemie in Unserer Zeit*, 41(3), 138-150.
- Freutel, F., **2012**. *Einzelpartikel- und Ensemblemessungen mit dem Aerosolmassenspektrometer (AMS): Untersuchungen zu Quellen und chemischer Zusammensetzung von Aerosolpartikeln im Submikrometerbereich*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.
- Fuselli, S., Benedetti, G., Mastrandeli, R., **1982**. Determination of Methylamines in air using activated-charcoal traps and Gas-Chromatographic Analysis with an Alkaliflame Detektor (AFD). *Atmospheric Environment*, 16(12), 2943-2946.
- Ganor, E., Foner, H.A., Bingemer, H.G., Udusti, R., Setter, I., **2000**. Biogenic sulphate generation in the Mediterranean Sea and its contribution to the sulphate anomaly in the aerosol over Israel and the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 34(20), 3453-3462.
- Garbariene, I., Kvietkus, K., Šakalys, J., Ovadnevaitė, J., Čeburnis, D., **2012**. Biogenic and anthropogenic organic matter in aerosol over continental Europe: source characterization in the east Baltic region. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 69(2), 159-174.
- Ge, X., Shaw, S.L., Zhang, Q., **2014**. Toward Understanding Amines and Their Degradation Products from Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture Processes with Aerosol Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 48(9), 5066-5075.
- Ge, X.L., Wexler, A.S., Clegg, S.L., **2011a**. Atmospheric amines - Part I. A review. *Atmospheric Environment*, 45(3), 524-546.

- Ge, X.L., Wexler, A.S., Clegg, S.L., **2011b**. Atmospheric amines - Part II. Thermodynamic properties and gas/particle partitioning. *Atmospheric Environment*, 45(3), 561-577.
- Gibb, S.W., Mantoura, R.F.C., Liss, P.S., **1999**. Ocean-atmosphere exchange and atmospheric speciation of ammonia and methylamines in the region of the NW Arabian Sea. *Global Biogeochemical Cycles*, 13(1), 161-177.
- Graedel, T.E., Crutzen, P.J., **1994**. *Chemie der Atmosphäre : die Bedeutung für Klima und Umwelt*. Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, ISBN: 3-86025-204-6.
- Grönberg, L., Lovkvist, P., Jonsson, J.A., **1992a**. Determination of aliphatic amines in air by membrane enrichment directly coupled to a Gas-Chromatograph. *Chromatographia*, 33(1-2), 77-82.
- Grönberg, L., Lovkvist, P., Jonsson, J.A., **1992b**. Measurement of aliphatic amines in ambient air and rainwater. *Chemosphere*, 24(10), 1533-1540.
- Gross, J.H., **2004**. *Mass spectrometry*. Springer, Berlin, ISBN: 3-540-40739-1.
- Hellén, H., Kieloaho, A.-J., Hakola, H., **2014**. Gas-phase alkyl amines in urban air; comparison with a boreal forest site and importance for local atmospheric chemistry. *Atmospheric Environment*, 94, 192-197.
- Hildebrandt, L., Engelhart, G.J., Mohr, C., Kostenidou, E., Lanz, V.A., Bougiatioti, A., DeCarlo, P.F., Prevot, A.S.H., Baltensperger, U., Mihalopoulos, N., Donahue, N.M., Pandis, S.N., **2010**. Aged organic aerosol in the Eastern Mediterranean: the Finokalia Aerosol Measurement Experiment-2008. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(9), 4167-4186.
- Hinds, W.C., **1999**. *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. Wiley, New York, NY, ISBN: 0-471-19410-7.
- Hoffmann, T., Zetzsch, C., Rossi, M.J., **2007**. Chemie von Aerosolen. *Chemie in Unserer Zeit*, 41, 232-246.
- IPCC, **2014**. *Intergovernmental Panel on Climate Change: Climate Change 2012: The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Vaughan, D.G., Comiso, J.C., Allison, I., Carrasco, J., Kaser, G., Kwok, R., Mote, P., Murray, T., Paul, F., Ren, J., Rignot, E., Solomina, O., Steffen, K., Zhang, T., Cambridge University Press, Cambridge.

- Jayne, J.T., Leard, D.C., Zhang, X.F., Davidovits, P., Smith, K.A., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., **2000**. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Science and Technology*, 33(1-2), 49-70.
- Jen, C.N., McMurry, P.H., Hanson, D.R., **2014**. Stabilization of sulfuric acid dimers by ammonia, methylamine, dimethylamine, and trimethylamine. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(12), 2014JD021592.
- Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Donahue, N.M., Prevot, A.S.H., Zhang, Q., Kroll, J.H., DeCarlo, P.F., Allan, J.D., Coe, H., Ng, N.L., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Grieshop, A.P., Robinson, A.L., Duplissy, J., Smith, J.D., Wilson, K.R., Lanz, V.A., Hueglin, C., Sun, Y.L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J.M., Collins, D.R., Cubison, M.J., E., Dunlea, J., Huffman, J.A., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Williams, P.I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Dzepina, K., Kimmel, J.R., Sueper, D., Jayne, J.T., Herndon, S.C., Trimborn, A.M., Williams, L.R., Wood, E.C., Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., **2009**. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*, 326(5959), 1525-1529.
- Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Shi, Q., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., Yourshaw, I., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., Zhang, X.F., Smith, K.A., Morris, J.W., Davidovits, P., **2003**. Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108(D7).
- Jimenez Research Group Wiki. *Field Data Analysis Guide*. [http://cires.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/Field\\_Data\\_Analysis\\_Guide](http://cires.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/Field_Data_Analysis_Guide) (Stand: 10. Oktober 2014)
- Jimenez Research Group Wiki. *High Resolution ToF-AMS Analysis Guide*. [http://cires.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/High\\_Resolution\\_ToF-AMS\\_Analysis\\_Guide](http://cires.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/High_Resolution_ToF-AMS_Analysis_Guide) (Stand: 17. Oktober 2014)
- Kallinger, G., Niessner, R., **1999**. Laboratory investigation of annular denuders as sampling system for the determination of aliphatic primary and secondary amines in stack gas. *Mikrochimica Acta*, 130(4), 309-316.
- Kampf, C.J., Jakob, R., Hoffmann, T., **2012**. Identification and characterization of aging products in the glyoxal/ammonium sulfate system &ndash; implications for light-absorbing material in atmospheric aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, 12(14), 6323-6333.

- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., **2005**. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053.
- Katsanos, N.A., Roubanikalantzopoulou, F., **1995**. Denuder tubes used with gas-chromatographic instrumentation to measure rate coefficients and equilibrium-constants. *Journal of Chromatography A*, 710(1), 191-228.
- Kerminen, V.M., Petäjä, T., Manninen, H.E., Paasonen, P., Nieminen, T., Sipilä, M., Junninen, H., Ehn, M., Gagné, S., Laakso, L., Riipinen, I., Vehkamäki, H., Kurten, T., Ortega, I.K., Dal Maso, M., Brus, D., Hyvärinen, A., Lihavainen, H., Leppä, J., Lehtinen, K.E.J., Mirme, A., Mirme, S., Hörrak, U., Berndt, T., Stratmann, F., Birmili, W., Wiedensohler, A., Metzger, A., Dommen, J., Baltensperger, U., Kiendler-Scharr, A., Mentel, T.F., Wildt, J., Winkler, P.M., Wagner, P.E., Petzold, A., Minikin, A., Plass-Dülmer, C., Pöschl, U., Laaksonen, A., Kulmala, M., **2010**. Atmospheric nucleation: highlights of the EUCAARI project and future directions. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(22), 10829-10848.
- Kieloahoa, A.-J., Hellén, H., Hakola, H., Manninen, H.E., Nieminen, T., Kulmala, M., Pihlatie, M., **2013**. Gas-phase alkylamines in a boreal Scots pine forest air. *Atmospheric Environment*, 80, 369-377.
- Kimmel, J. *Aerodyne ToF-AMS DAQ Users Manual*. [http://cires.colorado.edu/jimenez-group/ToFAMSResources/ToFSoftware/Downloads/Supplemental/ToF-AMS\\_DAQ\\_UM\\_v40.pdf](http://cires.colorado.edu/jimenez-group/ToFAMSResources/ToFSoftware/Downloads/Supplemental/ToF-AMS_DAQ_UM_v40.pdf) (Stand: 2011)
- Kleanthous, S., Vrekoussis, M., Mihalopoulos, N., Kalabokas, P., Lelieveld, J., **2014**. On the temporal and spatial variation of ozone in Cyprus. *Science of the Total Environment*, 476, 677-687.
- Kloskowski, A., Pilarczyk, M., Namiesnik, J., **2002**. Denudation - A convenient method of isolation and enrichment of analytes. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 32(4), 301-335.
- Kulmala, M., **2003**. How particles nucleate and grow. *Science*, 302(5647), 1000-1001.
- Kulmala, M., Hameri, K., Aalto, P.P., Makela, J.M., Pirjola, L., Nilsson, E.D., Buzorius, G., Rannik, U., Dal Maso, M., Seidl, W., Hoffman, T., Janson, R., Hansson, H.C., Viisanen, Y., Laaksonen, A., O'Dowd, C.D., **2001**. Overview of the international project on biogenic

aerosol formation in the boreal forest (BIOFOR). *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 53(4), 324-343.

Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H.E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P.P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin, R.L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnston, M.V., Smith, J.N., Ehn, M., Mentel, T.F., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M., Worsnop, D.R., **2013**. Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation. *Science*, 339(6122), 943-946.

Kulmala, M., Petäjä, T., **2011**. Soil Nitrites Influence Atmospheric Chemistry. *Science*, 333(6049), 1586-1587.

Kundel, M., Huang, R.J., Thorenz, U.R., Bosle, J., Mann, M.J.D., Ries, M., Hoffmann, T., **2012**. Application of Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry for the Online Measurement of Gaseous Molecular Iodine. *Analytical Chemistry*, 84(3), 1439-1445.

Kürten, A., Curtius, J., Helleis, F., Lovejoy, E.R., Borrmann, S., **2007**. Development and characterization of an ion trap mass spectrometer for the on-line chemical analysis of atmospheric aerosol particles. *International Journal of Mass Spectrometry*, 265(1), 30-39.

Kürten, A., Jokinen, T., Simon, M., Sipilä, M., Sarnela, N., Junninen, H., Adamov, A., Almeida, J., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Dommen, J., Donahue, N.M., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi, M., Hutterli, M., Kangasluoma, J., Kirkby, J., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Leiminger, M., Makhmutov, V., Mathot, S., Onnela, A., Petäjä, T., Praplan, A.P., Riccobono, F., Rissanen, M.P., Rondo, L., Schobesberger, S., Seinfeld, J.H., Steiner, G., Tomé, A., Tröstl, J., Winkler, P.M., Williamson, C., Wimmer, D., Ye, P., Baltensperger, U., Carslaw, K.S., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Curtius, J., **2014**. Neutral molecular cluster formation of sulfuric acid–dimethylamine observed in real time under atmospheric conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(42), 15019-15024.

Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P.J., Dentener, F.J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P.J., Heland, J., Holzinger, R., Korrmann, R., Lawrence, M.G., Levin, Z., Markowicz, K.M., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., de Reus, M., Roelofs, G.J., Scheeren, H.A., Sciare, J., Schlager, H., Schultz, M., Siegmund, P., Steil, B., Stephanou, E.G., Stier, P., Traub, M., Warneke, C., Williams, J., Ziereis, H., **2002**. Global air pollution crossroads over the Mediterranean. *Science*, 298(5594), 794-799.

- Lepaumier, H., Picq, D., Carrette, P.-L., **2009**. New Amines for CO<sub>2</sub> Capture. I. Mechanisms of Amine Degradation in the Presence of CO<sub>2</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(20), 9061-9067.
- Liu, P.S.K., Deng, R., Smith, K.A., Williams, L.R., Jayne, J.T., Canagaratna, M.R., Moore, K., Onasch, T.B., Worsnop, D.R., Deshler, T., **2007**. Transmission efficiency of an aerodynamic focusing lens system: Comparison of model calculations and laboratory measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Aerosol Science and Technology*, 41(8), 721-733.
- Lohmann, U., Feichter, J., **2005**. Global indirect aerosol effects: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 715-737.
- Loukonen, V., Kurten, T., Ortega, I.K., Vehkamäki, H., Padua, A.A.H., Sellegri, K., Kulmala, M., **2010**. Enhancing effect of dimethylamine in sulfuric acid nucleation in the presence of water - a computational study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(10), 4961.
- Mäkelä, J.M., Yli-Koivisto, S., Hiltunen, V., Seidl, W., Swietlicki, E., Teinila, K., Sillanpää, M., Koponen, I.K., Paatero, J., Rosman, K., Hameri, K., **2001**. Chemical composition of aerosol during particle formation events in boreal forest. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 53(4), 380-393.
- Mann, M.J.D., **2011**. *Methodenentwicklung zur Quantifizierung gasförmiger Amine in Echtzeit mittels Aerosolmassenspektrometrie*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.
- Meszaros, E., **1999**. *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Middlebrook, A.M., Bahreini, R., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., **2012**. Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data. *Aerosol Science and Technology*, 46(3), 258-271.
- Murphy, S.M., Sorooshian, A., Kroll, J.H., Ng, N.L., Chhabra, P., Tong, C., Surratt, J.D., Knipping, E., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., **2007**. Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(9), 2313-2337.
- Ng, N.L., Canagaratna, M.R., Zhang, Q., Jimenez, J.L., Tian, J., Ulbrich, I.M., Kroll, J.H., Docherty, K.S., Chhabra, P.S., Bahreini, R., Murphy, S.M., Seinfeld, J.H., Hildebrandt, L., Donahue, N.M., DeCarlo, P.F., Lanz, V.A., Prevot, A.S.H., Dinar, E., Rudich, Y., Worsnop, D.R., **2010**. Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets

from Aerosol Mass Spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(10), 4625-4641.

NIST. <http://www.sisweb.com/software/ms/nist.htm> (Stand: 23. September 2014)

Piazzola, J., Kaloshin, G., **2005**. Performance evaluation of the coastal aerosol extinction code "MEDEX" with data from the Black Sea. *Journal of Aerosol Science*, 36(3), 341-359.

Pöschl, U., **2005**. Atmosphärische Aerosole: Zusammensetzung, Transformation, Klima- und Gesundheitseffekte. *Angewandte Chemie*, 117(46), 7690-7712.

Puxty, G., Rowland, R., Allport, A., Yang, Q., Bown, M., Burns, R., Maeder, M., Attalla, M., **2009**. Carbon Dioxide Postcombustion Capture: A Novel Screening Study of the Carbon Dioxide Absorption Performance of 76 Amines. *Environmental Science & Technology*, 43(16), 6427-6433.

Qiu, C., Zhang, R., **2013**. Multiphase chemistry of atmospheric amines. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(16), 5738-5752.

Ries, M., **2009**. *Identifizierung von Carbonylverbindungen der Gasphase und Carboxylverbindungen der Partikelphase nach Online-Derivatisierung mittels Aerosol-Massen-Spektrometrie*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.

Rozenberg, M., Loewenschuss, A., Nielsen, C.J., **2014**. Trimethylamine/Sulfuric Acid/Water Clusters: A Matrix Isolation Infrared Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(6), 1004-1011.

Schade, G.W., Crutzen, P.J., **1995**. Emission of aliphatic-amines from animal husbandry and their reactions - potential source of N<sub>2</sub>O and HCN. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 22(3), 319-346.

Schneider, J., Borrmann, S., Wollny, A.G., Blasner, M., Mihalopoulos, N., Oikonomou, K., Sciare, J., Teller, A., Levin, Z., Worsnop, D.R., **2004**. Online mass spectrometric aerosol measurements during the MINOS campaign (Crete, August 2001). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 65-80.

Schnelle-Kreis, J., Sklorz, M., Herrmann, H., Zimmermann, R., **2007**. Atmosphärische Aerosole: Quellen, Vorkommen, Zusammensetzung. *Chemie in Unserer Zeit*, 41(3), 220-230.

Schott, M., **2008**. *Massenspektrometrische Untersuchung zur Aufklärung der Bildungsmechanismen von Oligomeren in sekundärem organischen Aerosol und zur*

*Zusammensetzung von marinem Hintergrund-Aerosol.* Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.

Schröder, E., **1991.** *Massenspektrometrie: Begriffe und Definitionen.* Heidelberger Taschenbücher. Springer, Berlin, 95 S. pp, ISBN: 3-540-53329-X, 0073-1684

SDBS. *Spectral Database for Organic Compounds.* [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi) (Stand: 25. September 2014)

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., **1998.** *Atmospheric chemistry and physics.* John Wiley & Sons, Inc.; ISBN 0-471-17815-2.

Sellegrì, K., Hanke, M., Umann, B., Arnold, F., Kulmala, M., **2005.** Measurements of organic gases during aerosol formation events in the boreal forest atmosphere during QUEST. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 373.

Silva, P.J., Erupe, M.E., Price, D., Elias, J., Malloy, Q.G.J., Li, Q., Warren, B., Cocker, D.R., **2008.** Trimethylamine as precursor to secondary organic aerosol formation via nitrate radical reaction in the atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 42(13), 4689.

Smith, J.N., Barsanti, K.C., Friedli, H.R., Ehn, M., Kulmala, M., Collins, D.R., Scheckman, J.H., Williams, B.J., McMurry, P.H., **2010.** Observations of ammonium salts in atmospheric nanoparticles and possible climatic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(15), 6634-6639.

Sorooshian, A., Murphy, S.N., Hersey, S., Gates, H., Padro, L.T., Nenes, A., Brechtel, F.J., Jonsson, H., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., **2008.** Comprehensive airborne characterization of aerosol from a major bovine source. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(17), 5489-5520.

Takegawa, N., Miyazaki, Y., Kondo, Y., Komazaki, Y., Miyakawa, T., Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Allan, J.D., Weber, R.J., **2005.** Characterization of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS): Intercomparison with other aerosol instruments. *Aerosol Science and Technology*, 39(8), 760-770.

Thorenz, U.R., Kundel, M., Müller, L., Hoffmann, T., **2012.** Generation of standard gas mixtures of halogenated, aliphatic, and aromatic compounds and prediction of the individual output rates based on molecular formula and boiling point. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404(8), 2177-2183.

TSI. *Model 3076 Constant Output Atomizer.* <http://www.wmo-gaw-wcc-aerosol-physics.org/files/Atomizer-TSI-3076.pdf> (Stand: 23. Dezember 2014)

Tumbiolo, S., Vincent, L., Gal, J.F., Maria, P.C., **2005**. Thermogravimetric calibration of permeation tubes used for the preparation of gas standards for air pollution analysis. *Analyst*, 130(10), 1369-1374.

Twomey, S., **1977**. Influence of pollution on shortwave Albedo of clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 34(7), 1149-1152.

Van Neste, A., Duce, R.A., Lee, C., **1987**. Methylamines in the marine atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 14(7), 711-714.

Wang, X.C., Lee, C., **1994**. Sources and distribution of aliphatic-amines in salt-marsh sediment. *Organic Geochemistry*, 22(6), 1005-1021.

Weloe, M.M., **2014**. *Feldmessungen bei der Cyphex-Kampagne 2014 mit einem Aerosolmassenspektrometer*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.

Yu, H., McGraw, R., Lee, S.H., **2012**. Effects of amines on formation of sub-3 nm particles and their subsequent growth. *Geophysical Research Letters*, 39.

Zhang, R.Y., Khalizov, A., Wang, L., Hu, M., Xu, W., **2012**. Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere. *Chemical Reviews*, 112(3), 1957-2011.

## 5.10 Vorträge, Posterpräsentationen und Veröffentlichungen

*In der elektronischen Version gelöscht.*



## 5.11 Danksagung

*In der elektronischen Version gelöscht.*



## 5.12 Lebenslauf

*In der elektronischen Version gelöscht.*