Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut 1: Stratosphäre

Entwicklung eines bipolaren flugzeuggetragenen Aerosolmassenspektrometers

Martin Bläsner

Jül-3984

Entwicklung eines bipolaren flugzeuggetragenen Aerosolmassenspektrometers

Martin Bläsner

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3984
ISSN 0944-2952
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut 1: Stratosphäre Jül-3984
D 5 (Diss., Bonn, Univ., 2002)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Entwicklung eines flugzeuggetragenen Aerosolmassenspektrometers

Diese Arbeit hat die Entwicklung eines Aerosolmassenspektrometers zum Gegenstand, welches entworfen wurde, um Aerosole in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre zu untersuchen. Das Messgerät mit dem Namen SPLAT (Single Particle Laser Ablation Time of flight mass spectrometer) wurde für den Einbau in Forschungsflugzeuge mit einer Flughöhe von ca. 10 km entwickelt. Das SPLAT-System soll die Größe und die chemische Zusammensetzung einzelner Aerosolpartikel aus der Umgebungsluft bestimmen. Die Kenntnis dieser Parameter ist bedeutsam, da sie z.B. eine wichtige Rolle bei heterogenen chemischen Reaktionen, beim Ozonabbau und bei der Wolkenbildung spielen. Direkte Effekte von Aerosolpartikeln, wie z.B. Streuung und Absorption vom Sonnenlicht liefern je nach Größe und Zusammensetzung einen positiven oder negativen Strahlungsantrieb zum Klima. Die Trennung der Partikel von der Gasphase wird beim SPLAT-System über ein differentiell bepumptes Einlasssystem erreicht. Im Rezipienten erfolgt unter Hochvakuumbedingungen die Größenanalyse mittels einer Laserstrahlanordnung. Durch zwei Laserstrahlen wird die Geschwindigkeit jedes einzelnen Partikels gemessen. Die Geschwindigkeit ist ein Maß für den aerodynamischen Durchmesser des Partikels. Außerdem dient die Laserstrahlanordnung dazu, einen Excimer-Laser zu triggern. Erreicht das Partikel die Mitte des Massenspektrometers, wird es durch einen Laserpuls des Excimer-Lasers verdampft und ionisiert. Die sich dadurch bildenden Ionen werden dann im Flugzeit-Massenspektrometer nachgewiesen, wodurch sich ihre Masse bestimmen läßt. Durch den bipolaren Aufbau des Massenspektrometers können sowohl die negativen als auch die positiven Ionen eines Partikels nachgewiesen werden. So werden erstmals weitreichende Analysen der Größe und der Zusammensetzung von Einzelpartikeln im Flugbetrieb möglich. Die Funktionsfähigkeit des Messgerätes wurde bei zahlreichen Labormessungen mit Partikeln bekannten Durchmessers und bekannter chemischer Zusammensetzung nachgewiesen. Diese Messungen dienten darüberhinaus dazu, das Messgerät zu kalibrieren. Die Teilnahme an der MINOS Messkampagne auf der Insel Kreta im Jahr 2001 lieferte erste Messergebnisse von Aerosolpartikeln aus der Umgebungsluft.

Development of an airborne aerosol mass spectrometer

The aim of this thesis is the development of an aerosol mass spectrometer designed to determine aerosols in upper troposphere and the lowermost stratosphere. The instrument named SPLAT (Single Particle Laser Ablation Time of flight mass spectrometer) was developed for the integration in a research aircraft for a flight altitude of about 10 km. The SPLAT system should be able to provide information about the size and the chemical composition of an individual aerosol particle from ambient air. The knowledge of this parameter is of relevance, because of its important role for heterogeneous chemical reactions, for ozone depletion and for cloud formation. Direct effects of aerosol particles, like e.g. scattering and absorption of sunlight, may cause a negative or positive forcing of climate in dependence of size and composition. A differentially pumped inlet system separates the particles from the gas phase within the SPLAT system. At high vacuum conditions the sizing takes place through a laser ray configuration. Two laser rays measure the velocity of every individual particle. The velocity depends on the aerodynamic diameter of the particle. Further, the laser configuration triggers an excimer laser. A pulse of the excimer laser vaporizes and ionizes the particle when it reaches the middle of the mass spectrometer. To determine the mass of the ions formed, they are detected in a time-of-flight mass spectrometer. Both the negative and positive ions of a particle can be detected, because of the bipolar construction of the mass spectrometer. Thereby for the first time extensive studies of the size and the chemical composition of individual aerosol particles are possible for in-flight conditions. The efficiency of the instrument was verified in numerous laboratory measurements with particles of known diameter and known chemical composition. These measurements are further used to calibrate the instrument. The participation in the MINOS field campaign on the island of Crete yielded the first measurements in ambient aerosol particles.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis **iii**

Tabellenverzeichnis **vi**

Abkürzungsverzeichnis **vii**

1 Einleitung **1**

1.1 Anmerkungen zur Aerosolphysik und -chemie 1

1.2 Überblick und Zielsetzung der Arbeit 4

2 Prinzipien der Partikeldetektion **7**

2.1 Partikelgrößenbestimmung durch Streulichtmessung 7

2.2 Aerodynamische Größenbestimmung 11

3 Gesamtaufbau des SPLAT **14**

3.1 Aufbau und Messprinzip des SPLAT 14

3.2 Überführung der Partikel ins Vakuum 16

3.2.1 Allgemeiner Aufbau des Einlasssystems 16

3.2.2 Abschätzung des Partikelstrahlradius 17

3.2.3 Strömungsmechanische Modellrechnung 19

3.3 Optische Strahlführung 23

3.4 Aufbau und Eigenschaften der Detektionsoptik 25

3.4.1 Bestimmung des Öffnungswinkels der Detektionsoptik 25

3.4.2 Bestimmung der optischen Eigenschaften mittels der Matrixmethode 26

3.4.3 Transmission der Detektionsoptik 29

3.5 Eigenschaften der Laserablation und -ionisation bei Aerosolpartikeln . . 30

3.6 Aufbau und Funktionsweise des Massenspektrometers 32

3.7 Elektronik und Timing des SPLAT 34

3.8 Software zur Steuerung des SPLAT 38

Entwicklung eines flugzeuggetragenen Aerosolmassenspektrometers

Diese Arbeit hat die Entwicklung eines Aerosolmassenspektrometers zum Gegenstand, welches entworfen wurde, um Aerosole in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre zu untersuchen. Das Messgerät mit dem Namen SPLAT (Single Particle Laser Ablation Time of flight mass spectrometer) wurde für den Einbau in Forschungsflugzeuge mit einer Flughöhe von ca. 10 km entwickelt. Das SPLAT-System soll die Größe und die chemische Zusammensetzung einzelner Aerosolpartikel aus der Umgebungsluft bestimmen. Die Kenntnis dieser Parameter ist bedeutsam, da sie z.B. eine wichtige Rolle bei heterogenen chemischen Reaktionen, beim Ozonabbau und bei der Wolkenbildung spielen. Direkte Effekte von Aerosolpartikeln, wie z.B. Streuung und Absorption vom Sonnenlicht liefern je nach Größe und Zusammensetzung einen positiven oder negativen Strahlungsantrieb zum Klima. Die Trennung der Partikel von der Gasphase wird beim SPLAT-System über ein differentiell bepumptes Einlasssystem erreicht. Im Rezipienten erfolgt unter Hochvakuumbedingungen die Größenanalyse mittels einer Laserstrahlanordnung. Durch zwei Laserstrahlen wird die Geschwindigkeit jedes einzelnen Partikels gemessen. Die Geschwindigkeit ist ein Maß für den aerodynamischen Durchmesser des Partikels. Außerdem dient die Laserstrahlanordnung dazu, einen Excimer-Laser zu triggern. Erreicht das Partikel die Mitte des Massenspektrometers, wird es durch einen Laserpuls des Excimer-Lasers verdampft und ionisiert. Die sich dadurch bildenden Ionen werden dann im Flugzeit-Massenspektrometer nachgewiesen, wodurch sich ihre Masse bestimmen läßt. Durch den bipolaren Aufbau des Massenspektrometers können sowohl die negativen als auch die positiven Ionen eines Partikels nachgewiesen werden. So werden erstmals weitreichende Analysen der Größe und der Zusammensetzung von Einzelpartikeln im Flugbetrieb möglich. Die Funktionsfähigkeit des Messgerätes wurde bei zahlreichen Labormessungen mit Partikeln bekannten Durchmessers und bekannter chemischer Zusammensetzung nachgewiesen. Diese Messungen dienten darüberhinaus dazu, das Messgerät zu kalibrieren. Die Teilnahme an der MINOS Messkampagne auf der Insel Kreta im Jahr 2001 lieferte erste Messergebnisse von Aerosolpartikeln aus der Umgebungsluft.

Development of an airborne aerosol mass spectrometer

The aim of this thesis is the development of an aerosol mass spectrometer designed to determine aerosols in upper troposphere and the lowermost stratosphere. The instrument named SPLAT (Single Particle Laser Ablation Time of flight mass spectrometer) was developed for the integration in a research aircraft for a flight altitude of about 10 km. The SPLAT system should be able to provide information about the size and the chemical composition of an individual aerosol particle from ambient air. The knowledge of this parameter is of relevance, because of its important role for heterogeneous chemical reactions, for ozone depletion and for cloud formation. Direct effects of aerosol particles, like e.g. scattering and absorption of sunlight, may cause a negative or positive forcing of climate in dependence of size and composition. A differentially pumped inlet system separates the particles from the gas phase within the SPLAT system. At high vacuum conditions the sizing takes place through a laser ray configuration. Two laser rays measure the velocity of every individual particle. The velocity depends on the aerodynamic diameter of the particle. Further, the laser configuration triggers an excimer laser. A pulse of the excimer laser vaporizes and ionizes the particle when it reaches the middle of the mass spectrometer. To determine the mass of the ions formed, they are detected in a time-of-flight mass spectrometer. Both the negative and positive ions of a particle can be detected, because of the bipolar construction of the mass spectrometer. Thereby for the first time extensive studies of the size and the chemical composition of individual aerosol particles are possible for in-flight conditions. The efficiency of the instrument was verified in numerous laboratory measurements with particles of known diameter and known chemical composition. These measurements are further used to calibrate the instrument. The participation in the MINOS field campaign on the island of Crete yielded the first measurements in ambient aerosol particles.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis **iii**

Tabellenverzeichnis **vi**

Abkürzungsverzeichnis **vii**

1 Einleitung **1**

1.1 Anmerkungen zur Aerosolphysik und -chemie 1

1.2 Überblick und Zielsetzung der Arbeit 4

2 Prinzipien der Partikeldetektion **7**

2.1 Partikelgrößenbestimmung durch Streulichtmessung 7

2.2 Aerodynamische Größenbestimmung 11

3 Gesamtaufbau des SPLAT **14**

3.1 Aufbau und Messprinzip des SPLAT 14

3.2 Überführung der Partikel ins Vakuum 16

3.2.1 Allgemeiner Aufbau des Einlasssystems 16

3.2.2 Abschätzung des Partikelstrahlradius 17

3.2.3 Strömungsmechanische Modellrechnung 19

3.3 Optische Strahlführung 23

3.4 Aufbau und Eigenschaften der Detektionsoptik 25

3.4.1 Bestimmung des Öffnungswinkels der Detektionsoptik 25

3.4.2 Bestimmung der optischen Eigenschaften mittels der Matrixmethode 26

3.4.3 Transmission der Detektionsoptik 29

3.5 Eigenschaften der Laserablation und -ionisation bei Aerosolpartikeln . . 30

3.6 Aufbau und Funktionsweise des Massenspektrometers 32

3.7 Elektronik und Timing des SPLAT 34

3.8 Software zur Steuerung des SPLAT 38

4 Charakterisierung der instrumentellen Eigenschaften 43
4.1 Generierung von Testaerosolen . . . 43
4.1.1 Der Dispenser . . . 43
4.1.2 Der SLG 270 Partikelgenerator . . . 45
4.1.3 Der H_2SO_4-Generator . . . 46
4.2 Nachweis der Testaerosole . . . 46
4.2.1 Der PCS-2000/2010 . . . 46
4.2.2 Das SMPS-System . . . 47
4.2.3 Der Kondensationskernzähler . . . 48
4.3 Kalibration des SPLAT . . . 49
4.3.1 Partikelgrößenkalibration . . . 49
4.3.2 Koinzidenzfehler . . . 53
4.3.3 Massenkalibration . . . 54
4.4 Ergebnisse der Kalibrationsmessung . . . 56
4.4.1 Messung von Latex-Partikeln . . . 56
4.4.2 Messung von DEHS-Partikeln . . . 59
4.4.3 Messung von Monosphere . . . 62
4.5 Vergleich mit Literaturwerten . . . 64

5 Messung atmosphärischen Aerosols 66
5.1 Atmosphärische Messungen im Forschungszentrum Jülich . . . 66
5.2 Durchführung der Kampagne MINOS 2001 . . . 66
5.2.1 Kalibration des SPLAT . . . 71
5.2.2 Atmosphärische Messungen: Anzahlverteilungen . . . 71
5.2.3 Atmosphärische Messungen: Massenspektren . . . 75

6 Zusammenfassung und Ausblick 78

Anhang 81
A Technische Zeichnungen des SPLAT . . . 81
B Schaltplan der Elektronik und der Partikelmesskarte . . . 86
C Diagramm des Partikelmessprogramms . . . 90
D Diagramm der Massenspektrometersoftware . . . 90

Literaturverzeichnis 96

Abbildungsverzeichnis

1.1 Umwandlungsprozesse von Aerosolpartikeln in der Troposphäre. 3

2.1 Streuquerschnitte berechnet mit folgenden Parametern: Brechungsindex m=1.592, Wellenlänge λ=0.533 μm, Öffnungswinkel θ_1 =60° und θ_2 =120°. 9
2.2 Streulichtsignale eines Partikels. 10
2.3 Flugzeit eines Partikels mit einem Durchmesser von 0.993 μm. 12
2.4 Flugzeit eines Partikels mit einem Durchmesser von 2.5 μm. 12

3.1 Schematische Darstellung des SPLAT-Systems 15
3.2 Das SPLAT-System mit: (I) Rezipient, (II) Flugröhren und TMP, (III) Vorpumpen, (IV) Excimer-Laser, (V) PC104-Rechner. 16
3.3 Divergenz des Partikelstrahls 18
3.4 Simulation der thermodynamischen Verhältnisse innerhalb der Kapillare . 19
3.5 Simulation der strömungsmechanischen Verhältnisse am Ausgang der Kapillare 21
3.6 Die Machzahl im Querschnitt am Ausgang der Kapillare 22
3.7 Vergleich der berechneten mit den gemessenen Geschwindigkeiten 22
3.8 Aufbau des Binoculars 23
3.9 Die Detektionsoptik. 26
3.10 Messaufbau zur Bestimmung des Messvolumens 28
3.11 Lichtintensität in Abhängigkeit vom Abstand zur Optik 29
3.12 Die Excimer-Laser Optik 31
3.13 Die Hochspannungspotentiale am Massenspektrometer 34
3.14 Die Signalverarbeitung des SPLAT-Systems 35
3.15 Das Timing 35
3.16 Steuerungsprogramm zur Partikelmessung. 39
3.17 Steuerungsprogramm zur Messung der Massenspektren. 41

4.1 Aufbau eines Dispensers. 44
4.2 Funktionsschema des SLG 270. 45

4.3 Schematischer Strahlengang des optischen Partikelzählers PCS 2000 . . . 47
4.4 Schema des SMPS-Systems. 48
4.5 Anzahlverteilungen von Latex-Partikeln, gemessen mit dem PCS-2000. . 50
4.6 Anzahlverteilungen von Latex-Partikeln, gemessen mit dem SPLAT. . . . 51
4.7 Abhängigkeit der Flugzeit vom Durchmesser der Latex-Partikel. 52
4.8 Schematische Darstellung der möglichen Koinzidenzfehler. 53
4.9 Massenspektrum von Xenon. 55
4.10 Vergleich der Anzahlverteilungen von Latex-Partikeln zwischen SPLAT und PCS-2000. 57
4.11 Messung von DEHS-Partikeln; Vergleich zwischen SPLAT und PCS-2000. 60
4.12 Vergleich der DEHS-Messungen zwischen SPLAT und PCS-2000. 61
4.13 Messung von DEHS-Partikeln; Vergleich zwischen SPLAT und PCS-2000. 62
4.14 Messung von Monosphere-Partikeln; Vergleich zwischen SPLAT und PCS-2000. 63
4.15 Vergleich der SPLAT-Messungen mit Literaturdaten. 64

5.1 Anzahlverteilung von im Labor gemessenen atmosphärischen Partikeln. . 67
5.2 Einlass für das SPLAT während der MINOS-Kampagne. 70
5.3 Mit dem SPLAT gemessene Anzahlverteilung von Latex-Partikeln. 72
5.4 Anzahlverteilung von atmosphärischen Partikeln; Vergleich zwischen SPLAT und PCS-2000. 73
5.5 Partikelanzahl im Tagesgang; Vergleich zwischen SPLAT und PCS-2000. 74
5.6 Massenspektren von Partikeln, gemessen mit dem SPLAT während der Minos-Kampagne. 76

A.1 Technische Zeichnung des Rezipienten des SPLAT. 82
A.2 Technische Zeichnung des Binoculars mit den Optikhalterungen. 83
A.3 Technische Zeichnung der Halterung für die Detektionsoptik. 84
A.4 Technische Zeichnung der Halterung für die Photomultiplier. 85
A.5 Schaltplan der Elektronik zur Partikelmessung. 87
A.6 Schaltplan der Partikelmesskarte. 88
A.7 Schaltplan des Fpga-Bausteins (Xilinx, XCV 100). 89
A.8 Diagramm des Partikelmessprogramms. 91
A.9 Diagramm des Messprogramms zur Erfassung der Massenspektren. 92
A.10 Initialisierung der Oszilloskopkarte 93
A.11 Einstellung der Zeitskala der Oszilloskopkarte. 93
A.12 Triggereinstellungen. 93
A.13 Einstellung der Spannungsauflösung des 1. Kanals der Oszilloskopkarte. . 94

A.14 Einstellung der Spannungsauflösung des 2. Kanals der Oszilloskopkarte. . 94
A.15 Konfiguration der Triggereinstellungen für Stop/Normal/Auto. 94
A.16 Starten der Datenaufnahme. 95

Tabellenverzeichnis

3.1 Vergleich der berechneten mit den gemessenen Geschwindigkeiten einzelner Partikelgrößen. 21
3.2 Flugzeiten und Delay. 37
3.3 Die gemessenen Systemparameter beim SPLAT. 37
3.4 Schnittstellen im PC104. 40

4.1 Partikelgeneratoren und -analysatoren. 44
4.2 Flugzeit von Latex-Partikeln mit verschiedenen Durchmessern. 50
4.3 Zuordnung zwischen gemessenen Atommassenzahlen und Ionen. 55
4.4 Vergleich der gemessenen Durchmesser der Latex-Partikel von SPLAT und PCS-2000. 56
4.5 Anzahl und Konzentration von Latex-Partikeln gemessen mit PCS-2000. 57
4.6 Anzahl und Messrate der Messung von Latex-Partikel mit dem SPLAT. . 58
4.7 Messung von DEHS-Partikeln; Vergleich zwischen SPLAT und PCS-2000. 61

5.1 Messinstrumente an Bord des Forschungsflugzeugs Falcon. 67
5.2 Aerosolmessinstrumente in Finokalia während der MINOS-Kampagne. . . 68
5.3 Messinstrumente in Finokalia während der MINOS-Kampagne. 69
5.4 Zuordnung zwischen Atommassenzahlen und Ionen der Gasphase. 75
5.5 Zuordnung zwischen Atommassenzahlen und Ionen bei Partikel 1. 77
5.6 Zuordnung zwischen Atommassenzahlen und Ionen bei Partikel 2. 77
5.7 Zuordnung zwischen Atommassenzahlen und Ionen bei Partikel 3. 77

Abkürzungsverzeichnis

Forschungsinstitute und Organisationen

DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DWD	Deutscher Wetterdienst
ECPL	Crete University, Environmental Chemical Processes Laboratory
FZJ	Forschungszentrum Jülich
IMAU	Institute for Marine and Atmospheric Research, Utrecht
KNMI	Königlich Niederländisches Meteorologisches Institut
MPI	Max-Planck Institut
TAU	Tel-Aviv University, Department of Geophysics and Planetary Science
UCSD	University of California, Center for Atmospheric Sciences

Allgemeine Abkürzungen

ADC	Analog-Digital-Converter
AMS	Aerosol Mass Spectrometer
CPC	Condensation Particle Counter
DEHS	Diethylhexylsebacat
DLL	Dynamic Link Library
DMA	Differential Mobility Analyzer
DOP	Dioctylphathalat
Fpga	Field Programmable Gate Array
MCP	Multichannelplate
MINOS	Mediterranean Intensive Oxidant Study
PMT	Photomultipliertube
UCPS	Ultrafine Condensation Particle Counter
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SPLAT	Single Particle Laser Ablation Time-of-flight Mass Spectrometer
TMP	Turbomolekularpumpe
TOF	Time-of-flight

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Anmerkungen zur Aerosolphysik und -chemie

In der Atmosphärenforschung spielen die Aerosolphysik und -chemie seit langem eine wichtige Rolle. Als Aerosol wird die Mischung eines Gases mit darin fein verteilten festen oder flüssigen Partikeln bezeichnet [*Hinds*, 1982]. Die charakterisierenden Eigenschaften einzelner Aerosolpartikel sind ihre Größe, ihre Form und ihre chemische Zusammensetzung. In der Atmosphäre kommen sehr unterschiedliche Partikel vor, die sowohl anthropogen als auch natürlich erzeugt werden. Diese Partikel wirken direkt durch Streuung und Absorption auf den Strahlungshaushalt der Erde ein [*Heyer*, 1998], [*Schönwiese*, 1994]. Je nach Größe und Materialeigenschaft wird vermehrt das von der Sonne kommende oder das von der Erde reflektierte Licht gestreut und absorbiert. Dadurch tragen Aerosolpartikel also je nach ihren optischen Eigenschaften entweder zu einer Abkühlung oder einer Erwärmung der Erde bei. Indirekt führen Aerosolpartikel als Kondensationskeime zur Wolkenbildung und wirken auch damit auf den Strahlungshaushalt ein. Da aber nur ca. 5 von 10000 Partikeln mit Größen oberhalb von 10 nm zur Wolkenbildung beitragen, ist eine genaue Untersuchung der Eigenschaften dieser Partikel nötig. Der zunehmende Luftverkehr führt gerade in der unteren Stratosphäre und der oberen Troposphäre zu einer größeren Partikelbelastung. Außerdem finden innerhalb oder an der Oberfläche von Partikeln zahlreiche chemische Reaktionen statt. Die Aktivierung des Chlors der Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW) zum Beispiel findet in der Stratosphäre an der Oberfläche von natürlich vorkommenden Partikeln, so genannten PSC´s (Polar Stratospheric Clouds) statt und ermöglicht damit erst den Ozonabbau. Mit Hilfe von Modellstudien konnte gezeigt werden, dass die Aufnahmekoeffizienten für heterogene, chloraktivierende chemische Reaktionen in der Tropopausenregion groß genug werden können, um auf den Ozongehalt Einfluss zu nehmen [*Solomon et al.*, 1997; *Borrmann et al.*, 1996]. Diese Studien

gehen aber von der Annahme aus, dass die Aerosolpartikel hauptsächlich aus Schwefelsäurelösung bestehen. Durch eine andere Zusammensetzung der Partikel können sich die Aufnahmekoeffizienten stark von denen in der Modellrechnung unterscheiden.
Diese verschiedenen Prozesse zeigen die Notwendigkeit, die Größe und die chemische Zusammensetzung einzelner Aerosolpartikel zu messen. Für die weitere Diskussion soll zwischen troposphärischem und stratosphärischem Aerosol unterschieden werden, da hier unterschiedliche Prozesse zur Entstehung und zur Vernichtung der Aerosole beitragen. Die deutlich größere Durchmischung der Luftmassen in der Troposphäre, im Vergleich zur Stratosphäre, führt zusätzlich zu einer größeren Variabilität in der Art und der Zusammensetzung der Partikel. Es soll hier ein kurzer Überblick über die atmosphärisch relevanten Produktions- und Änderungsmechanismen der Aerosole gegeben werden.

Troposphärisches Aerosol
Die wichtigsten Entstehungsprozesse von Aerosolpartikeln in der Troposphäre sind [*Georgii und Warneck*, 1999]:

1. die homogene Kondensation
2. Dispergierung und Aufwirbelung von Material
3. Hochtemperaturprozesse (z.B. Straßenverkehr, Energieerzeugung oder Waldbrände, aber auch Vulkanausbrüche)

Als homogene Kondensation bezeichnet man die Bildung von Partikeln aus der übersättigten Gasphase heraus (sog. homogene Nukleation). Dieser Prozess erzeugt sehr kleine, im Nanometerbereich liegende Partikel. Die Oxidation des Schwefeldioxids (SO_2) zu Schwefelsäure (H_2SO_4) stellt eine der wichtigsten Reaktionen für die Bildung neuer Aerosolpartikel in der Atmosphäre dar.
Das Dispergieren oder Aufwirbeln von Material von der Erdoberfläche wird vorwiegend durch zwei Mechanismen verursacht. Ein Mechanismus ist das Aufwirbeln von Partikeln durch Windkräfte. Die Adhäsionskräfte der Partikel am Untergrund müssen, um die Partikel tangential zu beschleunigen, überwunden werden. Erst dann können Auftriebskräfte die Partikel in größere Höhen transportieren. Die Verweilzeiten der verschiedenen Partikelgrößen sind sehr unterschiedlich. Bei Partikeln kleiner als 1 μm überwiegen häufig die Adhäsionskräfte am Boden, große Partikel sedimentieren dagegen sehr schnell. Dadurch liegt der Größenbereich der dispergierten Partikel zwischen 1 μm und 10 μm. Die Menge der aufgewirbelten Partikel nimmt mit wachsender Windgeschwindigkeit stark zu [*Roedel*, 1994].

Als zweiter Mechanismus ist hier die Produktion von Seesalzpartikeln zu nennen. Die Partikel entstehen durch das Zerplatzen von Luftblasen an der Wasseroberfläche. Dadurch werden kleine Wassertröpfchen in die Luft gewirbelt. Das Abdampfen eines Teils des Tröpfchens lässt Partikel entstehen, die bis zur Tropopause beobachtet werden. Die aus Hochtemperaturprozessen entstandenen Partikel liegen in einem Größenbereich kleiner als 1 μm. Die Zusammensetzung, die Anzahl und die Größe dieser Partikel sind je nach Entstehungsprozess sehr unterschiedlich, weshalb hier nicht weiter auf diese Partikel eingegangen werden kann.
Innerhalb der Atmosphäre werden die entstandenen Partikel durch zahlreiche Prozesse verändert. In der Abb. 1.1 sind die Nukleation und die Dispergierung als Entstehungsprozess aufgeführt. Zusätzlich sind hier die Prozesse angegeben, die zu einer

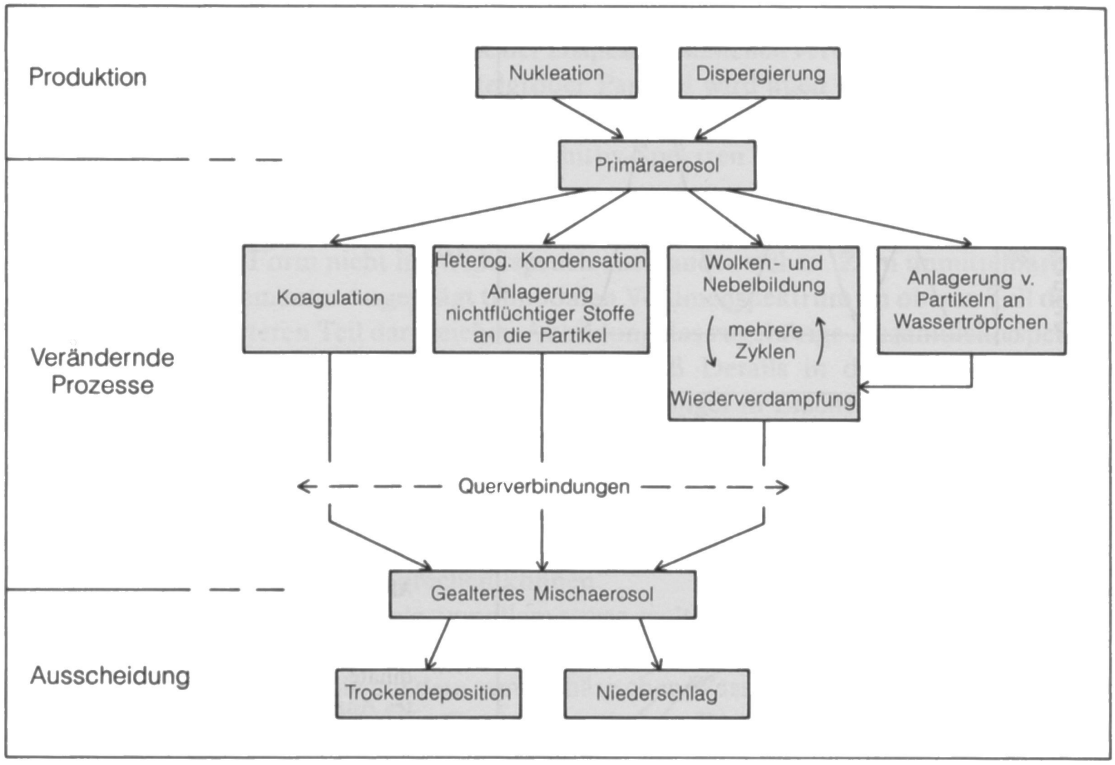

Abb. 1.1: Umwandlungsprozesse von Aerosolpartikeln in der Troposphäre [aus *Roedel*, 1994].

Veränderung der Partikel beitragen. Als Koagulation wird das Anlagern von mindestens zwei Partikel zu einem neuen größeren Partikel bezeichnet. Die heterogene Kondensation führt zu einem Größenwachstum der Partikel durch Kondensation verschiedener Gase auf das Partikel, z.B. das Anwachsen von hygroskopischen Partikeln (wie H_2SO_4 oder NaCl) durch die Aufnahme von Wasserdampf. Die Wolken- und Nebelbildung wird hier als weiterer Punkt aufgeführt, die durch Verdampfung und Kondensation in mehreren

Zyklen die Partikel stark verändert. An diese Wassertröpfchen können sich Partikel anlagern und damit entfernt werden.

Stratosphärisches Aerosol
In der Stratosphäre existieren weniger Quellen von Aerosolpartikeln und die Unterschiede in der Größe und der Komposition zwischen den einzelnen Partikeln sind geringer. Eine wichtige Quelle stratosphärischen Aerosols ist die Bildung von Schwefelsäuretröpfchen aus OCS und CS_2 in einer Höhe von ca. 20 km [*Engel und Schmidt*, 1994]. Diese beiden Substanzen werden am Boden sowohl anthropogen als auch biologisch erzeugt und durch atmosphärischen Transport in die Stratosphäre eingetragen.
Vulkanausbrüche können direkt große Massen an Partikeln in die Stratosphäre eintragen oder durch eine starke Zunahme an SO_2 und anderen Schwefelverbindungen zu einer erhöhten Aerosolbildung beitragen. Die Lebensdauer dieser Partikel beträgt ca. 2 Jahre und erst nach 4 bis 5 Jahren ist wieder der ursprüngliche Zustand erreicht.
Eine weitere Quelle für Aerosolpartikel ist der stetige Massenfluss aus der Troposphäre in die Stratosphäre hinein.

1.2 Überblick und Zielsetzung der Arbeit

Diese Arbeit hat die Entwicklung eines Aerosolmassenspektrometers zum Ziel, welches durch den Einbau in ein Forschungsflugzeug in der Lage sein soll, Aerosole in einer Höhe bis zu ca. 10 km zu untersuchen. Dieses Messgerät mit dem Namen SPLAT (Single Particle Laser Ablation Time of flight mass spectrometer) wurde für den Einbau in das Forschungsflugzeug 'Falcon' des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) entwickelt. Im Jahr 2002 ist die Teilnahme des SPLAT an der PAZI-Kampagne (Partikel aus Flugzeugtriebwerken und ihr Einfluss auf Kondensstreifen, Zirruswolken und Klima) geplant. Das PAZI-Projekt soll durch Laborexperimente und Flugzeugmessungen den Einfluss des Flugverkehrs auf die Wolkenbildung und das Klima untersuchen. Das SPLAT soll hier im Forschungsflugzeug 'Falcon' der DLR die Emissionen von Passagierflugzeugen messen. Da 30-40 % des Flugverkehrs in der Stratosphäre stattfindet und hier der Luftmassenaustausch nicht sehr hoch ist, verbleiben die Schadstoffe lange Zeit in dieser Luftschicht. Dadurch verändern sich die in den Triebwerken entstandenen Partikel und tragen vielleicht zu Klimaänderungen oder zur Wolkenbildung bei.
Die Entwicklung eines Messgerätes für den Flugzeugbetrieb stellt besondere Anforderungen an das Gewicht, den Stromverbrauch und die Störanfälligkeit. Außerdem sollte das Gerät in zwei Standardeinbauschränke, so genannte Flugzeugracks, mit den Außenmaßen

B: 1.40 m, H: 0.96 m, T: 0.5 m eingebaut werden. Diese Racks wurden von der Firma Enviscope, Mainz speziell unter Berücksichtigung der Flugzeugtauglichkeit für das SPLAT entwickelt und hergestellt. Prinzipiell ist der Betrieb des SPLAT auch in anderen Flugzeugen oder am Boden möglich. Das Messgerät wurde so konzipiert, dass es die Größe und die chemische Zusammensetzung eines Einzelpartikels in-situ bestimmen kann. Die in-situ Messung der Aerosol-Partikel ist wichtig, da die meisten atmosphärischen Partikel aus stark flüchtigen Substanzen bestehen. Wird erst eine Probensammlung, wie bei vielen Messverfahren üblich, durchgeführt, kann sich die Zusammensetzung der einzelnen Partikel beim Transport vom Messort zum Analyselabor stark ändern.
Die Durchführung einer Einzelpartikelanalyse bringt außerdem den Vorteil mit sich, dass die Variation in der Zusammensetzung der Partikel berücksichtigt wird.
Bisher entwickelte Aerosolmassenspektrometer sind vorwiegend für den Bodeneinsatz gedacht. Das Gewicht, die Leistungsaufnahme und die gesamten Ausmaße sind bei diesen Geräten nicht für einen Flugzeugeinsatz geeignet [*Trimborn et al.*, 2000], [*Nordmeyer und Prather*, 1994], [*Reents Jr. et al.*, 1995].
Andere Entwicklungen sind zwar für den Einsatz im Flugzeug konzipiert worden, können aber nicht unabhängig die Größe und die chemische Zusammensetzung eines Partikels messen [*Murphy und Thomson*, 1995] und [*Coggiola et al.*, 2000]. Bei diesen Messgeräten ist es im übrigen nicht möglich, gleichzeitig negative und positive Massenspektren zu messen. Die Hochspannung des Massenspektrums muss bei der Messung einer anderen Polarität umgepolt werden.
Zur Übersicht soll hier kurz die Funktionsweise des SPLAT besprochen werden, für eine detailliertere Beschreibung sei auf Kap. 3 verwiesen. Atmosphärische Luft wird mit Hilfe eines Einlasses durch die Außenwand des Flugzeuges zum SPLAT geführt. Über einen differentiell bepumpten Einlass werden die Partikel von der Gasphase getrennt. Im Vakuum bewegen sich die Partikel gleichförmig weiter und dort wird dann die Größe und die chemische Zusammensetzung der Partikel bestimmt. Mit Hilfe zweier Laserstrahlen wird dazu die Flugzeit und damit auch die Geschwindigkeit der Partikel gemessen. Da die Flugzeit ein Maß für die Größe eines Partikels ist, kann mit diesem Verfahren der aerodynamische Durchmesser bestimmt werden. Erreicht das Partikel die Mitte des Massenspektrometers, wird es mittels Laserablation durch einen gepulsten Laserstrahl des Excimer-Lasers verdampft und ionisiert. Die Ionen werden dann im Massenspektrometer nachgewiesen und damit ihre Masse bestimmt. Damit kann eine Aussage über die Größe und die chemische Zusammensetzung eines Einzelpartikels gemacht werden.
Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Entwicklung der Steuerungselektronik und der Detektionsoptik, die zur Größenbestimmung der Partikel benötigt wurde. Damit verbunden waren das Design und der Aufbau der Streulichtoptik sowie die optischen

Komponenten zur Laserablation, wie der Excimer-Laser und die dafür benötigte Optik. Es wurde zusätzlich nahezu die gesamte Steuerungssoftware zur Messung der Partikelgröße und der Massenspektren im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Der Aufbau des Massenspektrometers und die Dimensionierung der Vakuumpumpen sind Gegenstand einer weiteren Doktorarbeit [*Wollny*, 2002].
Als Abschluss der Arbeit kam das SPLAT im Rahmen der Messkampagne MINOS auf der Insel Kreta zum Einsatz (siehe Kap. 5.2), um in der Atmosphäre Messungen zur Zusammensetzung des stark anthropogen beeinflussten Aerosols über Kreta durchzuführen.

Kapitel 2

Prinzipien der Partikeldetektion

In diesem Kapitel sollen zwei verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Partikelgröße innerhalb des Aufbaus vom SPLAT-System beschrieben werden. Im gegenwärtigen Aufbau des SPLAT wird die Partikelgröße mit Hilfe des aerodynamischen Durchmessers bestimmt. Durch die Messung der Flugzeit des Partikels kann dieser Durchmesser errechnet werden. Außerdem wird über die Flugzeit ermittelt, wann sich das Partikel im Laserstrahl eines Excimer-Lasers befindet. Dort wird das Partikel verdampft und die dabei entstehenden Ionen werden im Massenspektrometer nach ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht (siehe Kap. 3.5). In einem späteren Aufbau könnte zusätzlich das Streulicht der Partikel gemessen werden, um weitere Informationen über das Partikel, wie z.B. die Form, die thermodynamische Phase oder den Brechungsindex, zu gewinnen.

2.1 Partikelgrößenbestimmung durch Streulichtmessung

Bewegt sich ein Partikel durch einen Laserstrahl, wird Licht in alle Raumwinkel gestreut. Mit einem Detektor, z.B. einem Photomultiplier, kann die Intensität des gestreuten Lichtes gemessen werden. Ist der Durchmesser des Partikels d sehr viel kleiner als die Wellenlänge der eingestrahlten elektromagnetischen Welle ($d << \lambda$), wird die Intensität proportional zum Durchmesser des Partikels zur 6. Potenz, also $I \sim d^6$ [*Seinfeld und Pandis*, 1998]. Diese Streuung, die noch analytisch beschreibbar ist, wird Rayleigh Streuung genannt. Für sichtbares Licht beginnt der Bereich der Rayleigh Streuung für Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 0.1 μm. Das SPLAT soll aber in der Lage sein, die Größe von Partikeln mit einem Durchmesser von 0.3 μm bis max. 10 μm zu bestimmen. Dieser Größenbereich kann mit sichtbarem Licht nicht mehr durch die Rayleigh Streuung beschrieben werden. Wird der Partikeldurchmesser ungefähr so groß,

wie die Wellenlänge der elektromagnetischen Welle, die zur Streuung benutzt wird, muss zur Bestimmung der gestreuten Intensität eine Rechnung nach Mie durchgeführt werden [*Bohren und Huffman*, 1983]. Da diese Rechnung den allgemein gültigen Fall beschreibt, gilt sie in einem weiteren Größenbereich und schließt den Bereich der Rayleigh Streuung mit ein. Wird ein sphärisches Partikel vom Radius r mit monochromatischem Licht der Wellenlänge λ und der Intensität I_0 bestrahlt, kann die Streulichtintensität nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$I_1(\theta) = I_0 \frac{\lambda^2}{8\pi^2 r^2} i_1(\alpha, \theta, m) \; ; \; I_2(\theta) = I_0 \frac{\lambda^2}{8\pi^2 r^2} i_2(\alpha, \theta, m) \tag{2.1}$$

mit:
$I_1(\theta)$, $I_2(\theta)$: Streulichtintensitäten, senkrecht, bzw. waagerecht polarisierter Anteil
I_0: Intensität der einfallenden elektromagnetischen Welle
λ: Wellenlänge der einfallenden elektromagnetischen Welle
r: Partikelradius
i_1, i_2: Intensitätsverteilungsfunktion
α: Größenparameter
θ: Streuwinkel unter dem das gestreute Licht auf den Detektor fällt
m: Brechungsindex des Partikelmaterials
Der Größenparameter lässt sich mit Hilfe der folgenden Gleichung bestimmen: $\alpha = 2 \cdot \pi \cdot r \; / \; \lambda$. Die Intensitätsverteilungsfunktionen sind hier komplizierte Funktionen des komplexen Brechungsindex m, des Größenparameters α und des Streuwinkels θ, die mit Hilfe der Mie-Theorie ausgerechnet werden können. Da die Berechnung der Intensitätsverteilungsfunktion sehr aufwändig ist, sei hier auf eine genaue Beschreibung in [*Bohren und Huffman*, 1983] und [*van de Hulst*, 1981] verwiesen.
Für diese Arbeit wurde eine Software, die von W. W. Szymanski, S. Palm und A. Majerowicz (1986) erstellt und von Marc Stolzenburg (1990) überarbeitet wurde, umgeschrieben und benutzt. Dieses Programm wurde von der Programmiersprache Fortran in die Programmiersprache C übersetzt und anschließend modifiziert. Mit Hilfe dieser Software konnten die Intensitätsverteilungsfunktionen und damit auch die Streulichtintensitäten berechnet werden. Üblicherweise werden nicht die Intensitäten, sondern die Streuquerschnitte der Partikel angegeben. Die Streuquerschnitte werden mit Hilfe der Intensitätsverteilungsfunktionen durch folgenden Gleichung bestimmt:

$$C_{sca} = \frac{\lambda^2}{4\pi} \int_{\theta_1}^{\theta_2} (i_1(\theta) + i_2(\theta)) \sin\theta d\theta \tag{2.2}$$

In Abb. 2.1 sind die Streuquerschnitte für Partikeldurchmesser von 0.3 μm bis 20 μm aufgetragen. Für diese Rechnung, die mit dem oben beschriebenen Programm durchgeführt wurde, sind folgende Parameter verwendet worden:
Brechungsindex von Latex m=1.592
Wellenlänge λ=0.533 μm
Öffnungswinkel θ_1 =60° und θ_2 =120°
Diese Parameter entsprechen den geometrischen Gegebenheiten und Einstellungen des SPLAT bei einer Messung von Latex-Partikeln mit verschiedenen Durchmessern. Die Detektionsoptik des SPLAT hat einen Öffnungswinkel von θ=θ_2 − θ_1= 120°-60°=60° (siehe Kap. 3.4.1) und die Wellenlänge des Nd:YAG-Lasers beträgt 0.533 μm. In der Abbildung sind deutliche Oszillationen zu erkennen, die durch die Interferenz der verschiedenen Anteile an der Streuung hervorgerufen werden. Diese Anteile werden durch Beugung, Brechung und Reflexion der einfallenden Welle am Partikel erzeugt. Durch diese Oszillationen ist keine eindeutige Zuordnung zwischen Partikelgröße und Streulichtsignal möglich, da in gewissen Größenbereichen Mehrdeutigkeiten entstehen. An mehreren Stellen sind einem Streuquerschnitt bis zu 6 Partikelgrößen zugeordnet. Dieses Problem kann umgangen werden, wenn die Größenklassen so groß gewählt werden, dass diese Mehrdeutigkeiten in einer Größenklasse zusammengefasst werden. Eine andere Möglichkeit ist, die Messung des Streulichtes mit mehreren Detektoren aus verschiedenen Winkelbereichen durchzuführen. Dadurch besitzt jede Messung zwar diese Mehrdeutig-

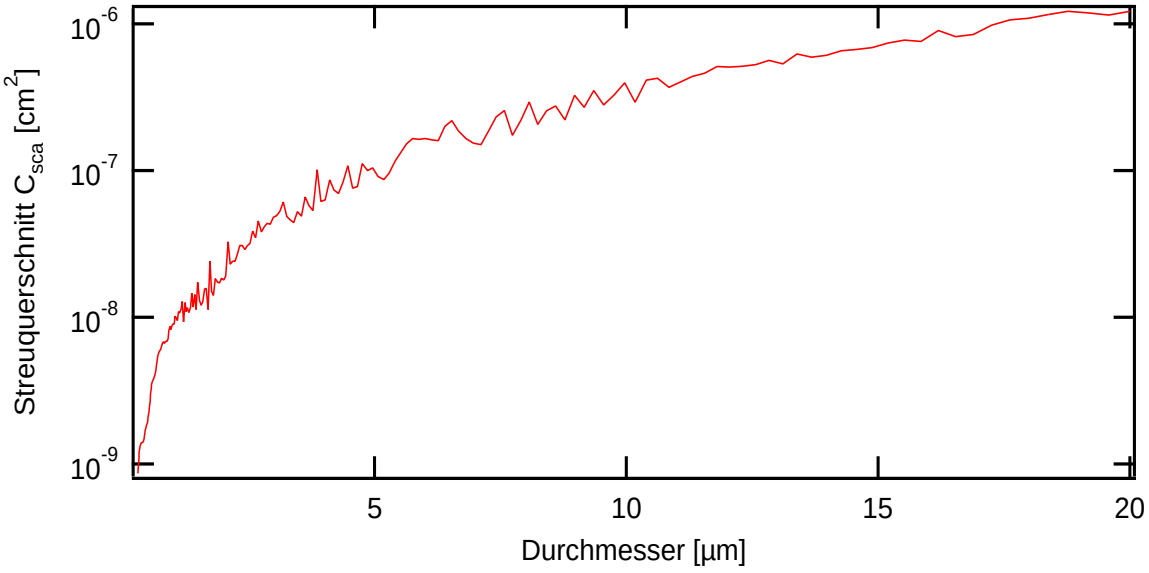

Abb. 2.1: Streuquerschnitte berechnet mit folgenden Parametern: Brechungsindex m=1.592, Wellenlänge λ=0.533 μm, Öffnungswinkel θ_1 =60° und θ_2 =120°.

keiten, aber bei geschickter Wahl der Winkelbereiche liegen sie nicht mehr übereinander, sodass damit eine Zuordnung zwischen Intensität und Partikelgröße ermöglicht wird. Die Größenbestimmung von Partikeln mit Hilfe der Streulichtmessung wird durch ein weiteres Problem erschwert. Das Intensitätsprofil des Lasers, der zum Erzeugen des Streulichts benötigt wird, folgt einer Gaußverteilung. Deshalb ist der Unterschied zwischen dem Streulicht eines Partikels, das durch das Intensitätsmaximum des Laserstrahls geflogen ist und dem Streulicht eines gleich großen Partikels, das am Ort geringerer Intensität des Laserstrahls detektiert wurde, deutlich größer als der Unterschied des Streulichts zwischen zwei unterschiedlich großen Partikeln. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 2.2 die Streulichtsignale eines Partikels beim Durchflug durch das so genannte „Binocular“ (siehe Kap. 3.3) dargestellt. Die beiden parallelen Laserstrahlen des „Binocular“ befinden

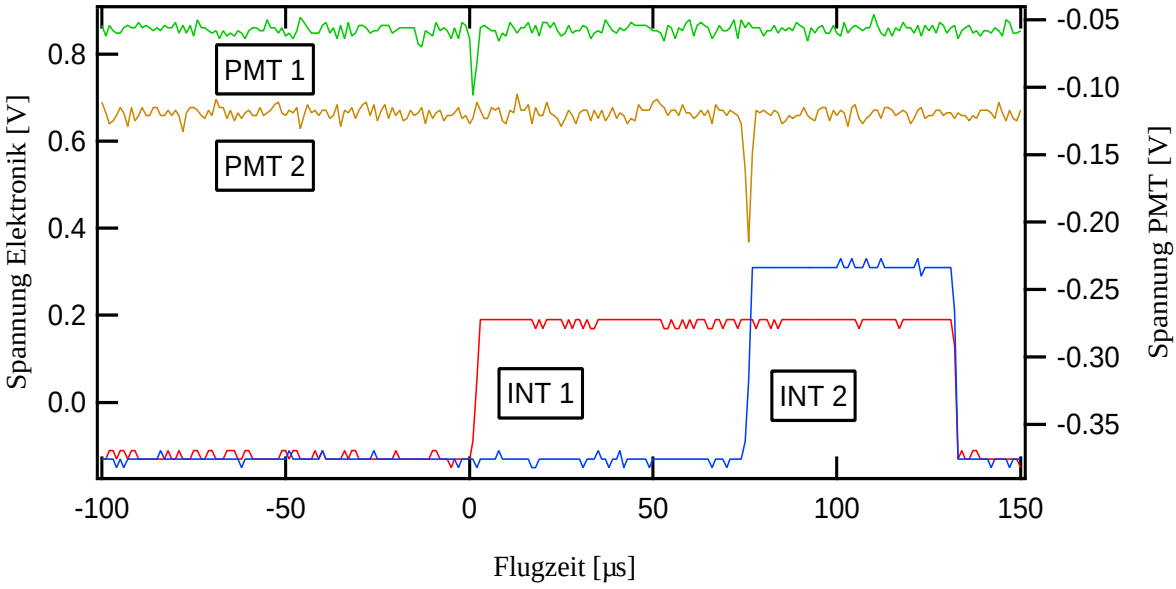

Abb. 2.2: Streulichtsignale eines Partikels.

sich in einem Abstand von 20 mm zueinander. Mit PMT 1+2 sind hier die Signale der beiden Photomultiplier bezeichnet, die das Streulicht des Partikels detektieren. Außerdem sind in dieser Abbildung die Integrale der beiden Streulichtsignale eingetragen, hier mit INT 1+2 benannt. Die Höhe diese Signals ist ein Maß für den Wert des Integrals. Die Integrale INT 1+2 werden von der Elektronik (siehe Kap. 3.7) ermittelt und zur Weiterverarbeitung zur Verfügung gestellt. Obwohl das Signal an PMT 1 und an PMT 2 vom gleichen Teilchen erzeugt wird, misst PMT 1 eine Spannung von 0.32 V, PMT 2 hingegen eine Spannung von 0.44 V. Dies ist ein Unterschied von fast 30 %. Das Partikel trifft also beim ersten Detektor den Laserstrahl des Nd:YAG-Lasers am Ort geringerer Intensität, als beim zweiten Detektor. Um diesen Effekt zu minimieren, könnte der La-

serstrahl durch eine Optik aufgeweitet und durch ein optisches Element (Diffusor oder ähnliches) homogenisiert werden.
Insgesamt ist die Größenbestimmung mit Hilfe der Streulichtmessung relativ aufwändig, da der Partikelstrahl den Laserstrahl sehr genau treffen und damit die Justage sehr exakt sein muss. Außerdem ist die Größenauflösung wegen der Mehrdeutigkeiten des Streulichtsignals nicht sehr hoch. Im nächsten Kapitel wird die Größenbestimmung mittels des Aerodynamischen Durchmessers besprochen, die auch im SPLAT Anwendung findet.

2.2 Aerodynamische Größenbestimmung

Das SPLAT benutzt zur Größenbestimmung der Partikel den aerodynamischen Durchmesser, wie auch [*Prather et al.*, 1994] und [*Hinz et al.*, 1994]. Dabei werden die Partikel zunächst beschleunigt (beim SPLAT durch ein Düsensystem beim Eintritt ins Vakuum), um danach durch eine Messung der Flugzeit auf die Partikelgröße zu schließen. Aus der Flugzeit kann ein aerodynamischer Durchmesser bestimmt werden. Der aerodynamische Durchmesser ist definiert als der Durchmesser eines kugelförmigen Teilchens der Dichte ρ=1 g/cm^3, welches sich mit der gleichen Geschwindigkeit bewegt, wie das zu untersuchende Partikel. Durch die Einführung eines Äquivalentdurchmessers, wie den aerodynamischen Durchmesser, werden viele Partikeleigenschaften, wie z. B. die Oberflächenbeschaffenheit, die Form und die Dichte auf einen Standard normiert. Hat ein Partikel einen aerodynamischen Durchmesser von z. B. 1 μm, so verhält es sich aerodynamisch genau wie ein 1 μm Wassertröpfchen unter Vernachlässigung der Form und der Dichte des Partikels. Aus dem aerodynamischen Durchmesser kann durch folgende Gleichung der physikalische Durchmesser bestimmt werden [*Hinds*, 1982]:

$$\mathrm{d}_e = \mathrm{d}_a \cdot \left(\frac{\rho_p}{\rho_0 \cdot \chi} \right)^{1/2}, \tag{2.3}$$

wobei:
d_e der physikalische Durchmesser [μm],
d_a der aerodynamische Durchmesser [μm],
ρ_p die Dichte des Partikels [g/cm^3],
ρ_0=1 g/cm^3 Einheitsdichte und
χ die Abweichung von der Kugelförmigkeit des Partikels, ausgedrückt als Formfaktor ('shape factor'), ist.

Die Methode der Größenbestimmung durch eine Geschwindigkeitsmessung wird auch in kommerziell erhältlichen Geräten verwendet (z. B. API Aerosizer, Amherst Process Instruments, Inc., Hadley, MA). Eine ausführliche Beschreibung der Kalibration und der

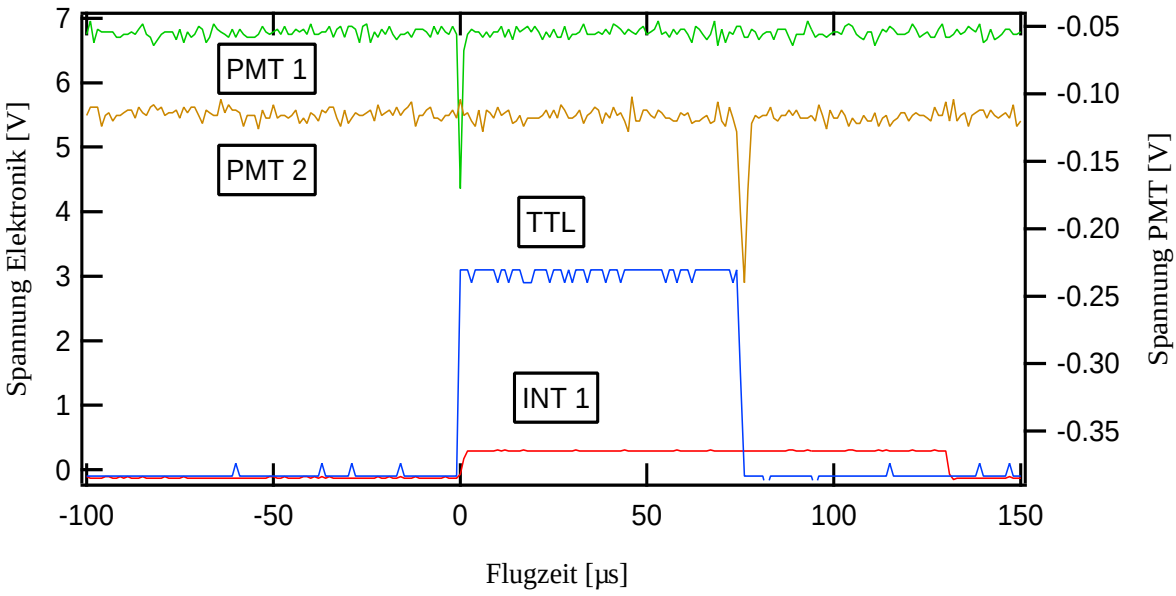

Abb. 2.3: Flugzeit eines Partikels mit einem Durchmesser von 0.993 μm.

Eigenschaften eines API Aerosizer ist in [*Cheng et al.*, 1993] zufinden.
An zwei Messungen, die mit dem SPLAT durchgeführt wurden, soll diese Geschwindigkeitsmessung beispielhaft gezeigt werden. Die Abb. 2.3 zeigt die Signale der beiden Photomultiplier ('PMT 1+2') beim Durchflug eines Latex-Partikels mit einem Durchmesser

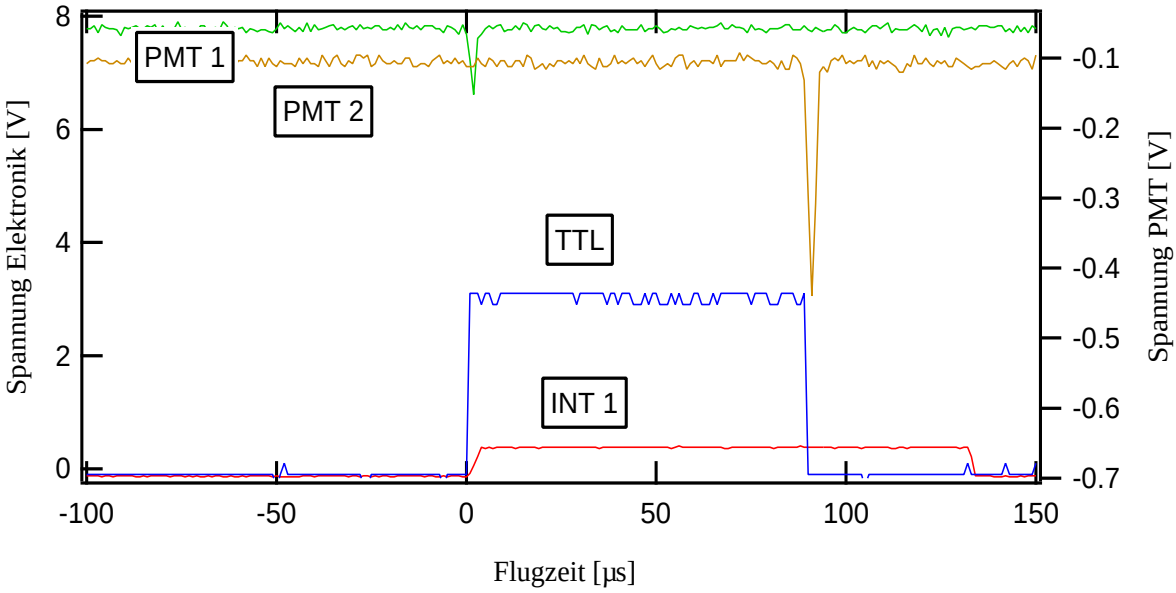

Abb. 2.4: Flugzeit eines Partikels mit einem Durchmesser von 2.5 μm.

von 0.993 μm. Das Integral des ersten PMT-Signals wird mit 'INT 1', der TTL-Puls, welcher ein Maß für die Flugzeit des Partikels ist, mit 'TTL' bezeichnet. Aus der Weiterverarbeitung des TTL-Pulses wird dann die Partikelgröße bestimmt. Zum Vergleich ist in Abb. 2.4 die gleiche Messung eines Latex-Partikels mit einem Durchmesser von 2.5 μm dargestellt. Das Partikel mit einem Durchmesser von 0.993 μm benötigt eine Zeit von 74 μs, um die 20 mm Flugstrecke innerhalb des Binoculars zu durchqueren. Dagegen beträgt die Flugzeit des zweiten Partikels 88 μs. Damit kann die Geschwindigkeit der beiden Partikel berechnet werden. Für das erste Partikel ergibt sich 20 mm / 74 μs = 270 m/s und für das zweite 20 mm / 88μs = 227 m/s. Diese Geschwindigkeiten können mit Hilfe einer Kalibrationsfunktion in eine Partikelgröße übertragen werden (siehe Kap. 4.3.1).

Kapitel 3

Gesamtaufbau des SPLAT

3.1 Aufbau und Messprinzip des SPLAT

Das SPLAT soll als Aerosolmassenspektrometer in der Lage sein, in-situ die Größe und die chemische Zusammensetzung einzelner Partikel zu bestimmen. Dazu wurde der in Abb. 3.1 dargestellte Aufbau entwickelt. Der Rezipient besteht aus zwei Vakuumkammern und zwei linearen Flugzeit-Massenspektrometern (auch TOF: Time-of-Flight). In der Vorkammer wird die Gasphase von der Partikelphase getrennt. In der Hauptkammer erfolgt die Bestimmung der Partikelgröße und der chemischen Zusammensetzung des Partikels (eine technische Zeichung des Rezipienten befindet sich in Anhang A). Die Partikel fliegen nach dem Eintritt in die Hauptkammer durch das so genannte „Binocular“, das durch zwei Laserlichtschranken, die in einem festen Abstand angebracht sind, die Flugzeit eines Partikels misst. Das Binocular ist einem Fernglas mit zwei unabhängigen Strahlengängen nachempfunden und hat daher seinen Namen erhalten. Anhand dieser Messung kann dessen Größe bestimmt werden (siehe Kap. 3.3). Gemessen wird die Flugzeit durch eine Elektronik, welche in Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt des Forschungszentrums entwickelt und aufgebaut wurde. Die Detektion der Partikel dient außerdem als Triggersignal für den Excimer-Laser. Eine ebenfalls in der Elektronikwerkstatt entworfene und aufgebaute PC104-Messkarte löst diesen Trigger-Puls aus. Der PC104-Standard beschreibt ein offenes Bus-System für Kleinstcomputer, welches von vielen Firmen unterstützt wird und aufgrund seiner kleinen Größe (Maße: 152 mm x 130 mm x 140 mm), seines geringen Gewichts sowie seiner guten elektromagnetischen Abschirmbarkeit für Instrumentensteuerungen in Flugzeugen besonders gut geeignet ist. Die PC104-Messkarte konnte mit einem Field Programmable Gate Array (Fpga) realisiert werden. Diese Bausteine können mit Hilfe einer Programmiersprache (ähnlich der Programmiersprache C) programmiert werden und sind dann in der Lage komplexe Hardwaresteuerungen automatisiert durchzuführen. Die PC104-Messkarte liest die

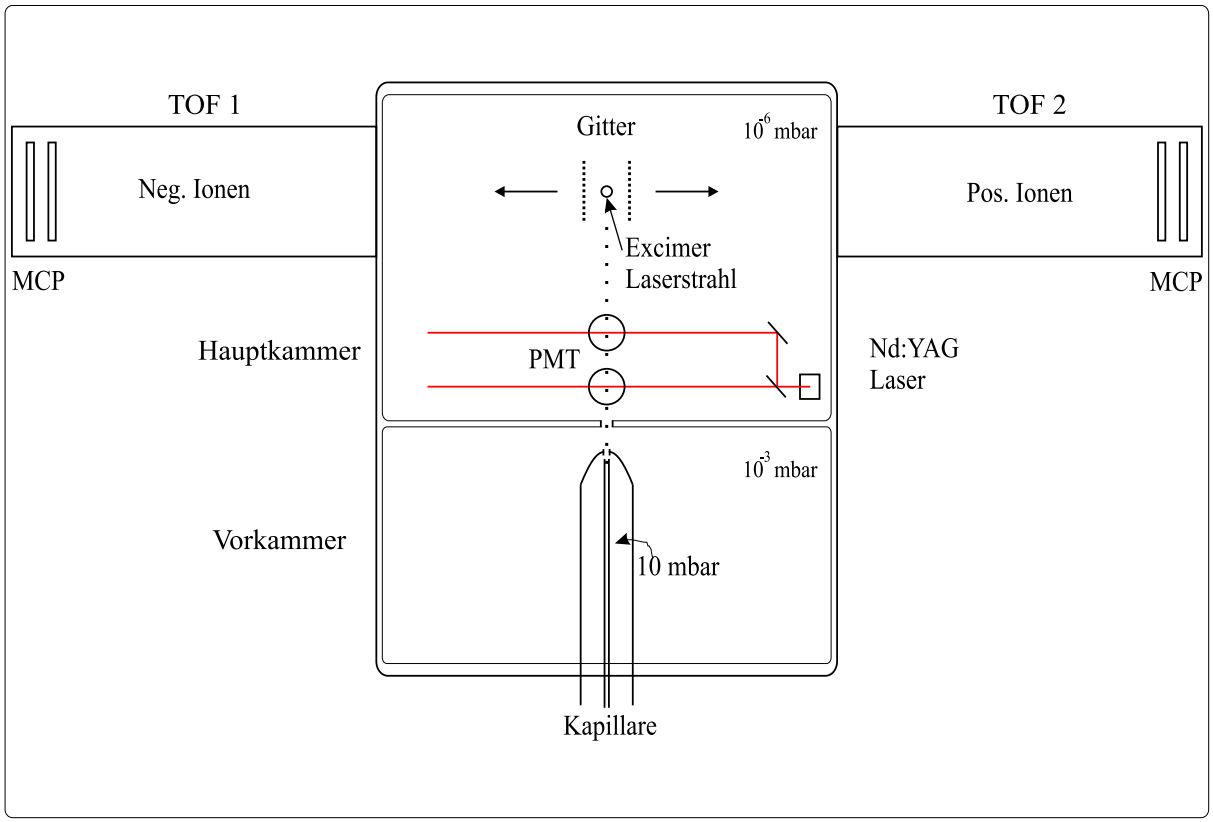

Abb. 3.1: Schematische Darstellung des SPLAT-Systems.

Partikelflugzeit in den PC104-Rechner ein und löst nach einer gewissen Zeit das Trigger-Signal für den Excimer-Laser aus. Das Trigger-Signal muss den Excimer-Laser genau dann auslösen, wenn das Partikel am Laserpunkt angelangt ist. Der Excimer-Laser verdampft und ionisiert das Partikel dann ganz oder teilweise durch einen Laserpuls (siehe 3.5). Senkrecht zur Flugbahn der Partikel am Ionisationspunkt befinden sich Gitter und die Flugzeit-Röhren des Massenspektrometers. Die dabei entstehenden positiven und negativen Ionen werden durch eine Hochspannung beschleunigt, die an den Gittern anliegt. Die Gitter sind in einem Winkel von 90° zur Flugrichtung der Partikel angebracht. In den beiden Time-of-Flight-Röhren fliegen die Ionen gleichförmig, also nicht beschleunigt weiter (siehe Kap. 3.6) und treffen dann auf die Multichannelplates (MCP). Durch diese Flugzeit innerhalb der TOF-Röhren separieren die Ionen nach ihrer Masse. Massereichere Ionen der gleichen Ladung erreichen die MCP´s, später als masseärmere Ionen. Die Multichannelplates erzeugen durch Elektronenvervielfachung einen Strom, der proportional zu den detektierten Ionen ist. Dieser wird durch eine Digitizer-Karte mit 2 GS/s der Fa. Acqiris in einen Rechner mit einem Pentium II Prozessor eingelesen. In Abb. 3.2 ist ein Foto des SPLAT abgebildet. Das gesamte Gerät wurde in ein hori-

zontal teilbares Aluminium-Flugzeugrack eingebaut. Dies ist nötig, da das Gewicht und die Ausmaße des SPLAT ansonsten zu groß für den Einbau in ein Flugzeug wären. Der

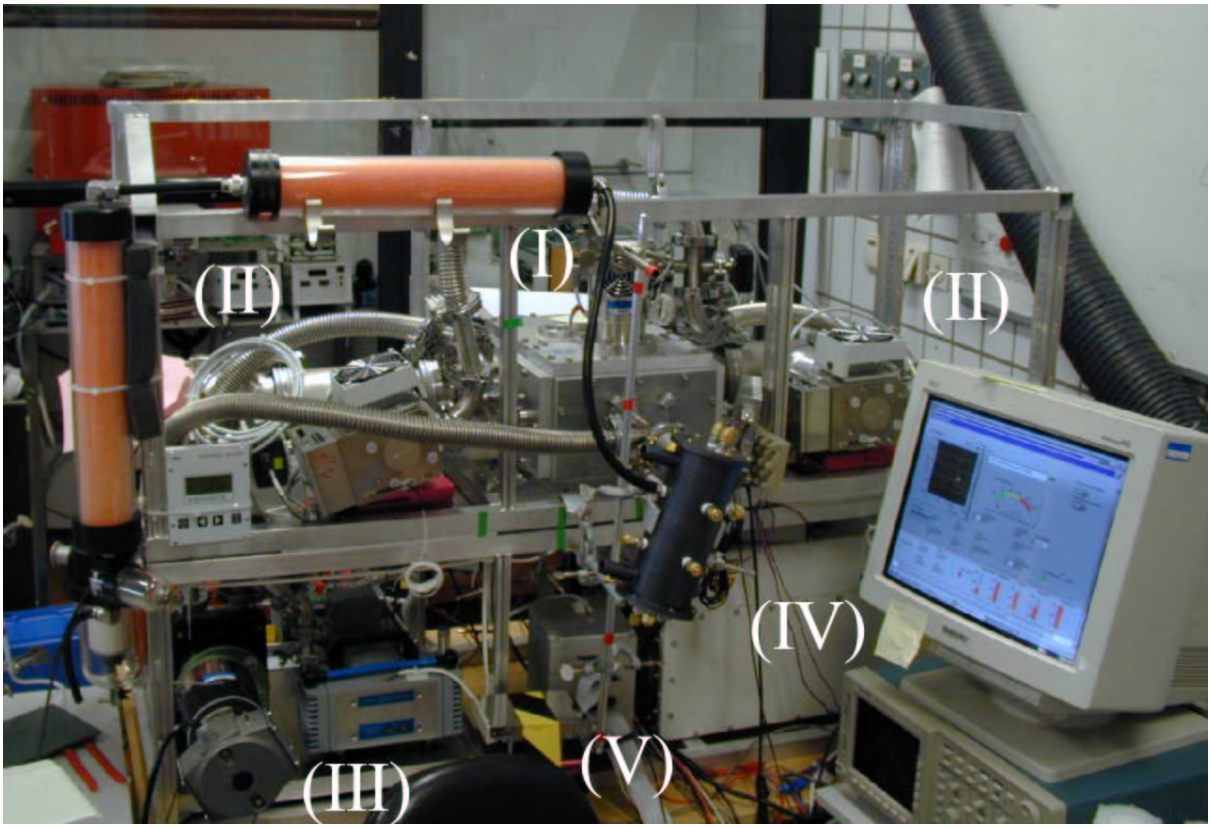

Abb. 3.2: Das SPLAT-System mit: (I) Rezipient, (II) Flugröhren und TMP, (III) Vorpumpen, (IV) Excimer-Laser, (V) PC104-Rechner.

obere Teil des Racks enthält den Rezipienten (I), der unterhalb der orangenen Diffusionstrockner angebracht ist. Links und Rechts vom Rezipienten befinden sich die Flugröhren (II) mit den Turbomolekularpumpen. Zusätzlich sind hier die Hochspannungsversorgung für das Massenspektrometer und der Rechner (Acqiris) zur Erfassung der Massenspektren eingebaut. Im unteren Teil des Racks sind, wie auf dem Foto zu erkennen ist, die Vorpumpen(III), der Excimer-Laser (IV) und der PC104-Rechner (V) eingebaut.

3.2 Überführung der Partikel ins Vakuum

3.2.1 Allgemeiner Aufbau des Einlasssystems

Mit Hilfe von zwei differentiellen Druckstufen werden die Partikel von der Gasphase getrennt. Die Außenluft wird durch eine Kapillare mit einem Innendurchmesser von

250 μm und einer Länge von 300 mm in die erste Druckstufe eingesaugt. Dieser Durchmesser wurde gewählt, da ein größerer Durchmesser der Kapillare zwar die Anzahl der detektierten Partikel ansteigen lässt, dafür aber den Druck in der Hauptkammer stark erhöhen würde. Der experimentell ermittelte Volumenstrom durch die Kapillare beträgt 85 ml/min. Damit würden mit dem SPLAT bei einer Anzahlkonzentration von 8.8 #/cm^3, unter der Annahme, dass keine Verluste auftreten,

$$85\ \frac{\text{ml}}{\text{min}} \cdot 8.8\ \frac{\#}{\text{cm}^3}\ =\ 748\ \frac{\#}{\text{min}}, \tag{3.1}$$

also ca. 750 Partikel pro Minute gemessen werden.
Eine Drehschieberpumpe der Fa. Alcatel (Typ 221SD) bepumpt die erste Druckstufe auf einen Druck von ungefähr 4 mbar. Die Partikel gelangen aufgrund ihrer größeren Trägheit durch eine 1 mm Blende in die nächste Druckstufe. Der Abstand der Kapillare von der Blende beträgt ca. 1 mm. In der Vorkammer wird durch eine Turbomolekularpumpe (TMP) der Fa. Pfeiffer Vacuum (Typ TMU 071 UP) ein Druck von 10^{-3} mbar erreicht. Eine Membranpumpe (Fa. Vacuubrandt, MZ2D) erzeugt das zum Betrieb der Turbomolekularpumpen benötigte Vorvakuum. Durch eine weitere 1 mm Blende gelangen die Partikel in die Hauptkammer. Zwei Turbomolekularpumpen (Fa. Pfeiffer Vacuum, Typ: TMH 261 UP) erzeugen in der Hauptkammer einen Druck von 10^{-6} mbar. Diese beiden Pumpen sind an den Enden der TOF-Röhren angebracht, da hier der Druck am niedrigsten sein muss. Wird der Druck in diesem Bereich zu hoch, können elektrische Überschläge durch die anliegende Hochspannung im Massenspektrometer auftreten.

3.2.2 Abschätzung des Partikelstrahlradius

Aus rein geometrischen Überlegungen kann eine Abschätzung über den Partikelstrahlradius durchgeführt werden. Wie in Abbildung 3.3 dargestellt, wird durch die Kapillare mit Radius a und die letzte Blende zwischen Vor- und Hauptkammer mit Radius b ein rechtwinkliges Dreieck definiert. Da der Abstand zwischen Kapillare und letzter Blende ca. 2 mm beträgt, kann mit Hilfe folgender Gleichungen der Winkel α bestimmt werden:

$$\tan\alpha = \frac{b}{2\ mm + x_0}, \tag{3.2}$$

und

$$\tan\alpha = \frac{a}{x_0}. \tag{3.3}$$

Hierbei ist a=125 μm der Radius der Kapillaren und b=0.5 mm der Radius der Blende. Durch Einsetzen und Auflösen nach $\tan\alpha$ ergibt sich:

$$\tan\alpha = \frac{b-a}{2\ mm}, \tag{3.4}$$

und damit für α=10.6°. Der gesuchte Partikelstrahlradius y kann mit der folgenden

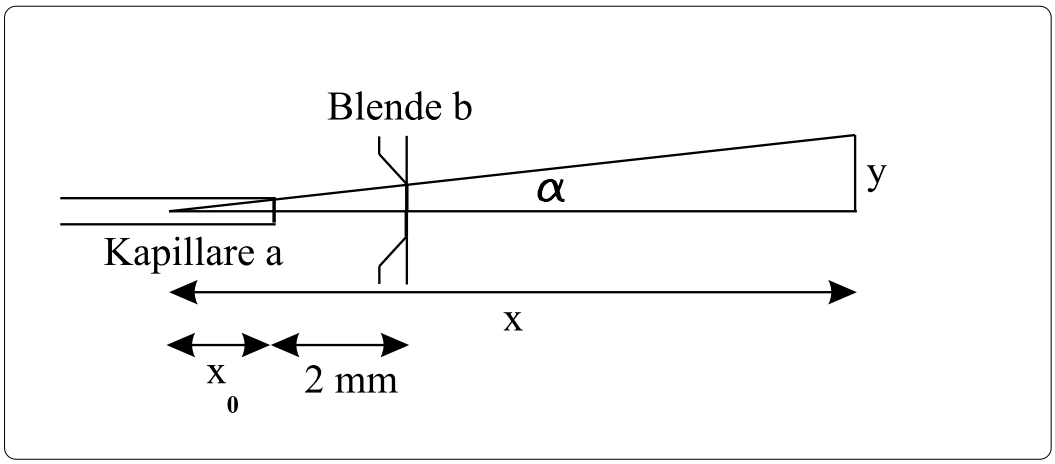

Abb. 3.3: Divergenz des Partikelstrahls.

Gleichung berechnet werden

$$y_{1/2} \ = \ \tan\alpha \cdot x_{1/2} = \frac{b-a}{2\ mm} \cdot x_{1/2}, \tag{3.5}$$

wobei x_1 = 13.7 mm für den 1. Laserstrahl und x_2 = 33.7 mm für den 2. Laserstrahl ist. Mit diesen Werten erhält man für den ersten Partikelstrahlradius y_1 = 2.6 mm und für den zweiten y_2 = 6.3 mm. Diese Werte liegen deutlich über den beobachteten Radien. Ein dünn mit Fett bestrichenes Deckglas wurde in den Partikelstrahl an einem definierten Abstand befestigt. Die Partikel bleiben an dem Deckglas haften und können mit Hilfe eines Mikroskops untersucht werden. Es wurde in einem Abstand des Deckglases zur Kapillare von x=203 mm ein Partikelstrahlradius von y=5 mm gemessen. Mit Hilfe des Dreisatzes kann der Partikelstrahlradius an den beiden Lasern auf einen Wert von y_1 = 0.4 mm und für den zweiten y_2 = 0.8 mm berechnet werden. Der Partikelstrahl liegt also, bei optimaler Justage, vollständig innerhalb des Nd:YAG-Laserstrahls (Durchmesser D=1 mm), d.h. es werden sämtliche Partikel detektiert.

3.2.3 Strömungsmechanische Modellrechnung

Um die thermodynamischen Verhältnisse an der Kapillare zu bestimmen, wurde eine Modellrechnung mit dem Programm CFX 4.4 der Fa. AEA Technology durchgeführt. Dieses Programm ist in der Lage die strömungsmechanischen Eigenschaften eines Fluids mittels finiter Volumenelemente zu bestimmen. Bei der Berechnung sollte davon ausgegangen werden, dass auf der einen Seite der Kapillare Umgebungsdruck und auf der anderen Seite ein Druck von 10 mbar herrscht. Außerdem wurde das Gas als kompres-

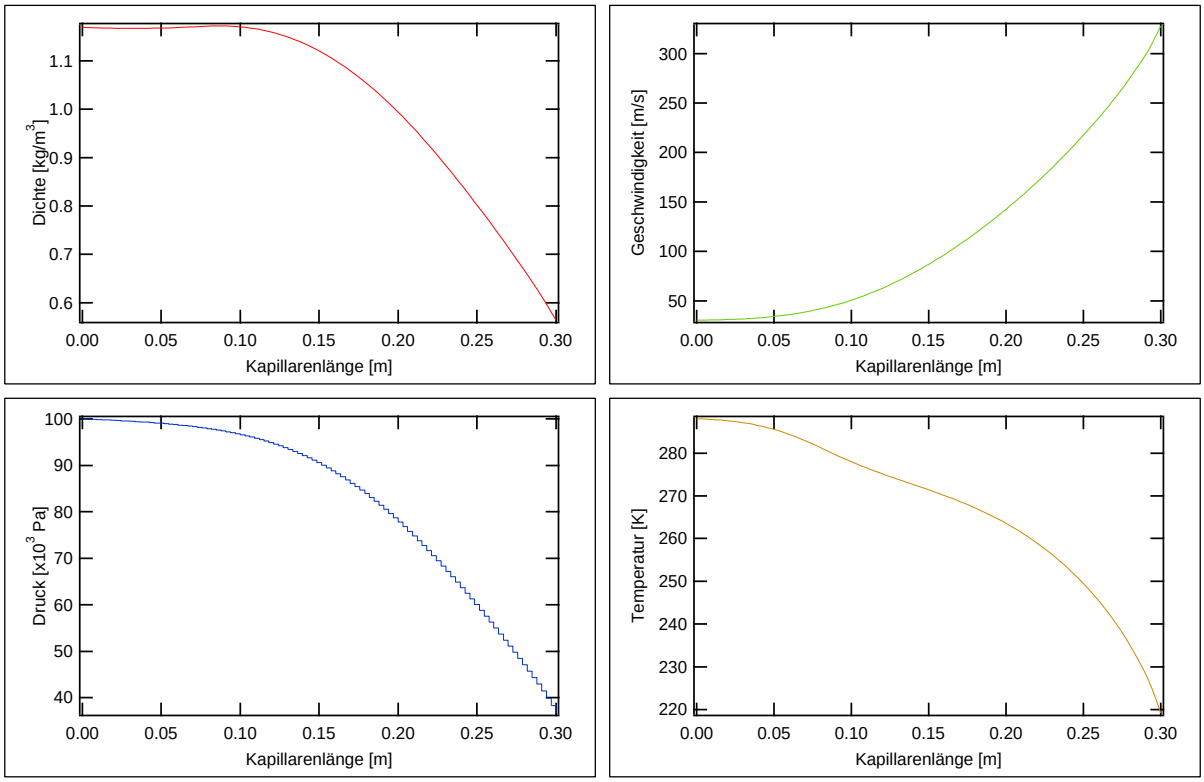

Abb. 3.4: Simulation der thermodynamischen Verhältnisse innerhalb der Kapillare.

sibel angenommen und die Einstellung 'slip condition' benutzt, d.h. die Reibung an der Wand wird vernachlässigt, weshalb sich keine Grenzschicht ausbildet. Die Länge der Kapillare beträgt 300 mm bei einem Innendurchmesser von 250 μm. Zuerst wurde das Strömungsfeld der Gasphase bestimmt und dann simuliert, wie sich Partikel mit verschiedenen Durchmessern durch die Kapillare bewegen. Da das Verhältnis von Länge zu Durchmesser der Kapillare sehr groß ist, konnte mit dem Programm nur die Kapillare selbst simuliert werden. Die Verhältnisse hinter der Kapillare, also die beiden Blenden usw. konnten nicht mit modelliert werden. In Abb. 3.4 sind die wichtigsten Parameter der Gasphase (Dichte, Geschwindigkeit, Druck und Temperatur des Gases) in Abhängig-

keit von der Position in der Kapillare aufgetragen. Die Abszisse zeigt die Position von 0 bis 0.3 m innerhalb der Kapillare. Nach 0.3 m Länge mündet die Kapillare ins Vakuum. Am Ausgang der Kapillare ins Vakuum hat das Gas folgende thermodynamische Eigenschaften:
1) Dichte: ϱ=0.56 $\frac{kg}{m^3}$
2) Geschwindigkeit: v=328 m/s
3) Temperatur: T=220 K
4) Druck: p=367 mbar
Die Gasgeschwindigkeit liegt mit 328 m/s bei einer Mach-Zahl von M=1.1 und damit leicht über Schallgeschwindigkeit. In [*Dahneke und Cheng*, 1979] ist eine analytische Berechnung der Verhältnisse innerhalb einer 0.32 m langen Kapillare mit einem Durchmesser 500 μm beschrieben. Die Gasgeschwindigkeit liegt hier bei M=1 und der Druck am Ausgang der Kapillare bei 286 mbar. Diese Berechnungen stimmen mit der oben besprochenen Modellrechnung sehr gut überein, vor allem im Hinblick auf die unterschiedlichen Durchmesser der Kapillaren. Die Modellrechnung liegt außerdem im Bereich der in der Literatur beschriebenen Werte [*Cheng und Dahneke*, 1979; *Kievit*, 1995; *Wutz et al.*, 1992]. Die Temperatur fällt in Bezug zur Außentemperatur von 288 K um 68 K auf 220 K. Es kann also mit dem Einfrieren der Partikel gerechnet werden [*Dahneke et al.*, 1974]. Stark verschmutzte Partikel können aber in diesem Temperaturbereich durchaus noch in flüssigem Zustand vorliegen. Durch das Einfrieren wird das Abdampfen flüchtiger Bestandteil des Partikels deutlich reduziert.
Um den Einfluss der Reibung an der Wand der Kapillare auf die strömungsmechanischen Verhältnisse beurteilen zu können, wurde eine weitere Simulation durchgeführt. Durch die Einstellung 'no slip condition' wurde die Reibung durch die Wand berücksichtigt, was zur Ausbildung einer Grenzschicht führt. In Abb. 3.5 sind die wichtigen Observablen Geschwindigkeit, Druck, Temperatur und Dichte des Gases im Querschnitt am Austritt ins Vakuum dargestellt. In der Mitte der Kapillare ist die Geschwindigkeit, der Druck und die Dichte erwartungsgemäß am größten, wogegen die Temperatur hier minimal wird. Die Abb. 3.6 zeigt die Machzahl am Ausgang der Kapillare. Auch hier ist wieder die Ausbildung einer Grenzschicht zu beobachten. Insgesamt trägt die Grenzschicht zur Verlangsamung des Gases und damit auch der Partikel bei. Die große Änderung der Gasgeschwindigkeit zum Rand hin verursacht einen großen Unterschied, je nachdem ob sich ein Partikel am Rand oder in der Mitte der Kapillare bewegt. Es sollte dann die Geschwindigkeit von 3 Partikelgrößen in der Mitte der Kapillaren mit diesem Strömungsfeld berechnet werden (siehe Tab. 3.1). Als Partikeldichte wurde die Dichte von Latex ϱ=1.05 $\frac{kg}{m^3}$ benutzt. Der Fehler der gemessenen Geschwindigkeit ist die Standardabweichung der Geschwindigkeitsverteilung. Der Einfluss der Partikel auf das Strömungsfeld

Partikeldurchmesser [μm]	berechnete Geschwindigkeit [m/s]	gemessene Geschwindigkeit [m/s]
0.5	305.1	345±27
1	276	309±18
2.5	207.3	263±7

Tab. 3.1: Vergleich der berechneten mit den gemessenen Geschwindigkeiten einzelner Partikelgrößen.

musste bei dieser Berechnung vernachlässigt werden. Zusätzlich sind in der Tabelle noch Geschwindigkeiten von Latex-Partikeln eingetragen, die mit dem SPLAT gemessen wurden (siehe Kap. 4.3). Die berechneten Geschwindigkeiten können aber nur näherungsweise mit den gemessenen verglichen werden, da die beiden letzten Druckstufen bis zum Binocular nicht mit modelliert werden konnten. An den beiden Druckstufen werden die Partikel nochmals beschleunigt, weshalb die berechnete Geschwindigkeit durchgehend

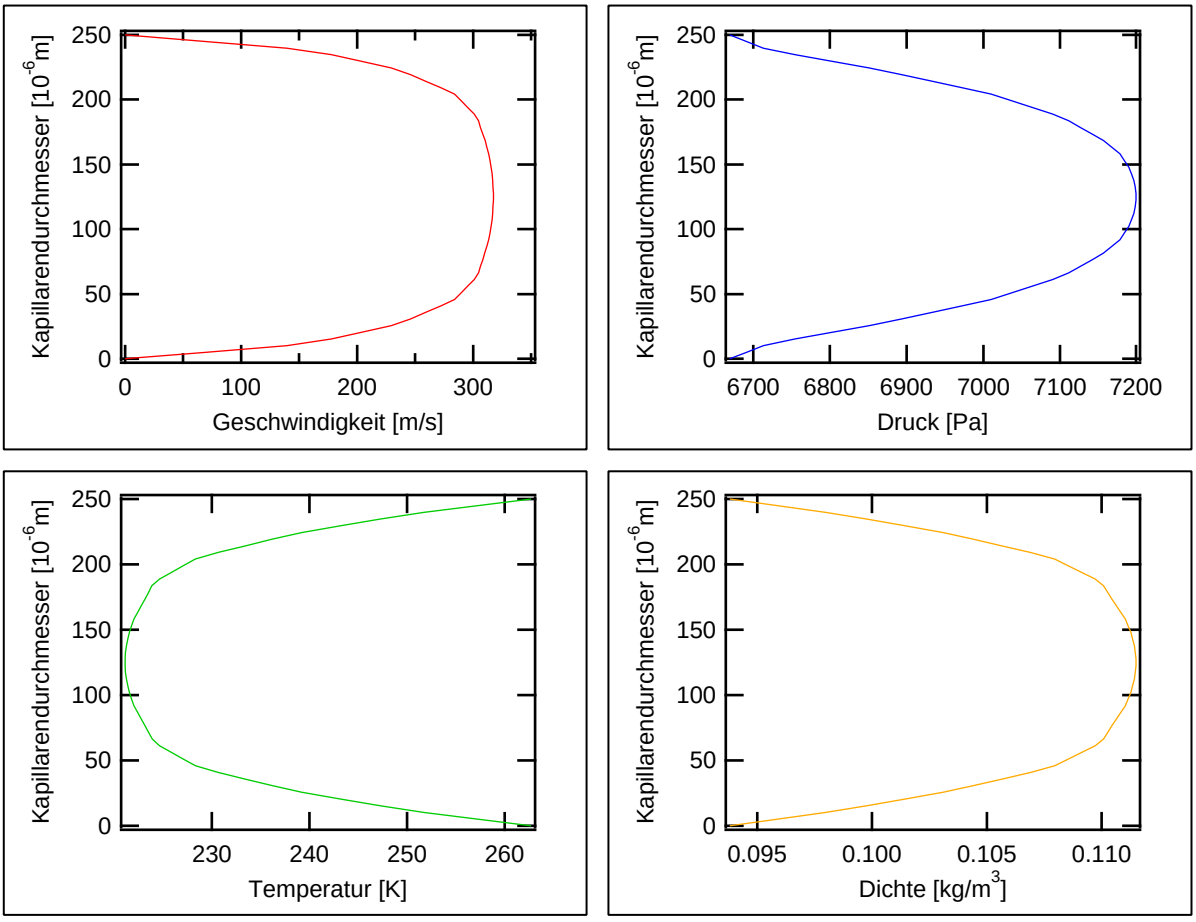

Abb. 3.5: Simulation der strömungsmechanischen Verhältnisse am Ausgang der Kapillare.

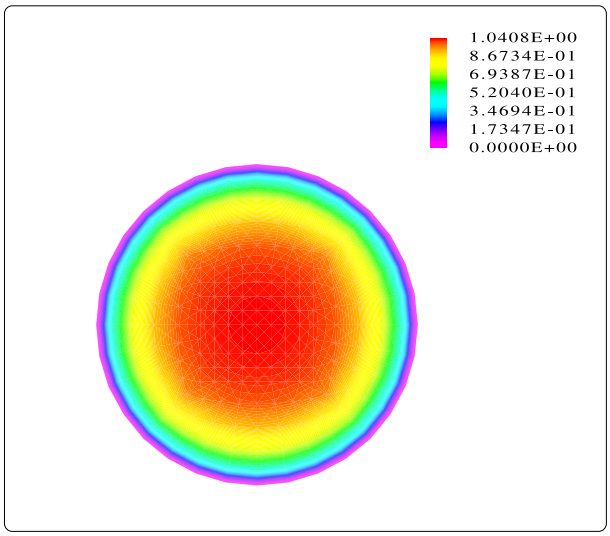

Abb. 3.6: Die Machzahl im Querschnitt am Ausgang der Kapillare.

kleiner ist als die gemessene (siehe Abb. 3.7). Dies kann außerdem durch die Meßungenauigkeit bei der Bestimmung der Geschwindigkeit (Messung der Flugstrecke, d.h. des Abstandes der beiden Laser ist fehlerbehaftet) verursacht werden. Immerhin liegt die Abweichung zwischen Berechnung und Experiment bei maximal 20%.

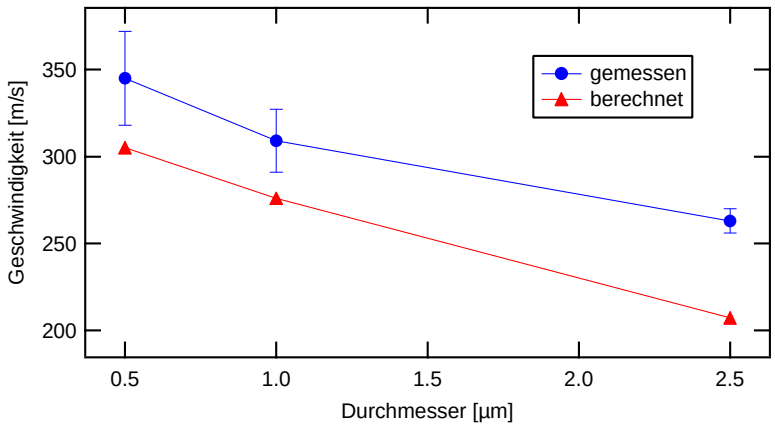

Abb. 3.7: Vergleich der berechneten mit den gemessenen Geschwindigkeiten.

3.3 Optische Strahlführung

Die Größenbestimmung der Partikel erfolgt mit Hilfe des so genannten Binoculars (Technische Zeichnung in Anhang A). Ein frequenzverdoppelter Nd:YAG Laser der Firma CristaLaser (Typ CRL-GCL-100-S) erzeugt einen Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 532 nm. Dieser Laser wurde sowohl wegen seiner hohen Laserleistung von 100 mW, als auch wegen seiner geringen Abmessungen (30x30x120 mm) gewählt. Der Laserstrahl wird über den Spiegel 1 durch ein Fenster in den Rezipienten eingekoppelt, siehe Abb. 3.8. Spiegel 2 lenkt den Laserstrahl um 90° wieder in eine waagerechte

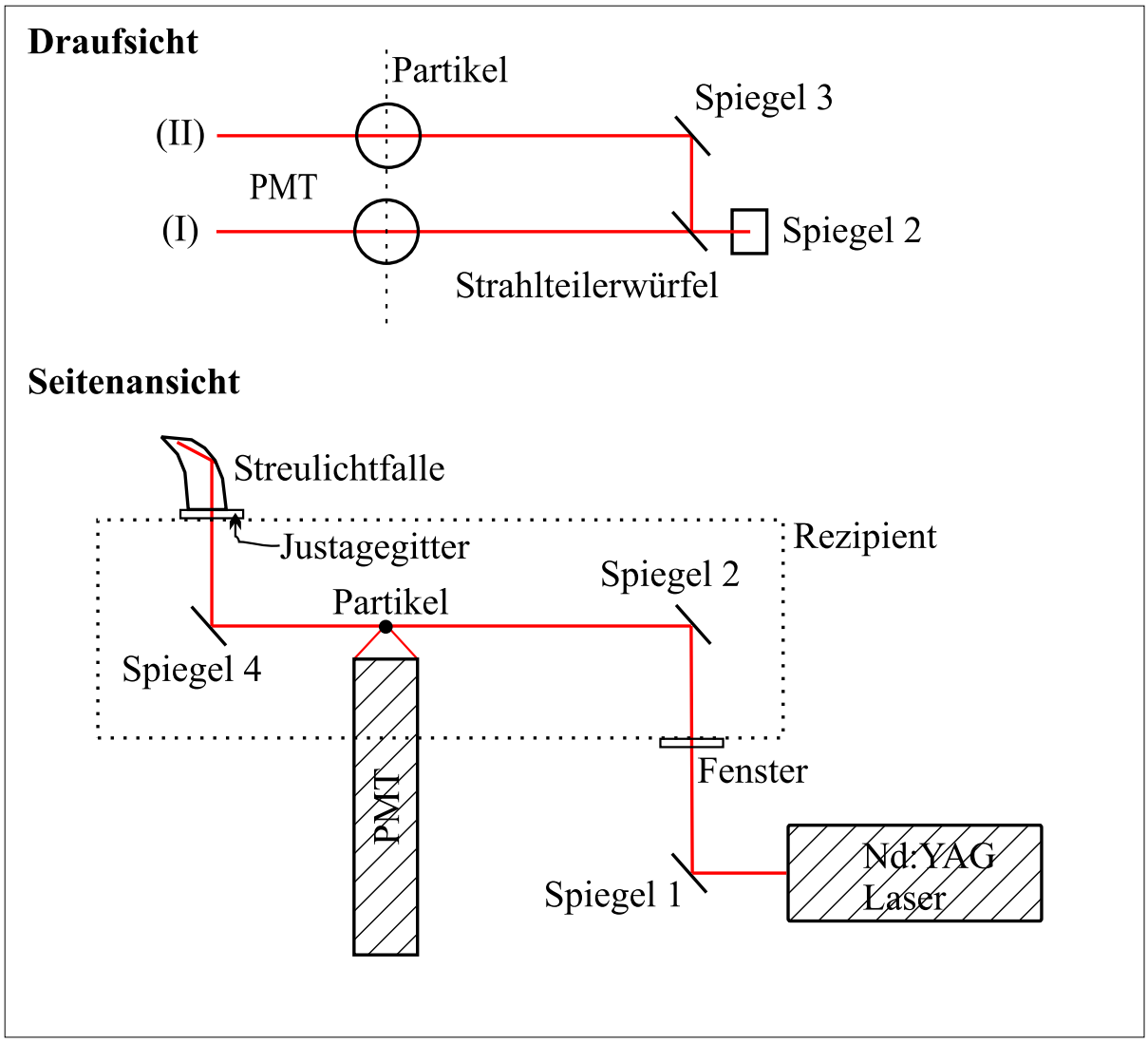

Abb. 3.8: Aufbau des Binoculars.

Position. Durch den Strahlteilerwürfel und Spiegel 3 entstehen zwei parallele Strahlen. Die Gesamtleistung von 100 mW teilt sich auf in 35 mW bei Strahl (I) und 35.5 mW

bei Strahl (II). Beide Strahlen des Binoculars besitzen damit vergleichbare Leistungen. Gemessen wurde dies mit einem Energie- und Leistungsmeter der Firma Coherent (Typ Fieldmaster GS). Der Verlust von 30 % entspricht etwa den zu erwartenden Verlusten durch Reflexionen an den verschiedenen Grenzflächen (4 % pro Grenzfläche) und den Verlusten an den Spiegeln und dem Strahlteilerwürfel (jeweils ca. 5 %).
Bewegt sich ein Partikel senkrecht zu den beiden Laserstrahlen, werden durch die beiden Photomultiplier unter einem Winkel von 90° zwei Lichtblitze detektiert (siehe Abb. 3.4). Für den Aufbau wurden zwei Photomultiplier der Fa. Hamamatsu (Typ Head-On-Type R1463) gewählt, da sie sich durch die geringen geometrischen Abmessungen gut gegen Vakuum abdichten lassen. Außerdem besitzen sie eine hohe Verstärkung bei sehr geringem Dunkelstrom (Verstärkung: 10^6 und Dunkelstrom (Typ.): 4 nA) und eine ausreichend große Detektorfläche (Durchmesser: 13 mm). Da der Abstand der beiden Laser zueinander bekannt ist, kann aus der Flugzeit die Geschwindigkeit des Partikels berechnet werden. Die Flugzeit korreliert mit der aerodynamischen Größe der Partikel und dient damit der Bestimmung der Partikelgröße (siehe Kap. 2.2). Spiegel 4 koppelt die beiden Laserstrahlen wieder aus dem Rezipienten. Durch eine Glasplatte mit Millimeterskala kann die Position der Laserstrahlen abgelesen und damit eine Justage durchgeführt werden. Im laufenden Betrieb wird das Fenster durch zwei Streulichtfallen (Wood´sche Hörner) verschlossen. Damit wird das Hintergrundstreulicht reduziert und es entsteht eine geschlossene Strahlführung, wodurch Verletzungsgefahr durch die starke Laserstrahlung des Klasse III-Lasers minimiert wird. Andere Messgeräte nutzen keine zwei Laserstrahlen zur Messung der Partikelgröße. Stattdessen wird durch eine Optik ein Laserstrahl zur Partikeldetektion und in einem definierten Abstand der Ablationslaserstrahl in den Rezipienten eingekoppelt [*Murphy und Thomson*, 1995], [*Carson et al.*, 1995], [*Coggiola et al.*, 2000]. Durch die Verzögerung zwischen Triggerlaser und Ablationslaser kann die Partikelgröße bestimmt werden. Ein solches Messgerät ist jedoch nur in der Lage, jeweils eine Partikelgröße zu messen. Durch Variation der Verzögerungszeit können verschiedene Partikelgrößen gemessen werden. Die Verwendung nur einer Optik für beide Laserstrahlen hat zusätzlich den Nachteil, dass die Optik nicht auf eine Wellenlänge optimiert werden kann. Bei diesem Aufbau ist im übrigen die gleichzeitige Messung von negativen und positiven Massenspektren nicht möglich. Die Hochspannung des Massenspektrums muss bei der Messung einer anderen Polarität umgepolt werden.

3.4 Aufbau und Eigenschaften der Detektionsoptik

Zur Messung des Streulichts eines Partikels wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Detektionsoptik entwickelt (siehe Abb. 3.9). Die Aufgabe der Detektionsoptik ist es, möglichst viel Streulicht des Partikels auf den Detektor abzubilden. Je kleiner die Brennweite der Linse 2 ist, desto näher muss das Streuzentrum an der Linse sein, d.h. der Raumwinkel, der auf den Detektor abgebildet wird, ist größer. Je größer der Durchmesser der Linse, umso größer ist der Raumwinkel, der eingekoppelt wird. Die Kondensorlinse 2 muss also einen möglichst großen Durchmesser bei kleiner Brennweite besitzen. Der Quotient aus Brennweite und Durchmesser der Linse wird als f-Zahl bezeichnet. Die f-Zahl der Linse muss also folglich möglichst klein sein. Für die Detektionsoptik wurde eine asphärische Kondensorlinse mit einer f-Zahl von 0.71 verwendet (Linsendurchmesser 12 mm mit einer Brennweite von 8.5 mm). Die Detektionsoptik konnte mit zwei Bikonvexlinsen und einer Blende realisiert werden. Die Position der Linsen und der Blende kann durch die Abbildungsgleichung dünner Linsen berechnet werden. Diese Gleichung wird für Linse 2 mit den Bezeichnungen aus Abb. 3.9 zu:

$$\frac{1}{c} + \frac{1}{b} = \frac{1}{g} \ , \tag{3.6}$$

Hierbei sind c die Gegenstandsweite, b die Bildweite und g die Brennweite der Linse. Das Streuzentrum liegt im Brennpunkt der Linse 2. Dadurch wird das Bild ins unendliche fokussiert ($a = g \ , \ b = \infty$). Eine weitere Linse bildet nun auf die Blende und damit auf den Detektor ab. Der Abstand a zwischen Linse 1 und der Blende B muss dementsprechend so groß wie die Brennweite der Linse 1 sein. Der Abstand zwischen Blende und Photomultiplier wurde so bestimmt, dass die 10 mm Detektorfläche vollständig ausgeleuchtet wird. Durch die Blende wird sichergestellt, dass möglichst wenig Hintergrundlicht auf den Photomultiplier fällt, um den Detektor mit optimaler Verstärkung zu betreiben. Der Durchmesser der Blende beträgt 1 mm.

3.4.1 Bestimmung des Öffnungswinkels der Detektionsoptik

Der Winkel, aus dem maximal Licht auf den Detektor fällt, wird durch die Linse 2 bestimmt. Die Linse besitzt durch die Fassung nur einen effektiven Durchmesser von d=10 mm, die Fassung bildet also eine Aperturblende für die Detektionsoptik. Da das Streuzentrum sich im Brennpunkt (g=8.5 mm) der Linse befindet, wird durch die halbe Aperturblende (d/2=5 mm) und den Abstand des Streuzentrums von der Linse ein rechtwinkliges Dreieck aufgespannt. Der Öffnungswinkel lässt sich nun nach folgender

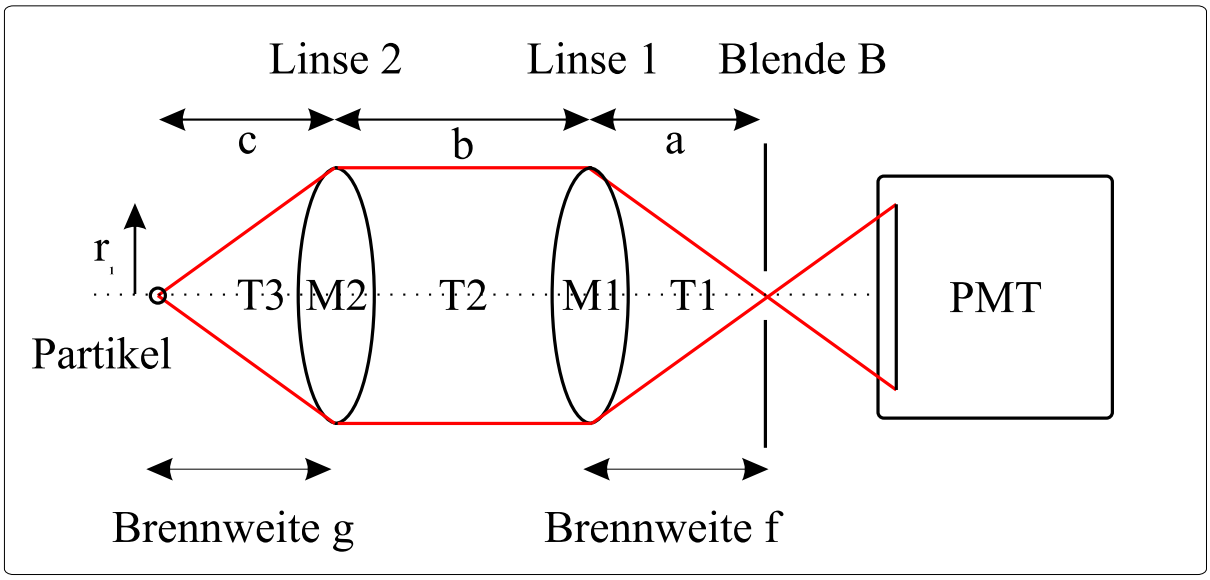

Abb. 3.9: Die Detektionsoptik.

Gleichung bestimmen:

$$\tan\alpha = \frac{\mathrm{d}/2}{\mathrm{g}} \tag{3.7}$$

Damit ergibt sich für $\alpha = 30.5°$, also für den Öffnungswinkel 60°.

3.4.2 Bestimmung der optischen Eigenschaften mittels der Matrixmethode

Um das Volumen zu bestimmen, aus dem Licht in die Optik eingestrahlt wird, wurde eine Rechnung mit Hilfe der Matrixmethode der geometrischen Optik durchgeführt ([*Demtröder*, 1995], [*Pedrotti et al.*, 1996]). Die Matrixmethode erlaubt die Berechnung der Strahlführung in optischen Systemen. Die zu lösende Gleichung lautet:

$$\begin{pmatrix} \alpha_2 \\ r_2 \end{pmatrix} = \widetilde{M}_{AB} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ r_1 \end{pmatrix}, \tag{3.8}$$

wobei $\alpha_{1/2}$ der Winkel zwischen Strahl und optischer Achse und $r_{1/2}$ die Höhe von der optischen Achse bezeichnet (jeweils bild- und gegenstandsseitig). Die Matrix $\widetilde{M}_{AB}$ setzt sich aus den einzelnen Teilmatrizen zusammen

$$\widetilde{M}_{AB} = \widetilde{T}_3 \widetilde{M}_2 \widetilde{T}_2 \widetilde{M}_1 \widetilde{T}_1.$$

Die Translationsmatrizen $\widetilde{T}_{1/2/3}$ beschreiben die Lichtwege zwischen bzw. zu den Linsen, während die Matrizen $\widetilde{M}_{1/2}$ die Lichtwege durch die Linsen beschreiben. Um den Rechenaufwand in Grenzen zu halten, musste die nicht-sphärische Krümmung und die Dicke der Linse vernachlässigt werden. Die Matrix für die dünne Linse lautet:

$$\widetilde{M} = \begin{pmatrix} 1 & -1/f \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

die Translationsmatrix mit Abstand a:

$$\widetilde{T} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ a & 1 \end{pmatrix}.$$

Durch Matrizenmultiplikation ergibt sich für die Detektionsoptik die folgende Abbildungsgleichung:

$$\begin{pmatrix} \alpha_2 \\ r_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ r_1 \end{pmatrix}, \tag{3.9}$$

mit folgenden Komponenten:

$$A = 1 - \frac{b}{g} + \left(- \left(1 - \frac{b}{g} \right) f^{-1} - g^{-1} \right) a \tag{3.10}$$

$$B = - \left(1 - \frac{b}{g} \right) f^{-1} - g^{-1} \tag{3.11}$$

$$C = c + \left(-\frac{c}{g} + 1 \right) b + \left(- \left(c + \left(-\frac{c}{g} + 1 \right) b \right) f^{-1} - \frac{c}{g} + 1 \right) a \tag{3.12}$$

$$D = - \left(c + \left(-\frac{c}{g} + 1 \right) b \right) f^{-1} - \frac{c}{g} + 1 \tag{3.13}$$

Hierbei sind (wie in Abb. 3.9 dargestellt) c, b, a die Abstände zwischen Streuzentrum-Linse 2, Linse 2-Linse 1 und Linse 1-Blende B. Mit g, f werden die Brennweiten von Linse 2 und 1 bezeichnet. Anhand dieser Gleichungen soll ein Spezialfall untersucht werden. Das Streuzentrum soll auf der optischen Achse liegen ($r_1 = 0$) und der Abstand von der Linse variiert werden. Durch die Blende fallen nur Lichtstrahlen auf den Detektor, die einen Abstand von $r_2 < 1$ mm von der optischen Achse besitzen. Aus Gleichung 3.9 ergibt sich, da $r_1 = 0$:

$$r_2 = C \cdot \alpha_1. \tag{3.14}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.12 und anschließendes Vereinfachen kann für r_2 folgende Gleichung aufgestellt werden:

$$r_2 = -c \cdot \alpha_1 + 8.5 \text{ mm} \cdot \alpha_1, \tag{3.15}$$

mit $a = 8.5$ mm, $b = 12$ mm, $f = 8.5$ mm, $g = 8.5$ mm. Befindet sich das Streuzentrum im Abstand der Brennweite ($c = g = 8.5$ mm) wird $r_2 = 0$, d.h. die Winkelabhängigkeit geht verloren. Das gesamte Licht, das aus dem Streuzentrum auf die Linse fällt, wird auf den Detektor abgebildet. Gleichung 3.15 kann nach c aufgelöst werden:

$$c = \frac{8.5 \text{ mm} \cdot \alpha_1 - r_2}{\alpha_1}, \tag{3.16}$$

Bei $\alpha = 1°$ wird Licht aus einem Bereich von 7.5 mm bis 9.5 mm für c auf den Detektor abgebildet. Bei größer werdendem α wird c immer kleiner (bei $\alpha = 10°$ liegt c noch zwischen 8.4 mm und 8.6 mm). Um dies zu überprüfen, wurde eine Messung mit folgendem Aufbau durchgeführt (siehe Abb. 3.10). Das Laserlicht einer Laserdiode

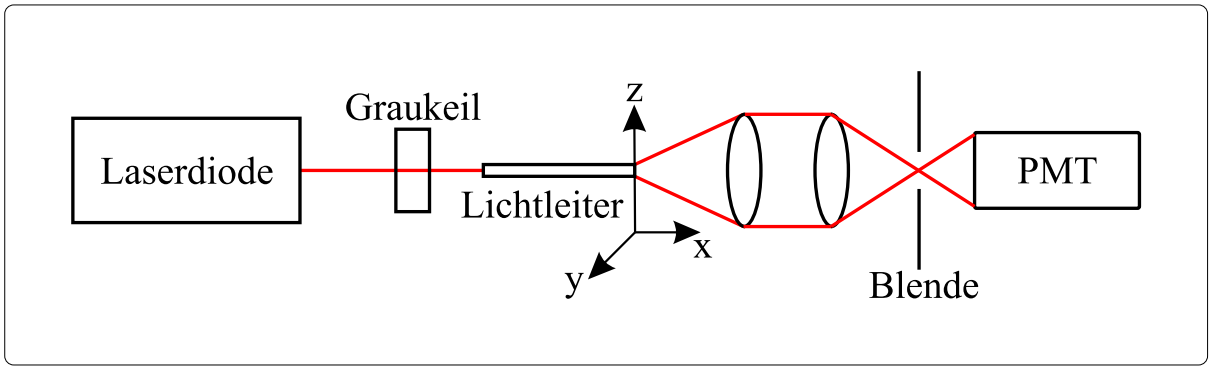

Abb. 3.10: Messaufbau zur Bestimmung des Messvolumens.

(Fa. Linos, Typ DLS15) wurde, durch einen Graukeil abgeschwächt, direkt auf einen Lichtleiter abgebildet. Der Lichtleiter konnte mit einem x-y-z-Verschiebetisch in Bezug auf die Detektionsoptik justiert werden. Der Verschiebetisch wird so eingestellt, dass die Position des Lichtleiters in y- und z-Richtung optimal ist, d.h. die maximale Intensität wird auf den Photomultiplier abgebildet. Nun kann der optimale Abstand bezüglich der x-Position bestimmt werden. Wie in Abb. 3.11 zu sehen ist, liegt dieser optimale Abstand zum Einkoppeln in die Detektionsoptik bei 4.8 mm±1.7 mm. Der angegebene Fehler entspricht der Standardabweichung, es wird also darüber hinaus noch Licht auf den Photomultiplier eingestrahlt. Der optimale Abstand liegt nicht im Bereich der Brennweite (f=8.5 mm), da die Dicke der Linse hier berücksichtigt werden muss. Die

eingesetzte Linse besitzt eine Dicke von 5.5 mm. Dies führt dazu, dass sich die Hauptebene 2.5 mm innerhalb der Linse befindet. Das Streuzentrum sollte also optimalerweise von der Hauptebene 4.8 mm+2.5 mm=7.3 mm oder von der Linsenoberfläche 4.8 mm entfernt sein. Das Volumen, aus dem Licht auf den Detektor abgebildet wird, stimmt mit der obigen Rechnung gut überein. In y- und in z-Richtung kann noch Licht aus dem Doppelten des Blendendurchmessers auf den Photomultiplier gelangen (Blendendurchmesser: 1 mm).

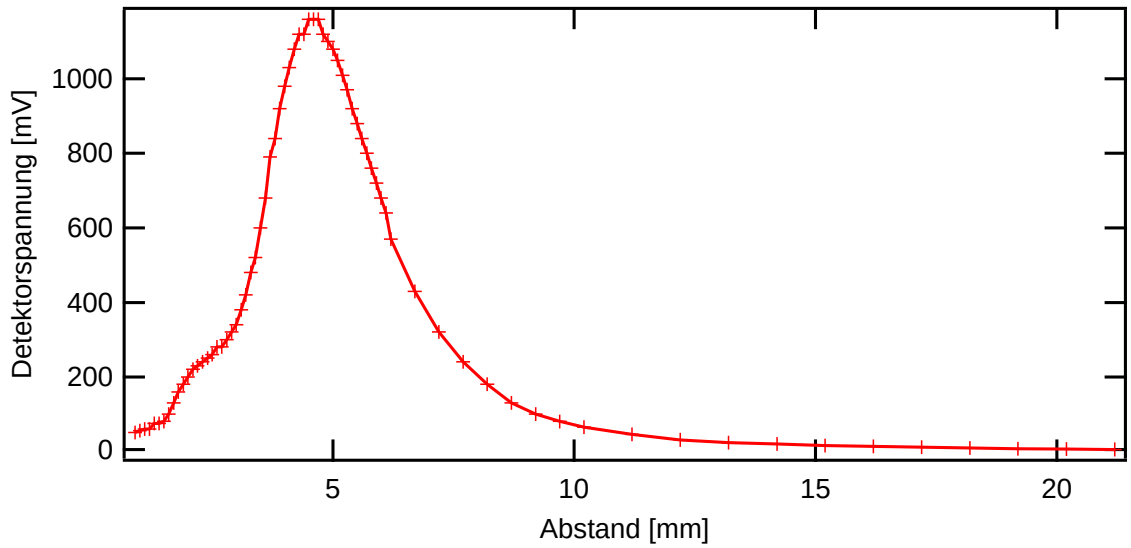

Abb. 3.11: Lichtintensität in Abhängigkeit vom Abstand zur Optik.

3.4.3 Transmission der Detektionsoptik

Mit leichten Modifikationen in der Messanordnung von Abb. 3.10 konnte die Transmission der Detektionsoptik experimentell bestimmt werden. Der Photomultiplier musste durch das Energie- und Leistungsmeter der Fa. Coherent ersetzt werden. Außerdem wurde die Laserdiode mit dem Nd:YAG-Laser (100 mW) des Binoculars vertauscht, da die von der Laserdiode erzeugte Intensität für die Leistungsmessung nicht ausreichend ist. Mit eingebauter Detektionsoptik misst das Leistungsmeter eine Leistung von 71.2 mW. Entfernt man die Detektionsoptik, wird eine Leistung von 86.9 mW gemessen. Dies entspricht einer Transmission von 82 %. Durch Reflexion an den verschiedenen Grenzflächen gehen also 18 % verloren. Theoretisch beträgt der Reflexionsverlust ca. 4 % pro Grenzfläche, also 16 % insgesamt bei der Detektionsoptik. Die Unterschiede von 2 % werden wahrscheinlich durch die Blende und die Messfehler des Leistungsmeters verursacht.

3.5 Eigenschaften der Laserablation und -ionisation bei Aerosolpartikeln

Nach der Detektion und der Größenbestimmung der Partikel erfolgt die Bestimmung ihrer chemischen Zusammensetzung. Ein gepulster UV-Laser heizt die Partikel sehr schnell auf, reißt Ionen und Molekülbruchstücke aus der Partikeloberfläche heraus, sofern diese nicht vollständig verdampfen, und erzeugt Ionen durch Multiphotonenionisationsprozesse. Dieser Prozess wird Laserdesorption und -ionisation genannt. Ist die Intensität des Lasers größer als 10^{11} W/m^2 finden mehrere Prozesse zur Desorption/Ionisiation statt [*Kievit*, 1995], [*Cabalo et al.*, 2000]. Es werden durch thermische Prozesse Ionen und Neutralteilchen aus dem Partikel freigesetzt. Die Neutralteilchen können durch den Laserstrahl in der Gasphase ionisiert werden. Außerdem werden Ionen durch Laserdesorption, d.h. durch die Laserstrahlung und nicht durch thermische Effekte von der Oberfläche abgelöst. Hierbei werden chemische Bindungen aufgebrochen oder direkt Atome/Moleküle ionisiert. Nimmt die Dichte der Elektronen durch die Laserstrahlung weiter zu, kann sich ein Plasma bilden. Ein Plasma wird durch eine hohe Dichte an Elektronen und Ionen charakterisiert.
Für das SPLAT wurde ein Excimer-Laser der Fa. Lambda Physik, Typ Optex verwendet. Dieser Laser wurde unter anderem deshalb ausgewählt, weil er eine schnelle Repetitionsrate von 200 Hz bei einer sehr hohen Pulsenergie von max. 12 mJ besitzt. Dies führt zu einer Pulsleistung von max. 2 W. Zur Messung von Partikeln, deren Streulichtintensität zu klein für die Triggerung des Excimer-Lasers ist, könnte das SPLAT mit einer konstanten Repetitionsrate betrieben werden, sodass hierfür eine hohe Wiederholrate des Lasers gewährleistet werden sollte. Die Wahrscheinlichkeit ein Partikel zu treffen, steigt mit der Repetitionsrate des Lasers. Als weiterer Vorteil dieses Lasers gegenüber anderen auf dem Markt befindlichen Lasern ist das schnelle Erzeugen des Laserpulses zu nennen. Innerhalb von 5 ns nach Auslösen eines Triggerpulses wird der Laserpuls ausgelöst. Dies ist nötig, da die Wahrscheinlichkeit, Partikel mit dem Laserpuls zu treffen von einem genauen Timing abhängt (siehe Kap. 3.7). Gepulste Nd:YAG-Laser benötigen zum Beispiel mehrere μs zum Aufbau der Inversion im Lasermedium [*Kievit et al.*, 1992]. Der Laser wird mit einem Argon-Fluorid-Gas-Gemisch betrieben. Dadurch kann UV-Licht mit einer Wellenlänge von 193 nm erzeugt werden. Die Pulsenergie beträgt bis zu 12 mJ bei einer Pulsbreite von 8 ns. Dies führt zu einer Intensität von $7.5 \cdot 10^{10}$ W/m^2 bei einem Laserquerschnitt von $(4 \cdot 5)$mm^2. Die Laserintensität wird am Ionisationspunkt, an dem die Partikel von der Laserstrahlung getroffen werden sollen, durch eine MgF_2 Linse erhöht. Die Linse besitzt eine Brennweite von f=200 mm. Damit kann eine Laserintensität von $6 \cdot 10^{11}$ W/m^2 erreicht werden (bei einer durchschnittlichen Laserenergie

von 6 mJ und einem Laserstrahl mit einer Strahltaille von $1 \cdot 1.25$mm). Dies reicht aus, um die oben besprochenen Prozesse in den Partikeln auszulösen.
Diese Prozesse hängen aber auch von der Energie der einzelnen Photonen ab. Photonen mit einer Wellenlänge von 193 nm besitzen nach Gleichung 3.17 eine Energie von $1.03 \cdot 10^{-18}$ J:

$$E = h \cdot v = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \tag{3.17}$$

hier sind $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js die Planck-Konstante und c=3·10^8 m/s die Lichtgeschwindigkeit.
Dies entspricht einer Energie von 6.4 eV, die zum Ionisieren von vielen Gasen und Festkörpern nicht ausreicht. Der beobachtete Ionisierungsprozess muss also größtenteils ein Multiphotonenprozess sein, d.h. es werden zum Ionisieren eines Atoms/Moleküls mehrere Photonen benötigt. Da es sich hierbei um einen Multiphotonenprozess handelt, muss die Intensität am Treffpunkt der Partikel hoch sein. Daher wird die MgF_2-Fokussierungslinse verwendet.
In Abbildung 3.12 ist der Aufbau der Optik für den Excimer-Laser dargestellt. Über einen Spiegel wird die Laserstrahlung auf die Konvexlinse (f=200 mm) und dann durch ein MgF_2-Fenster in den Rezipienten eingestrahlt. Durch Verschieben der Linse kann die

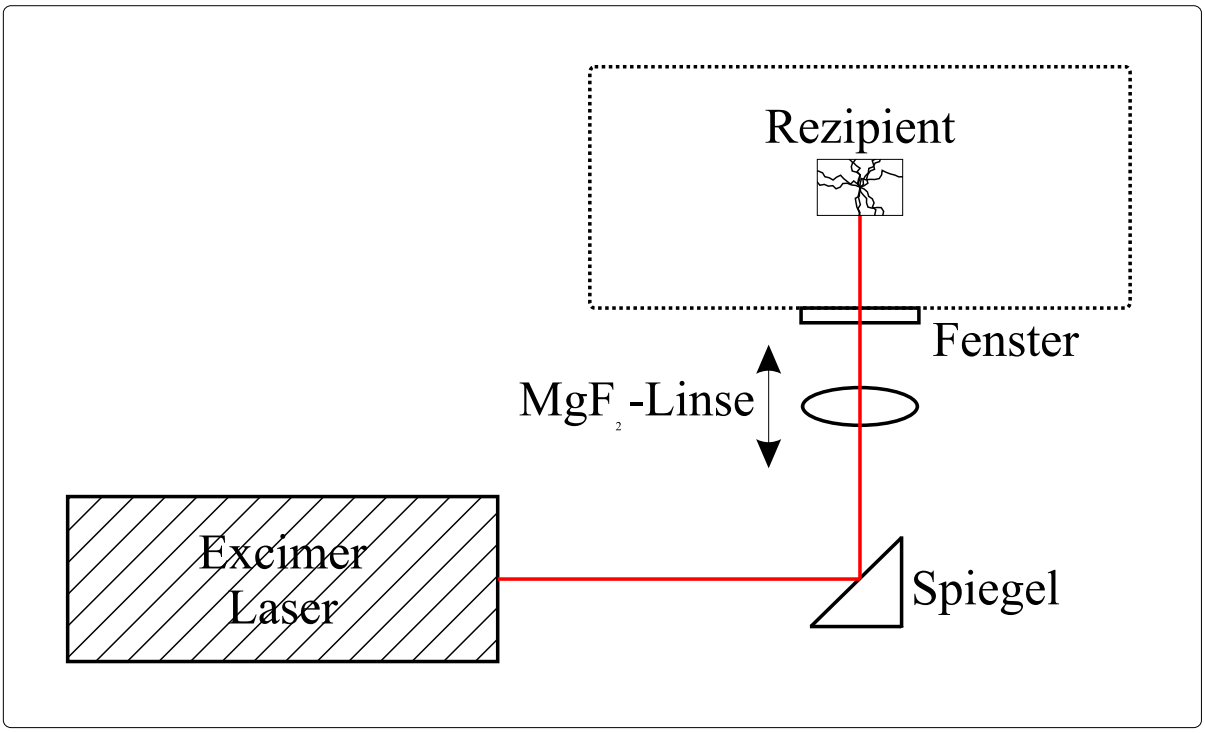

Abb. 3.12: Die Excimer-Laser Optik.

Laserintensität variiert werden.

3.6 Aufbau und Funktionsweise des Massenspektrometers

Das für das SPLAT verwendete, lineare Massenspektrometer wurde im Rahmen einer zweiten Doktorarbeit [*Wollny*, 2002] am Forschungszentrum Jülich in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Rühl der Universität Osnabrück entwickelt und aufgebaut. Der oben besprochene Prozess der Laser Desorption/Ionisation führt zur Bildung von Ionen in der Quellregion. Die Anzahl der Ionen wird durch die Pulsenergie, die Pulsdauer, die Wellenlänge des Lasers und durch die Größe, die Zusammensetzung und die optischen Eigenschaften des Partikels beeinflusst. Die Ionen werden durch die Hochspannung an den beiden Gittern, die an der Quellregion angebracht sind, beschleunigt. Die positiven Ionen werden zum negativen Spannungspotential abgelenkt, während sich die negativen in Richtung des positiven Potentials bewegen. Nach den Gittern fliegen die Ionen in den feldfreien TOF-Röhren nicht beschleunigt weiter. Mit Hilfe des Energieerhaltungssatzes lässt sich die Geschwindigkeit der Ionen berechnen [*Hinz*, 1999]. Es gilt:

$$U = q \cdot V_{eff} = \frac{1}{2} m v^2, \tag{3.18}$$

wobei q die Ladung des Ions, V_{eff} die Spannung, m die Masse des Ions und v die Geschwindigkeit des Ions ist. Diese Gleichung nach v aufgelöst ergibt:

$$v = \sqrt{\frac{2q \cdot V_{eff}}{m}}. \tag{3.19}$$

Die Flugzeit der Ionen kann durch die Gleichung $t = \frac{d}{v}$ berechnet werden (d Länge des Flugrohrs, v Geschwindigkeit des Ions). Durch Einsetzen von Gleichung 3.19 erhält man:

$$t = \frac{d}{v} = \frac{d}{\sqrt{\frac{2qV_{eff}}{m}}} = \frac{d}{\sqrt{2V_{eff}}} \cdot \sqrt{\frac{m}{q}} = k_1 \cdot \sqrt{\frac{m}{q}}. \tag{3.20}$$

In k_1 sind gerätespezifische Größen enthalten und es kann deshalb als Konstante behandelt werden. Die Flugzeit eines Ions hängt damit von seinem Verhältnis aus Masse und Ladung ab.

Die Massenauflösung $m/\Delta m$ erlaubt eine Aussage über die Qualität des Massenspektrometers, wobei mit Δm die Massendifferenz bezeichnet wird, die an der Masse m noch unterscheidbar ist. Sie liegt bei einem linearen Flugzeitmassenspektrometer im Bereich von $m/\Delta m = 100 - 300$ [*Kievit*, 1995].

Zur Begrenzung der Massenauflösung tragen verschiedene Prozesse bei. Die Länge des Desorptionslaserpulses führt dazu, dass durch die 'Unschärfe' des Startzeitpunkts t_0

über einen ausgedehnten Zeitraum (hier: 8 ns) Ionen entstehen, wodurch die zeitliche Auflösung verschlechtert wird.
Eine Unbestimmtheit in der Ortsauflösung ergibt ebenfalls eine schlechtere Massenauflösung. Dies wird bei Aerosolpartikeln vorwiegend durch die Partikelgröße verursacht. Es entstehen im gesamten Bereich des Partikels Ionen, d.h. die Ionen starten von verschiedenen Stellen des Partikels. Die Größe des Laserflecks erzeugt lediglich eine Verschiebung des gesamten Massenspektrums. Dies kann durch die Addition einer Konstanten zur Flugzeit der Ionen ausgeglichen werden.
Außerdem verschlechtern unterschiedliche Anfangsgeschwindigkeiten der Ionen die Massenauflösung. Das kann durch den Enstehungsprozess der Ionen, also unterschiedliche kinetische Energien, und durch die Geschwindigkeit des Partikels verursacht werden.
Für das SPLAT konnte eine Massenauflösung von ca. 100 experimentell bestimmt werden. Weitere Details zum Massenspektrometer sind in [*Wollny*, 2002] beschrieben. Diese könnte man in einem nächsten Entwicklungsschritt durch den Einsatz eines Reflektrons deutlich verbessern.
Wie in Abb. 3.13 schematisch dargestellt, liegen die folgenden Hochspannungen im Massenspektrometer an:

1. Positives Flugzeitmassenspektrometer (TOF):
    1. Multichannelplate (MCP) 2: -1 kV
    2. Multichannelplate (MCP) 1: -2 kV
    3. Flugrohr: -1 kV
    4. Beschleunigungsgitter: -200 V
2. Negatives Flugzeitmassenspektrometer (TOF):
    1. Beschleunigungsgitter: 0 kV
    2. Flugrohr: 800 V
    3. Multichannelplate (MCP) 1:1 kV
    4. Multichannelplate (MCP) 2:2 kV

Die Gitter am Ionisationspunkt haben einen Abstand von 10 mm voneinander und die Flugröhren besitzen im gegenwärtigen Aufbau eine Länge von 350 mm. Das Signal am positiven TOF kann direkt weiterverarbeitet werden (durch einen PC oder ein Oszilloskop), während das Signal am negativen TOF auf einem Potential von 3 kV liegt.

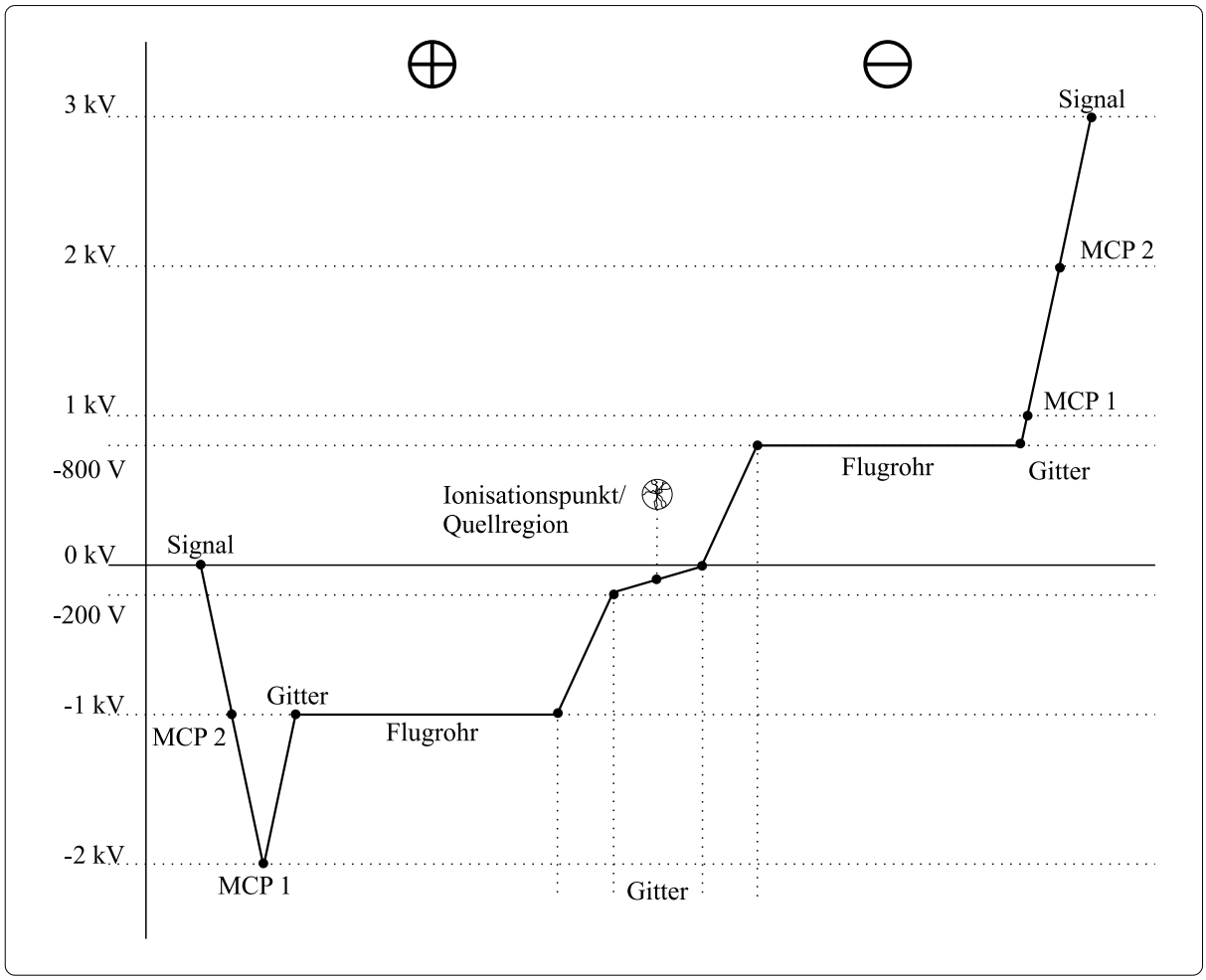

Abb. 3.13: Die Hochspannungspotentiale am Massenspektrometer.

Daher muss dieses Signal zur weiteren Verarbeitung kapazitiv ausgekoppelt werden. Die Designkriterien, die diesem Aufbau zugrunde liegen, sind ausführlich in [*Wollny*, 2002] dargestellt.

3.7 Elektronik und Timing des SPLAT

Tritt ein Partikel in den Strahlengang des Binoculars ein, erzeugt der erste Photomultiplier ein Start-Signal. Dieses Signal wird von der Elektronik verstärkt (Schaltplan siehe Anhang B). Ein Start-Signal führt dazu, dass der TTL-Ausgang der Elektronik auf High (also ca. 5 V) geschaltet wird (siehe Abb. 3.14). Das veranlasst die Partikelmesskarte im PC104-Rechner einen Timer zu starten. Im SPLAT fand ein PC104-Rechner der Fa. RTD mit einem 266 MHz Pentium Prozessor Verwendung. Ein Schaltplan der Partikelmesskarte und des verwendeten Field Programmable Gate Array (Fpga)-Bausteins

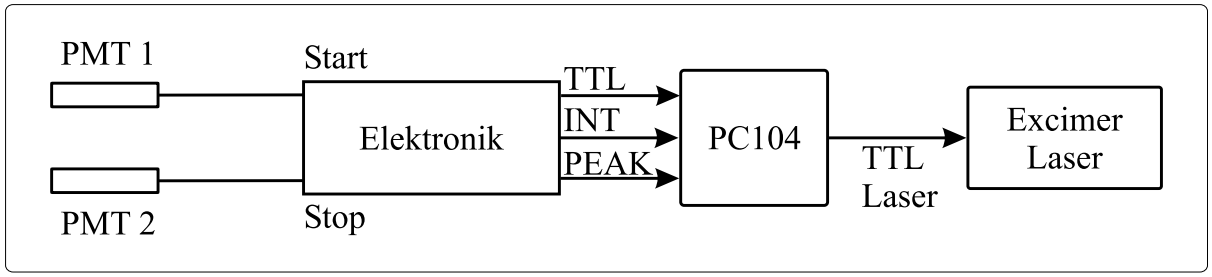

Abb. 3.14: Die Signalverarbeitung des SPLAT-Systems.

(Xilinx, XCV100) befindet sich im Anhang B. Der Timer der Partikelmesskarte besitzt einen Oszillator mit 40 MHz. Dies führt zu einer Auflösung der Partikelflugzeit von 1/40 MHz=25 ns. Fliegt das Partikel durch den zweiten Laserstrahl, so wird es vom zweiten Photomultiplier detektiert. Hierdurch wird das Stop-Signal definiert. Die Elektronik schaltet daraufhin den TTL-Ausgang wieder auf Low (siehe Abbildung 3.15). Wird kein

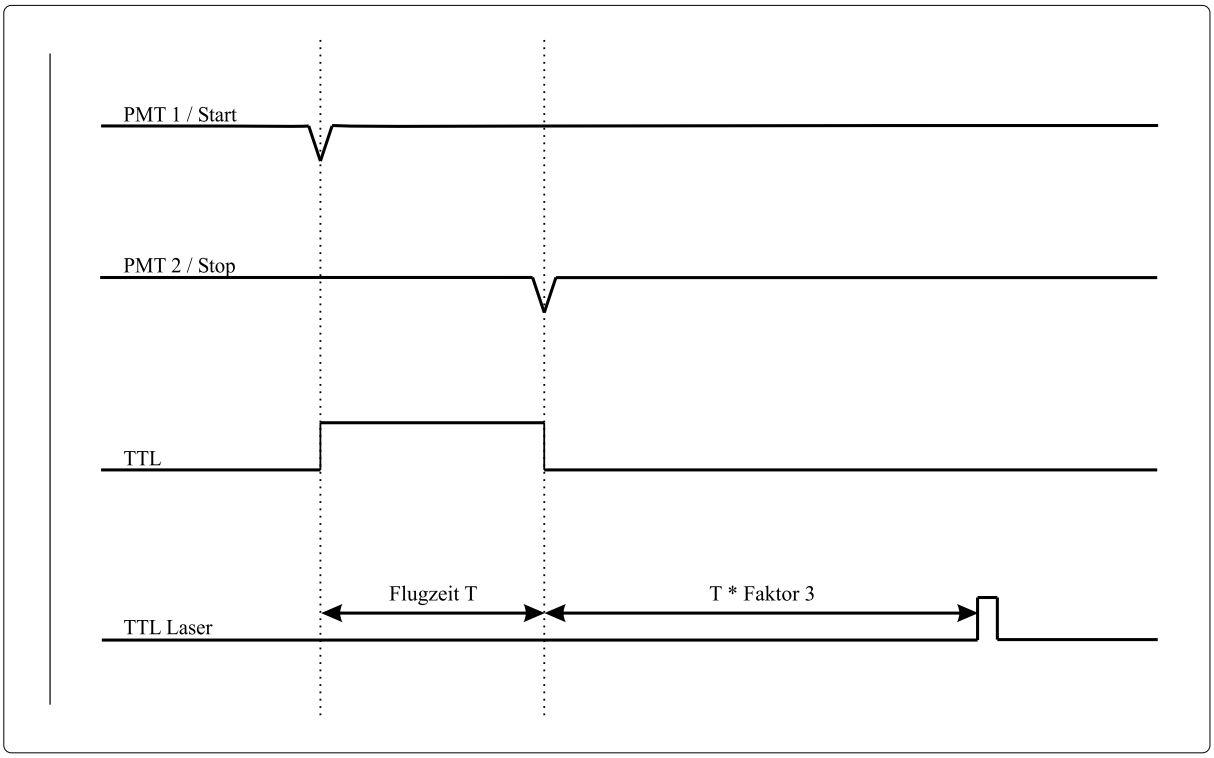

Abb. 3.15: Das Timing.

Stop-Signal ausgelöst, führt die Elektronik einen Reset nach 300 μs durch. Dieser Wert hat sich experimentell als günstig herausgestellt, da kein Partikel ein längere Flugzeit benötigt. Das Fehlen eines Stop-Signals wird meist dadurch verursacht, dass das Partikel

das Streuzentrum über PMT 2 nicht oder nicht mehr optimal trifft. Eine einstellbare Schwelle verhindert, dass durch Rauschen ein Start/Stop-Signal ausgelöst wird. Fällt das Partikelsignal unter diese Schwelle, entsteht kein Stop-Signal. Die Partikelmesskarte im PC104-Rechner zählt nun den vom Timer ermittelten digitalen Wert, nachdem dieser um den Faktor 3 inkrementiert wurde, wieder auf Null zurück und löst dann durch ein TTL-Signal (TTL Laser) einen Laserpuls des Excimer-Lasers aus. Der Faktor ergibt sich daraus, dass der Abstand zwischen den beiden Laserstrahlen 20 mm, der Abstand zwischen zweitem Laserstrahl und dem Ionisationspunkt des Excimer-Lasers aber 57.5 mm beträgt. Der Faktor bestimmt sich aus dem Quotient der beiden Abstände, also 2.9. Auf der Messkarte konnte der Faktor konstruktionsbedingt nur ganzzahlig eingestellt werden. Daher wurde der Faktor auf 3 gesetzt. Der dadurch entstehende Fehler ist durch einen softwaremäßig einstellbaren Offset, der von der Flugzeit subtrahiert wird, zu beheben. Dieser Offset kann allerdings nicht für jedes Partikel neu angepasst werden. In Tab. 3.2 ist für die wichtigsten Partikelflugzeiten eine Abschätzung des Fehlers durch eine definierte Verzögerungszeit (Delay) aufgeführt. In der ersten Zeile sind die Flugzeiten eingetragen, in der 2. und 3. werden diese mit dem Faktor 2.9 bzw. 3 multipliziert. In Zeile 3 stehen also die Zeiten, nach dem der Excimer-Laser ohne Verzögerungszeit schießen würde. In der 2. Zeile sind die Zeiten aufgeführt, bei denen das Partikel am Laserpunkt wäre. Die Differenz (Zeile 4) muss durch das Delay ausgeglichen werden. Deshalb lässt sich für jede Flugzeit ein optimaler Verzögerungswert (Zeile 5) ausrechnen. Diese Integerwerte müssten für die jeweiligen Flugzeiten eingestellt werden. Da aber nur ein Wert benutzt werden kann, hat sich experimentell ein Wert von 130 als ideal herausgestellt. In Zeile 6 sind für ein Delay von 130 die verschiedenen Zeiten aufgeführt. Das Delay ist nur ganzzahlig mit einer Auflösung von 80 ns einzustellen, d.h. das Delay führt zu einer Verzögerung von $130 \cdot 80$ ns $= 10.4$ μs. Die schnellsten Partikel (Flugzeit: 60 μs) lösen einen Laserpuls nach 169.6 μs bei einer Verzögerungszeit von 10.4 μs (130) aus. Sie befinden sich damit bei 169.6 μs $\cdot$ 333.3 m/s $= 56.5$ mm, also 1 mm vom Mittelpunkt des Excimer-Laserpunktes (57.5 mm) entfernt. Bei einem Durchmesser von 2 mm des Laserstrahls wird das Partikel gerade noch getroffen. Diese Rechnung muss ebenfalls für die größten Partikel (Flugzeit: 100 μs) durchgeführt werden. Mit einem Verzögerungswert von 130 wird bei diesen Flugzeiten ein Laserpuls nach 289.6 μs ausgelöst, was einer zurückgelegten Strecke von 289.6 μs $\cdot$ 200 m/s $= 57.9$ mm entspricht. Das Partikel ist also lediglich 0.4 mm vom Laserpunkt entfernt. Es werden also alle Partikel vom Excimer-Laser getroffen. Diese Rechnung setzt allerdings genaue Abstände der Laserstrahlen zueinander voraus. In der Praxis muss das optimale Delay durch Testmessungen bestimmt werden. An den Ausgängen der Elektronik steht zusätzlich zum TTL-Signal noch die Peakhöhe (PEAK) und das Integral (INT) des Par-

Flugzeit für d=20 mm	60 μs	70 μs	80 μs	90 μs	100 μs
Soll-Verzögerung (2.9) [μs]	172.5	201.3	230	258.8	287.5
einstellbare Verz. (3) [μs]	180	210	240	270	300
Differenz [μs]	7.5	8.7	10	11.2	12.5
optimales Delay [cts]	94	109	125	140	156
Delay 130 [μs]	169.6	199.6	229.6	259.6	289.6
Part.-Geschwindigkeit [m/s]	333.3	285.7	250.0	222.2	200.0

Tab. 3.2: Flugzeiten und Delay.

tikelsignals zur Verfügung. Durch eine Analog-Digital-Converter-Karte (ADC) der Fa. RTD mit 16 analogen Eingängen können diese Messgrößen in den PC104-Rechner eingelesen werden. Dies geschieht durch einen Hardwaretrigger, der durch den TTL-Puls des Partikelsignals ausgelöst wird. Eine baugleiche weitere ADC-Karte wurde verwendet, um die wichtigsten Systemparameter des SPLAT zu digitalisieren (siehe Tab. 3.3). Dies sind 24 Temperaturwerte, 5 Druckwerte und 6 Hochspannungswerte. Es können bis zu

Eingang	Messgröße	Beschreibung
1	Integral PMT 1	
2	Integral PMT 2	
3	PEAK PMT 1	
1	Temperatur	Pt100: 1-8
2	”	Pt100: 9-16
3	”	Pt100: 17-24
4	Druck	Vorkammer
5	”	TOF 1
6	”	TOF 2
7	”	Einlass 1
8	”	Einlass 2
9	Hochspannung TOF	MCP pos. TOF
10	”	Flugrohr pos. TOF
11	”	Gitter pos. TOF
12	”	Gitter neg. TOF
13	”	Flugrohr neg. TOF
14	”	MCP neg. TOF

Tab. 3.3: Die gemessenen Systemparameter beim SPLAT.

24 Temperaturmessfühler (Pt100) an die ADC-Karte angeschlossen werden. Diese belegen nur 3 Eingänge, da eine Multiplexerkarte die verschiedenen Messfühler nacheinander schaltet. Die Multiplexerkarte wird durch 3 digitale Ausgänge der ADC-Karte geschal-

tet. Der PC104-Rechner ist damit in der Lage, permanent alle wichtigen Temperaturen (Vakuumpumpen, Rechner und Laser) zu erfassen.
Die Drucksensoren erzeugen ein Signal in Höhe von 0-10 V, das dem Druck proportional ist und von der ADC-Karte direkt eingelesen wird. Ist der Druck in der Hauptkammer zu hoch, kann es zu Überschlägen bei der Hochspannung des Massenspektrometers kommen. Deshalb ist es gerade beim Flugzeugbetrieb sehr wichtig, dass eine ständige Erfassung der Drücke stattfindet, so dass bei Schwierigkeiten ein kontrolliertes Abschalten möglich ist.

3.8 Software zur Steuerung des SPLAT

Ein Großteil der Programmierung der beiden Rechner des SPLAT wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit realisiert. Die Partikelmessung wird mit Hilfe eines PC104-Rechners durchgeführt, während ein CompactPCI-Rechner der Fa. POP (Pentium II mit 500 MHz) und eine Digitizer-Karte der Fa. Acqiris die Messung der Massenspektren übernommen hat (im Folgenden 'Acqiris'-Rechner genannt). Die Software für beide Rechner wurde mit der Programmiersprache LabView 6i erstellt. Diese datenflussorientierte Programmiersprache eignet sich hervorragend für die Steuerung und die Messwertaufnahme komplexer Maschinen, wie das SPLAT. LabView konnte außerdem schon erfolgreich zur Steuerung eines Aerosolmassenspektrometers im Flugzeug eingesetzt werden [*Thomson et al.*, 2000]. Es soll an dieser Stelle erst das Partikelmessprogramm besprochen werden und dann das Programm zur Erfassung der Massenspektren. In Abbildung 3.16 ist die Bedienungsoberfläche des Partikelmessprogramm dargestellt. Wie hier zu erkennen ist, befindet sich links oben eine Darstellung der Partikelanzahlverteilung, unten einzelne Temperatur-, Druck- und Hochspannungsanzeigen und rechts verschiedene Bedienelemente zur Steuerung des SPLAT. Oben am Bildschirm lässt sich der Pfad, in welchem die Daten abgespeichert werden sollen, verändern. Man kann in der Mitte des Bildschirms die Abspeicherrate für die Druck- und Temperaturwerte variieren. Außerdem ist hier das oben besprochene Delay über einen Schiebregler einzustellen. An verschiedenen Stellen des Bildschirms befinden sich Signallampen, die bei einer Fehlfunktion auf 'rot' wechseln und einen Signalton verursachen. So schaltet die Signallampe bei der Druckanzeige auf 'rot', falls einer der Druckwerte seinen Normbereich verlässt.
Das Programm arbeitet hauptsächlich zwei Schleifen ab (siehe Anhang C). Die erste Schleife führt die Messung der Partikelflugzeit durch, während die zweite die Messung der Temperatur-, Druck- und Hochspannungswerte vornimmt. Da die Partikelflugzeit von einer eigenentwickelten Messkarte erfasst wird, musste hierzu eine DLL in der Elektronikwerkstatt programmiert werden (kio.dll). Eine Dynamic link library (DLL) ist

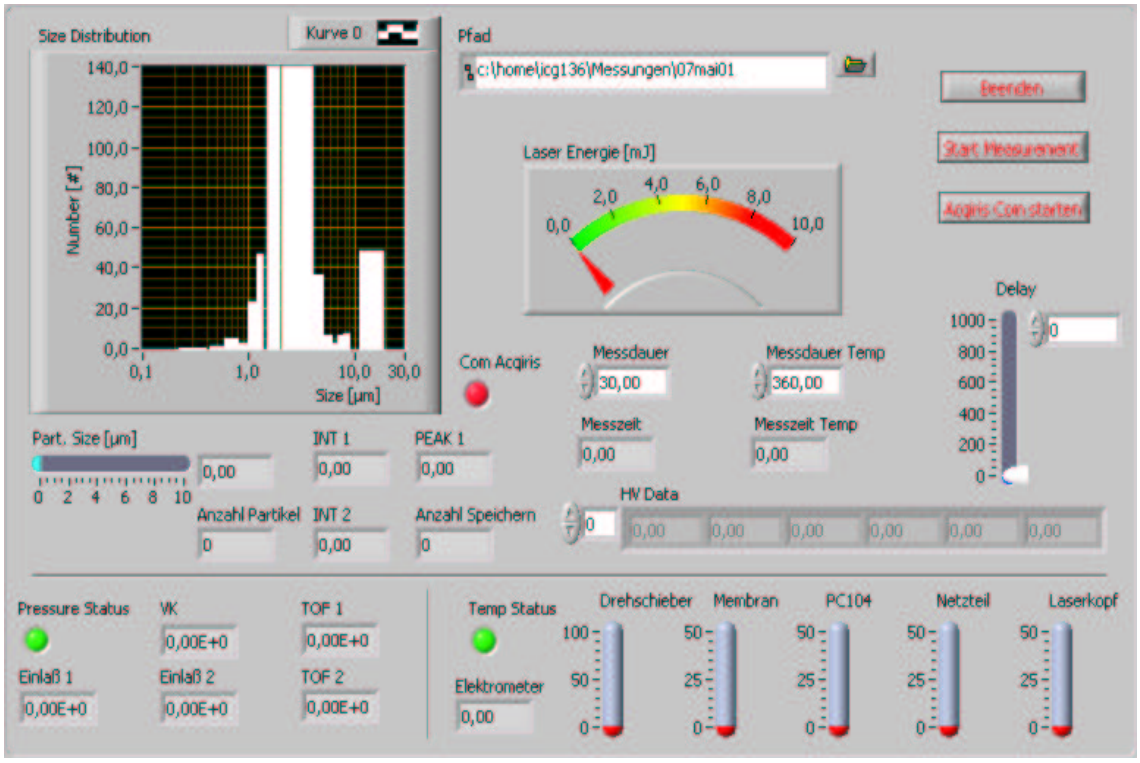

Abb. 3.16: Steuerungsprogramm zur Partikelmessung.

eine Funktionsbibliothek, die erst während der Laufzeit des Programms eingebunden wird. Diese DLL wurde mit Borland C++ entwickelt und gestattet den Zugriff auf die Messkarte durch Labview. Innerhalb der ersten Schleife wird auf einen Interrupt der Messkarte gewartet. Tritt dieser auf, wird der Messwert (also die Flugzeit) ausgelesen. Es werden daraufhin die Integrale und der Peak-wert des Partikels digitalisiert. Dies geschieht über die erste Analog-Digital-Converter-Karte (ADC 0). Da diese Karte ohne Labview-Treiber geliefert wurde, musste eine DLL geschrieben werden, die den Zugriff darauf gestattete. Dies geschah im Rahmen dieser Arbeit mit der Programmiersprache Visual C++ 6.0 der Fa. Microsoft. Über diese DLL ist es möglich, von Labview aus die Hardware anzusprechen. Nach dem Auslesen der Daten findet eine Umrechnung der Flugzeit von Counts über Flugzeit (in μs) nach Partikelgröße statt, welche direkt auf dem Bildschirm angezeigt wird. Zusätzlich wird eine Partikelanzahlverteilung durch Summation der einzelnen Partikelgrößen berechnet und angezeigt. Anschließend werden die Rohdaten auf der Festplatte im Binärformat gespeichert. Es wurde hier das Binärformat gewählt, da sich das Speichern im ASCII-Format als zu zeitaufwändig herausgestellt hat.

Die zweite Schleife liest, ebenfalls über eine selbstgeschriebene DLL, die Temperatur-, Druck- und Hochspannungswerte ein. Dies wird mit Hilfe der zweiten Analog-Digital-

Converter-Karte (ADC 1) durchgeführt. In der jetzigen Einstellung werden diese Daten alle 500 ms eingelesen, aber nur mit einem Abstand von 5 Minuten gespeichert. Diese Abspeicherrate kann jedoch während der Messung verändert werden. Damit kontrolliert die Software die Systemparameter sehr häufig, ohne zuviele Daten abzuspeichern. Über die serielle Schnittstelle wird die Pulsenergie des Excimer-Lasers ausgelesen und ebenfalls abgespeichert. Die Pulsenergie wird im Laser von einem internen Energiemonitor gemessen. Die Synchronisation der beiden im SPLAT verwendeten Rechner (PC104 und 'Acqiris') geschieht über eine TCP/IP-Verbindung. Dafür sind in beiden Rechnern Netzwerkkarten eingebaut. Bei dieser Verbindung arbeitet der PC104-Rechner als Server und der 'Acqiris'-Rechner als Client. Der PC104-Rechner stellt also die gemessenen Flugzeiten dem anderen Rechner zur Verfügung. Dieser speichert, nachdem er das

Schnittstelle	Beschreibung	Programmiersprache
ADC 0	INTEGRAL 1+2, PEAK	Visual C++ über DLL
ADC 1	Temperatur, Druck, HV	Visual C++ über DLL
Partikelmesskarte	Partikelflugzeit	C++ über DLL
ser. Schnittstelle	Laserenergie Excimer-Laser	Labview
TCP/IP-Netzwerk	Synchronisation mit Acqiris-Rechner	Labview

Tab. 3.4: Schnittstellen im PC104.

Massenspektrum aufgenommen hat, die Daten gemeinsam ab. In Tabelle 3.4 sind die verschiedenen Karten und die Messgrößen nochmals aufgeführt.
Das Programm zur Messung des Massenspektrums konnte mit Hilfe der Labview-Treiber und Beispiele entwickelt werden, die zum 'Acqiris'-Rechner mitgeliefert wurden. Wie in Abbildung 3.17 zuerkennen ist, sind auf dem Panel verschiedene Bedienelemente und zwei Anzeigen für die Massenspektren. Mit den Bedienelementen können die Einstellungen für den Trigger vorgenommen werden. Außerdem kann man die horizontalen und die vertikalen Einstellungen der Digitalisierung verändern. Wie oben besprochen, kann über eine TCP/IP-Verbindung mit dem PC104-Rechner die Flugzeit des Partikels synchronisiert werden. Dafür sind auf dem Panel ein Schalter ('Acqiris Com starten') und eine Signallampe angebracht. Auf den beiden Oszilloskop-Anzeigen wird das gerade aufgenommene Massenspektrum in Echtzeit dargestellt. Die anschließende Speicherung des Massenspektrums wird im ASCII-Format vorgenommen. Dies ist nötig, da die großen Datenmengen bei Speicherung im Binär-Format nicht mehr direkt kontrolliert werden konnten. Dadurch wird zwar die Anzahl der Partikel reduziert, die maximal pro Minute gemessen werden können, aber die Messrate ist für diese Anzahl der Partikel im atmospärischen Aerosol noch ausreichend. Um die maximale Messrate vom SPLAT zu be-

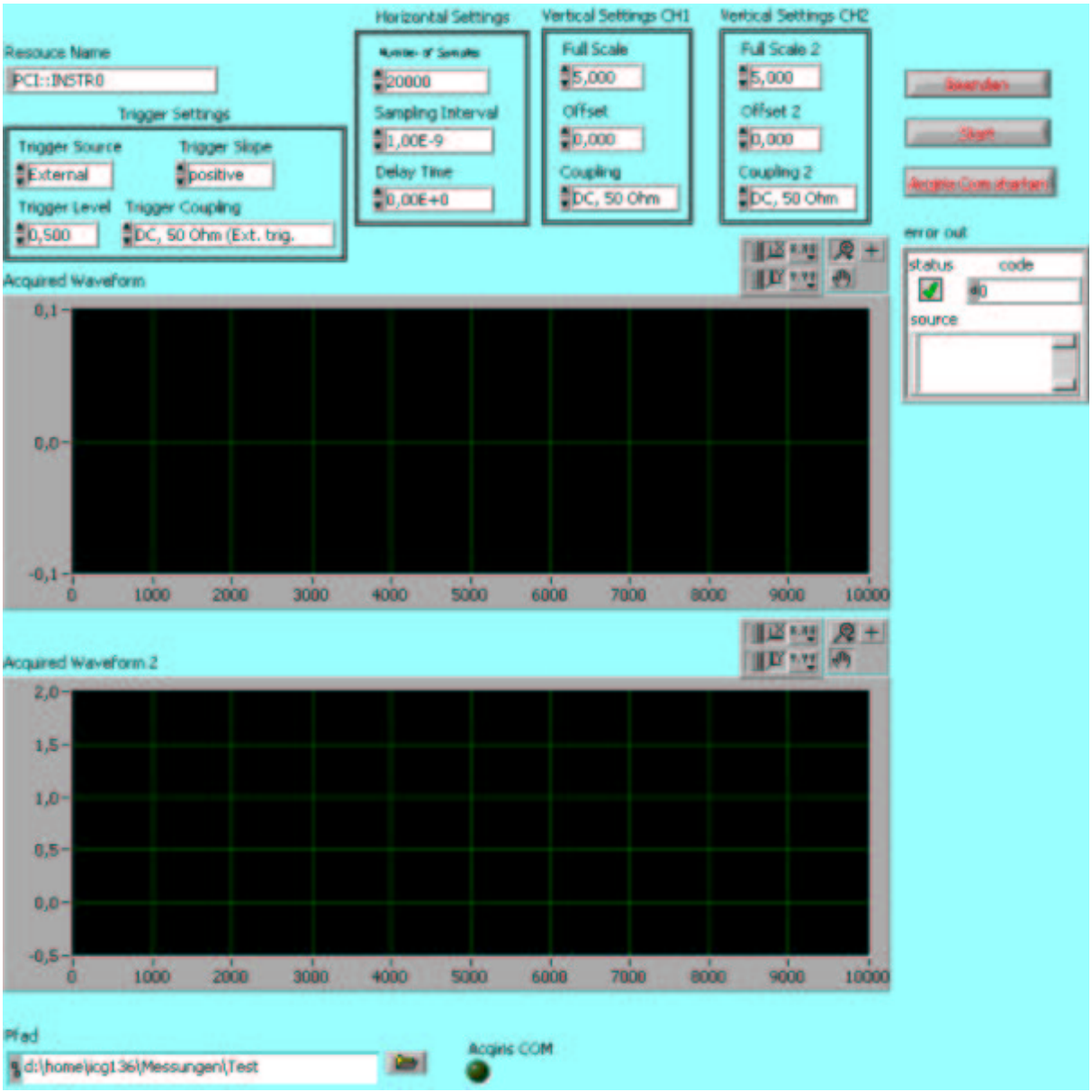

Abb. 3.17: Steuerungsprogramm zur Messung der Massenspektren.

stimmen, wurde mit einem Signalgenerator eine TTL-Pulsfolge generiert. Dieser diente als Trigger für die Partikelmesskarte und den 'Acqiris'-Rechner. Als Massenspektrum konnte damit nur ein Leerspektrum mit einer Auflösung von 20000 Punkten aufgenommen werden. Die Breite der TTL-Pulse wurde auf 100μs eingestellt und lag damit im Bereich der Partikelflugzeiten. Die mit diesen Einstellungen vom SPLAT noch maximal gemessene Wiederholrate beträgt lediglich 5 Hz, d.h. es ist möglich, maximal 5 Partikel pro Sekunde zu messen. Dieser Wert kann durch eine Verringerung der Auflösung des Massenspektrums und durch Abspeichern im Binärmodus deutlich erhöht werden. Bei

Messungen atmosphärischer Aerosole (Labormessungen und MINOS-Kampagne) wurden maximal 20 Partikel pro Minute gemessen. Die ermittelte Messrate von 300 Partikel pro Minute ist also für die Partikelanzahlkonzentrationen, die üblicherweise in der Atmosphäre vorherrschen, ausreichend. Aber auch schon eine Messrate von 20 Partikel pro Minute produziert große Datenmengen. Da ein Massenspektrum mit einer Auflösung von 20000 Punkten auf der Festplatte ca. 260 KB belegt, fallen pro Minute $20 \cdot 260$ KB=5200 KB an Daten an. Dies sind ca. 300 MB in der Stunde. Deshalb wurde eine große Festplatte (3 GB) zur Speicherung benutzt und eine tägliche Sicherung auf CD-ROM vorgenommen. Die Software zur Erfassung der Massenspektren ist zur Zeit noch nicht in der Lage zu testen, ob ein Partikel getroffen wurde oder nicht. Dementsprechend werden viele Messenspektren abgespeichert, die keinen Informationswert, also nur ein Restgasspektrum enthalten. Dies führt zu großen Datenmengen, die nachträglich aufwändig aussortiert und wieder gelöscht werden müssen. Zusätzlich wäre ein neuronales Netz oder ein ähnlicher Algorithmus sinnvoll, um die Partikelspektren direkt zu analysieren und zu klassifizieren. Damit wären Aussagen über die Art und die Herkunft der gemessenen Partikel möglich. Ob dies in Echtzeit, während der Messung oder im Rahmen einer Nachbearbeitung geschehen sollte, müsste noch getestet werden.

Kapitel 4

Charakterisierung der instrumentellen Eigenschaften

Nachdem in Kapitel 3 der allgemeine Aufbau und das Messprinzip erläutert wurden, sollen hier die verschiedenen Messreihen und Kalibrationsmessungen des SPLAT beschrieben werden. Da bei der Größenbestimmung des SPLAT die Flugzeit gemessen wird, ist eine Zuordnung von Flugzeit zu Partikelgröße nötig. Dazu dienten zahlreiche Kalibrationsmessungen mit Partikeln bekannten Durchmessers. Ähnliche Messungen wurden zur Kalibration des Massenspektrometers mit Hilfe von Gasphasenmessungen bekannter Gase durchgeführt. Zum Test des Massenspektrometers mussten zusätzlich Partikel bekannter chemischer Zusammensetzung untersucht werden. Um diese Kalibrationsmessungen zu verwirklichen, wurden verschiedene Partikelgeneratoren benötigt. Diese Generatoren sollten in der Lage sein, Partikel unterschiedlichen Durchmessers und mit verschiedenen chemischen Zusammensetzungen zu erzeugen. Zur Kontrolle der Partikelgröße und der Anzahlkonzentration wurden verschiedene Messgeräte benutzt. Die folgende Tabelle 4.1 führt die zur Kalibration benutzten Partikelgeneratoren und -analysatoren auf. In der Tabelle sind außerdem die Partikel, die erzeugt oder detektiert werden können, und der Größenbereich aufgeführt. Der in der letzten Zeile aufgeführte UCPC wird hier, obwohl er Bestandteil des SMPS-Systems ist, nochmal gesondert aufgeführt, da er auch als Einzelgerät Anwendung gefunden hat.

4.1 Generierung von Testaerosolen

4.1.1 Der Dispenser

Bei einem Dispenser (auch Zerstäuber oder Atomizer genannt [*Hinds*, 1982; *Wiemann*, 1999] führt die Expansion eines Gases nach einer Düse zu einem Abfall des Drucks

Partikelgenerator	Partikel	Partikeldurchmesser
Dispenser	Latex, NaCl	0.1 μm - 10 μm
SLG 270	DEHS, DOP	0.1 μm - 8 μm
H_2SO_4-Generator	H_2SO_4	0.1 μm - 1 μm
Partikelanalysatoren	**Messmethode**	**Größenbereich**
PCS-2000	Streulichtmessung	0.25 μm - 17.5 μm
PCS-2010	Streulichtmessung	0.18 μm - 18 μm
SMPS	DMA und UCPC	3 nm - 1 μm
UCPC	Streulicht	3 nm - 3 μm

Tab. 4.1: Partikelgeneratoren und -analysatoren.

(Bernoulli'sche Gleichung). Dieser Druckabfall zieht durch ein Röhrchen Flüssigkeit aus einem Flüssigkeitsreservoir nach oben und versprüht diese durch die Gasströmung (siehe Abbildung 4.1). In die Flüssigkeit können Latex-Partikel oder verschiedene Salze gegeben werden. Ein Diffusionstrockner beseitigt den Wasserfilm und es bleibt ein Partikel

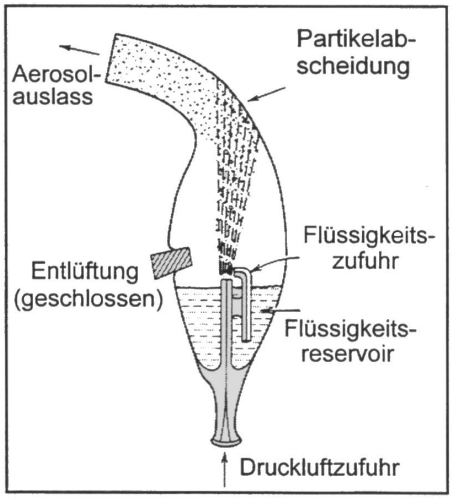

Abb. 4.1: Aufbau eines Dispensers.

aus dem eingesetzten Stoff übrig. Der Vorteil dieses Partikelgenerators ist der einfache Aufbau und die Möglichkeit, durch Latex-Partikel eines definierten Durchmessers ein „monodisperses“ Aerosol mit einer sehr hohen Anzahlkonzentration (10^7 Partikel/cm^3) zu produzieren. Als „monodispers“ wird in diesem Zusammenhang ein Aerosol bezeichnet, das eine Standardabweichung der Lognormalverteilung kleiner als 1.15 besitzt [*VDI*, 3491 Blatt 1]. Ein Nachteil des Dispensers ist die Unmöglichkeit eine definierte Anzahlkonzentration zu erzeugen. Die Konzentration in der Ausgangslösung des Reservoirs

vorhandener Latex-Partikel nimmt über eine lange Betriebszeit zu, da die Verluste an Wasser größer sind als die der Partikel. Ein Beispiel für eine solche Messung ist weiter unten in der Abb. 4.5 dargestellt.

4.1.2 Der SLG 270 Partikelgenerator

Als zweiter Partikelgenerator wurde für diese Arbeit ein Gerät der Fa. Topas benutzt (Typ SLG 270). Das Funktionsprinzip ist in Abb. 4.2 dargestellt [*Topas GmbH*, 2000]. Ein Atomizer zerstäubt durch eine Zweistoffdüse mit Prallabscheider eine NaCl-

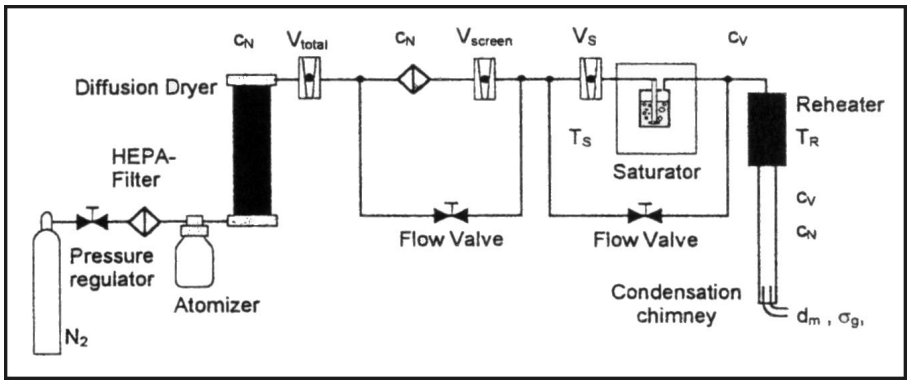

Abb. 4.2: Funktionsschema des SLG 270.

Lösung und erzeugt damit Tröpfchen im Durchmesserbereich von 1-3 μm. Durch einen Absorptionstrockner (Diffusion Dryer) wird den Tröpfchen das Wasser entzogen (Durchmesser der Salzkerne: 10-100nm). Im Saturator wird DEHS (Diethylhexylsebacat) auf eine einstellbare Temperatur erhitzt und vom Primäraerosol, also den Salzkernen, die hier als Kondensationskerne dienen, durchströmt. DEHS ist ein industriell gebräuchlicher Weichmacher, der sich wegen seines niedrigen Dampfdruckes zur Partikelerzeugung gut eignet. Innerhalb der Blasen stellt sich die Sättigungskonzentration des Dampfes entsprechend der Temperatur und dem Sättigungsdampfdruck ein. Über einen Bypass kann das gesättigte Trägergas verdünnt werden. Der sich daran anschließende Reheater (Temperatur: T_R) verhindert durch Überhitzen eine vorzeitige Kondensation. Im Kondensationskamin führt die Abkühlung zu einer Übersättigung des DEHS-Dampfes und damit zu einer Kondensation des DEHS-Dampfes auf den NaCl-Kernen. Die Temperatur im Saturator T_S und die verschiedenen Volumenströme ($\dot{V}_{total}$, $\dot{V}_{Screen}$ und $\dot{V}_S$) bestimmen die Größe der hergestellten Partikel. In der Abb. 4.12 weiter unten ist eine Messung mit diesem Partikelgenerator gezeigt.

4.1.3 Der H_2SO_4-Generator

Der H_2SO_4-Generator wurde im Rahmen einer Diplomarbeit im FZJ aufgebaut [*Böttger*, 2000], deshalb soll hier nur ein kurzer Überblick darüber gegeben werden. Das Verfahren wurde von [*Middlebrook et al.*, 1997] beschrieben und im Rahmen der oben genannten Diplomarbeit modifiziert. Das Funktionsprinzip dieses Partikelgenerators besteht darin, partikelfreie, trockene Luft durch ein gewinkeltes, beheiztes Glasröhrchen zuleiten. An der Knickstelle befindet sich ein Reservoir, das mit Schwefelsäure befüllt wird. Das Glasröhrchen wird von einem Aluminiumblock umschlossen. Durch eine Heizpatrone wird der Block auf eine Temperatur von bis zu 190 °C gebracht. Anschließende passive Abkühlung führt zur Bildung von Schwefelsäurepartikeln durch homogene Nukleation. Die Partikel des H_2SO_4-Generators sind vorwiegend für die Massenkalibration des Massenspektrometers von Bedeutung.

4.2 Nachweis der Testaerosole

Um den Partikeldurchmesser und die Anzahlkonzentration der erzeugten Partikel überprüfen, bzw. konstant halten zu können, wurden je nach Größenbereich verschiedene Partikelanalysatoren benutzt.

4.2.1 Der PCS-2000/2010

Der wichtigste Partikelzähler für den direkten Vergleich mit dem SPLAT ist der PCS-2000 der Fa. Palas [*Palas GmbH*, 1997], da der detektierbare Größenbereich (0.25 μm bis 17.5 μm) sich mit dem des SPLAT überschneidet. Der PCS-2000 ist ein Streulichtmessgerät, das softwaregesteuert Partikelgrößenverteilungen und Partikelanzahlkonzentrationen misst. Als Lichtquelle zur Erzeugung polychromatischen Weisslichts dient eine Xenon-Hochdrucklampe. Über eine Optik wird ein definiertes Messvolumen beleuchtet und mit Hilfe von 2 Photomultipliern (PMT 1 + 2), wie in Abb. 4.3 dargestellt, das Streulicht unter einem Winkel von 90° gemessen. Das Prinzip des Messgerätes entspricht dem in Kap. 2.1 besprochenen Verfahren, wobei hier polychromatisches Licht benutzt wird, um die Mehrdeutigkeiten in der Zuordnung zwischen Partikelgröße und Streulichtintensität zu verringern. Die Höhe des Streulichtimpulses ist ein Maß für die Größe eines Partikels, während die Anzahl der Impulse ein Maß für die Anzahlkonzentration ist. Durch Blenden ist das Messvolumen der beiden PMT´s unterschiedlich groß. Dies dient dazu, eine Randzonenkorrektur vorzunehmen. Partikel, die am Rand des Messvolumens detektiert werden, verursachen ein geringeres Streulichtsignal, werden also zu klein dargestellt. Durch Vergleich der beiden unterschiedlich großen Messvolumina kann

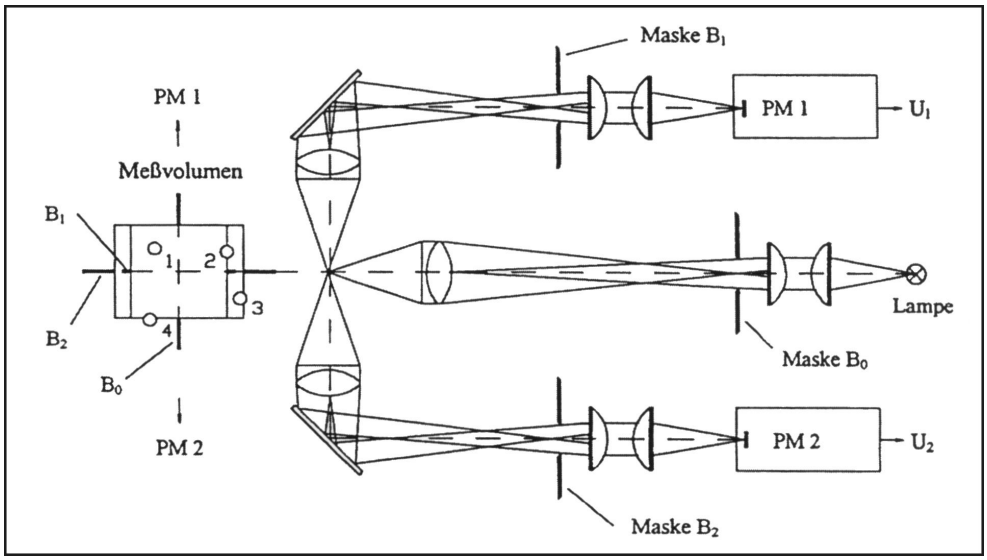

Abb. 4.3: Schematischer Strahlengang des optischen Partikelzählers PCS 2000.

dieser Effekt minimiert werden. Der PCS-2010 stellt lediglich eine modifizierte Version des PCS-2000 dar, die mit einer Windows-Software und einem größeren Messbereich (0.18 μm bis 18 μm) ausgestattet ist.

4.2.2 Das SMPS-System

Als zweiter Partikelanalysator wurde ein SMPS-System (Scanning Mobility Particle Sizer) der Firma TSI Inc. benutzt. Das SMPS-System besteht aus einem Differential Mobility Analyzer (DMA) vom Typ TSI 3071, einem Kondensationskernzähler TSI 3025A (UCPC: Ultrafine Condesation Particle Counter) und einem PC mit der notwendigen Steuerungssoftware. Da der Aufbau und die Funktionsweise des SMPS-Systems schon an anderer Stelle ausführlich besprochen wurden [*Wiemann*, 1999], sollen hier nur die Grundlagen der eingesetzten Messtechnik kurz vorgestellt werden. In Abb. 4.4 ist der schematische Aufbau des SMPS-System dargestellt. Das zu untersuchende, polydisperse Aerosol wird dem Electrostatic Classifier (oben DMA genannt) zugeführt. Eine radioaktive Quelle, die mit Kr-85 Gas gefüllt ist, führt dazu, dass ein Großteil der Partikel einfach positiv geladen wird. Die Luft im Umfeld der Partikel wird ionisiert und die stark geladenen Partikel werden dadurch schneller auf eine natürliche Ladungsverteilung entladen. Das Aerosol gelangt anschließend in einen Zylinderkondensator, den eigentlichen Mobilitätsanalysator. Die Partikel werden durch das elektrische Feld abgelenkt. Die angelegte Spannung, die Durchflußraten und die elektrische Mobilität der Partikel beeinflussen die Flugbahn. Am Ende des Zylinderkondensators gestattet ein Ringspalt,

dass Partikel einer festen Größe, bzw. elektrischen Mobilität als monodisperses Aerosol den DMA verlassen. Überschüssige Luft wird über den als 'Excess Air' bezeichneten Ausgang abgeführt. Nach dem DMA gelangt das monodisperse Aerosol in den 'Condensation Particle Counter', also den Kondensationskernzähler. Er misst lediglich die Existenz der Partikel, also die Konzentration und keine Größeninformation (siehe Kap. 4.2.3). Durch Variation der Hochspannung am DMA kann ein Größenbereich durchlaufen werden. Erst durch die Kombination aus DMA und UCPC kann die Anzahl von Partikeln eines Größenbereichs ermittelt werden.

4.2.3 Der Kondensationskernzähler

Ein Kondensationskernzähler (CPC) ist ein Partikelmessgerät, indem durch das Aufkondensieren eines Dampfes (heterogene Nukleation) ein Größenwachstum der Primärpartikel erreicht wird. Durch dieses Größenwachstum können Partikel, die eine zu geringe geometrische Abmessung für einen optischen Nachweis besitzen, noch detektiert werden. Dabei geht allerdings die Größeninformation über das Partikel verloren, lediglich seine Existenz kann nachgewiesen werden. Der Kondensationskernzähler kann also nur Anzahlkonzentrationen zwischen einer genau definierten Unter- und Obergrenze messen, zur Bestimmung einer Anzahlverteilung wird das restliche SMPS-System benötigt.

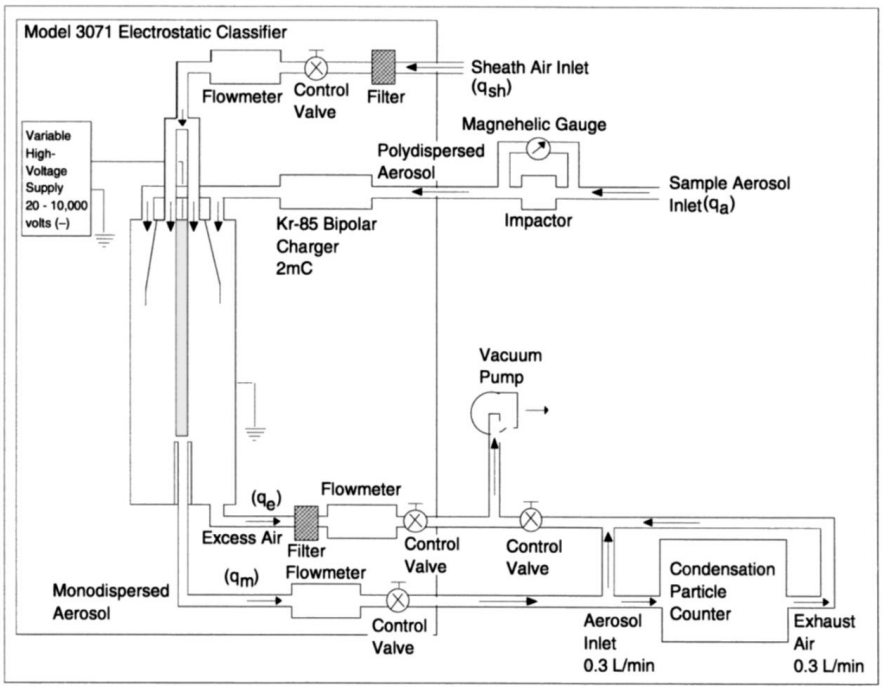

Abb. 4.4: Schema des SMPS-Systems.

Das Aufkondensieren des Dampfes im hier verwendeten UCPC (TSI 3025A) wird durch Mischung des kalten Aerosolstroms mit dem warmen, mit 1-Butanol gesättigten, aber partikelfreien Teilstroms erzielt. Die Partikel wachsen in der Kondensationsstrecke stark an und erlangen Durchmesser von 2 μm bis 3 μm. Diese können durch eine optische Messzelle registriert werden.

4.3 Kalibration des SPLAT

4.3.1 Partikelgrößenkalibration

Mit Hilfe des Binoculars, d.h. den beiden parallelen Laserstrahlen wird die Flugzeit der Partikel gemessen. Um nun eine Zuordnung zwischen Flugzeit und Partikelgröße zu erhalten, wurden im Rahmen dieser Arbeit zahlreiche Kalibrationsmessungen durchgeführt. Für die Entwicklung einer Kalibrationskurve kamen Latex-Partikel mit folgenden Durchmessern der Fa. Duke Scientific Corp. zur Anwendung:
1) D=0.5 μm
2) D=0.6 μm $\pm$ 0.005 μm
3) D=0.895 μm $\pm$ 0.008 μm
4) D=0.993 μm $\pm$ 0.021 μm
5) D=2.5 μm $\pm$ 0.025 μm
Mit Hilfe eines Dispensers konnten die Lösungen der Latex-Partikel nacheinander versprüht werden. Nach dem Diffusionstrockner wurden die Partikel mit Hilfe des PCS-2000 und des SPLAT nachgewiesen. Abbildung 4.5 zeigt die Anzahlverteilung für Partikel mit den obigen Durchmessern, die mit dem PCS-2000 in mehreren Messungen ermittelt wurden. Da der PCS-2000 die Größenbereiche (Bin) logarithmisch einteilt, ist die Darstellung der Abszisse auch logarithmisch. Parallel dazu wurde die aerodynamische Größe der Latex-Partikel mit dem SPLAT gemessen. In der folgenden Abbildung 4.6 ist die Messung des SPLAT und jeweils dazu eine Anpassung ('Fit') mit einer Gaußkurve dargestellt. Anhand dieser Gaußkurven kann der Mittelwert und die Standardabweichung der Anzahlverteilungen berechnet werden. An diesen Anzahlverteilungen ist deutlich zu erkennen, dass die Verluste der 'kleinen' Partikel, also Partikel mit Durchmessern kleiner als 1 μm, bei Messungen mit dem SPLAT im Vergleich zum PCS-2000 sehr groß sind. Dies ist verständlich, da diese Partikel sich eher wie die Gasphase verhalten und damit leicht abgepumpt werden. Zusätzlich ist die Streulichtintensität dieser Partikel, die von PMT 1+2 detektiert wird, kleiner, wodurch häufiger Fehlmessungen auftreten. Da die Flugzeit Z der Partikel von der Elektronik in ganzzahligen Zählerwerten ('Counts') gemessen wird, muss eine Umrechnung von [counts] nach [μs] für die Zeit t erfolgen. Dies

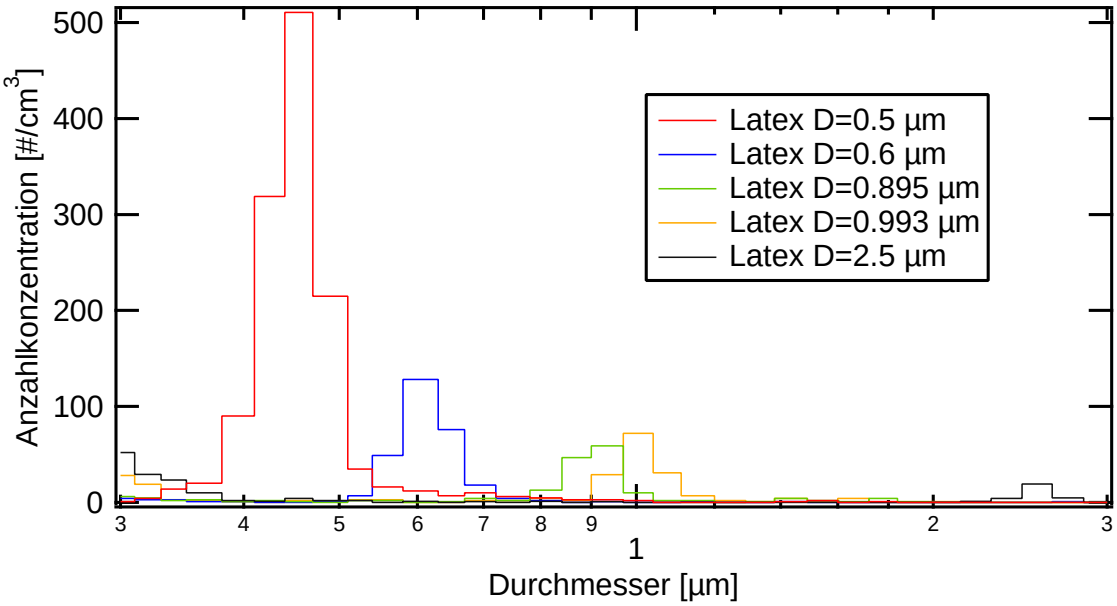

Abb. 4.5: Anzahlverteilungen von Latex-Partikeln, gemessen mit dem PCS-2000.

geschieht über folgende Gleichung, da der Timer der Partikelmesskarte einen Oszillator mit 40 MHz und damit eine Auflösung von 1/40 MHz=0.025 μs besitzt:

$$t = Z \cdot 2.5 \cdot 10^{-2} \mu s \tag{4.1}$$

Mit Hilfe der Gaußkurven, die aus den Anzahlverteilungen berechnet wurden, kann nun die weitere Datenauswertung vorgenommen werden. Die Mittelwerte und die Fehler dieser Anzahlverteilungen sind in Tab. 4.2 mit den Durchmessern der verwendeten Latex-Partikel aufgeführt. Die Differenz der beiden Partikeldurchmesser 0.895 μm und

Durchmesser [μm]	Flugzeit [μs]	Fehler [μs]	rel. Fehler [%]
0.5	74.3	±4.5	±6.1
0.6	76.6	±6.5	±8.5
0.895	80.8	±5.3	±6.6
0.993	81.1	±4.4	±5.4
2.5	92.4	±2.0	±2.2

Tab. 4.2: Flugzeit von Latex-Partikeln mit verschiedenen Durchmessern.

0.993 μm ist nicht sehr groß, aber trotzdem ist bei den Messungen mit dem SPLAT ein Unterschied in den Flugzeiten von 0.3 μs zu beobachten. In Abb. 4.7 ist die Abhängigkeit der Flugzeit vom physikalischen Durchmesser der Partikel als Grafik dargestellt. Diese

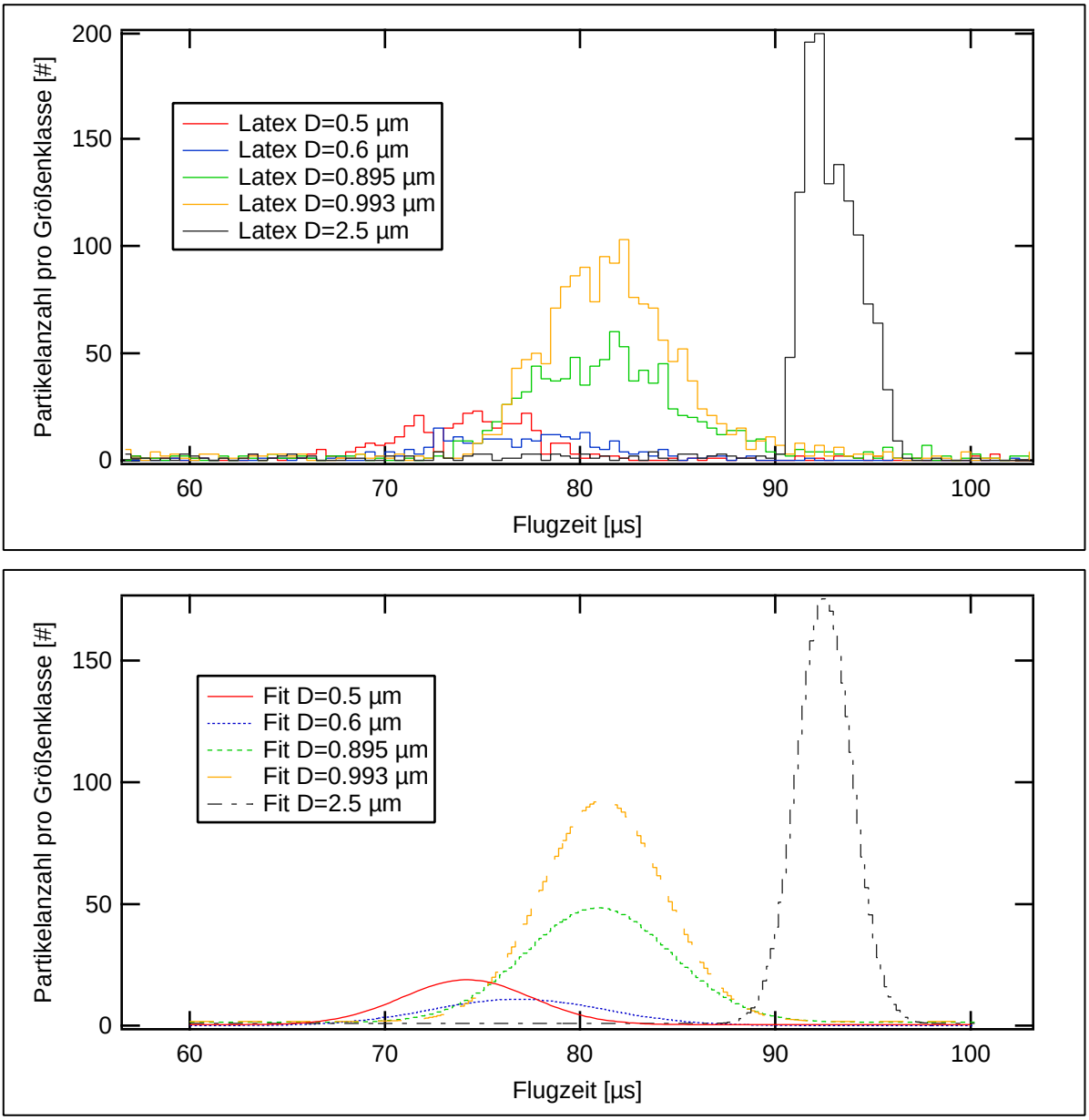

Abb. 4.6: Anzahlverteilung von Latex-Partikeln gemessen mit dem SPLAT.

Kurve kann als Kalibrationskurve benutzt werden, um einen funktionellen Zusammenhang zwischen Flugzeit und Partikeldurchmesser zu bestimmen. Als Fehlerbalken sind hier die Standardabweichungen der Anzahlverteilungen angegeben. Aus dieser Kalibrationskurve kann nun eine Näherungsfunktion berechnet werden (in Abb. 4.7 als 'Fit' bezeichnet). Die lineare Funktion lautet für diese Anzahlverteilungen:

$$\mathrm{d}_e = (-8.35 + 0.12 \cdot (\mathrm{t} - \mathrm{C})) \cdot \left(\frac{\rho_p}{\rho_0 \ \chi} \right)^{-1/2}, \tag{4.2}$$

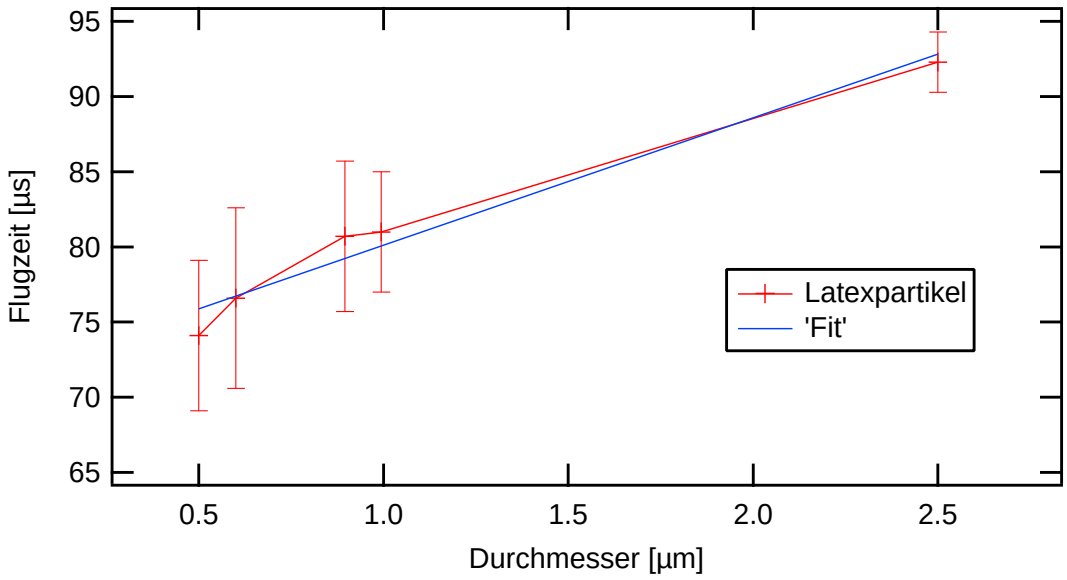

Abb. 4.7: Abhängigkeit der Flugzeit vom Durchmesser der Latex-Partikel.

mit:
d_e physikalischer Durchmesser [μm],
t Flugzeit in [μs],
ρ_p Dichte des Partikels [g/cm^3],
ρ_0=1 g/cm^3 Einheitsdichte,
χ Abweichung von der Kugelförmigkeit des Partikels ('shape factor'),
C Gerätekonstante [μs].
Aus dieser Näherungsfunktion wird direkt der physikalische Durchmesser bestimmt, also nicht zuerst der aerodynamische. Dies setzt die Kenntnis der Dichte und die Abweichung von der Kugelförmigkeit des Partikels voraus. Die Gerätekonstante C wird benötigt, da die Justage des Lasers zur Streulichtmessung und die Anordnung der Kapillare zu Unterschieden in der Flugzeit führen kann. Um C zu bestimmen, müssen die Dichte, der Durchmesser und χ der Partikel bekannt sein. Mit dem Parameter χ wird die Abweichung von der Kugelförmigkeit des Partikels beschrieben. Wenn χ=1 beträgt, ist das Partikel kugelförmig, wird χ dagegen größer als 1, nimmt die Abweichung von der Kugelform immer mehr zu. In Kap. 4.4 wird anhand von verschiedenen Partikeln die Kalibrationskurve überprüft. Die Partikel, die zur Kalibration verwendet wurden, besitzen Kugelform, d.h. χ=1. Ist die Dichte und der Wert von χ unbekannt, z.B. bei atmosphärischen Messungen, kann über einen Vergleich mit einem anderen Messgerät versucht werden, diese Parameter abzuschätzen. Alternativ kann nur der aerodynamische Durchmesser bestimmt werden. Dazu fällt der letzte Term in der Kalibrationsfunktion

weg und es ergibt sich:

$$d_e = (-8.35 + 0.12 \cdot (t - C)) \,. \tag{4.3}$$

4.3.2 Koinzidenzfehler

Bei der Messung der Partikelflugzeit können verschiedene Fehler die Messung verfälschen. Neben systematischen Fehlern existieren bei dieser Art der Messung noch so genannte Koinzidenzfehler. Diese Fehler treten vorwiegend auf, wenn sich mehr als ein Partikel im Messvolumen befindet. Dies wird durch eine zu hohe Anzahlkonzentration C_N der Partikel verursacht. Die Abb. 4.8 zeigt die für eine Flugzeitmessung wichtigsten Koinzidenzfehler. Im ersten Fall (I.) wird das Stop-Signal des ersten Partikels (P1) nicht

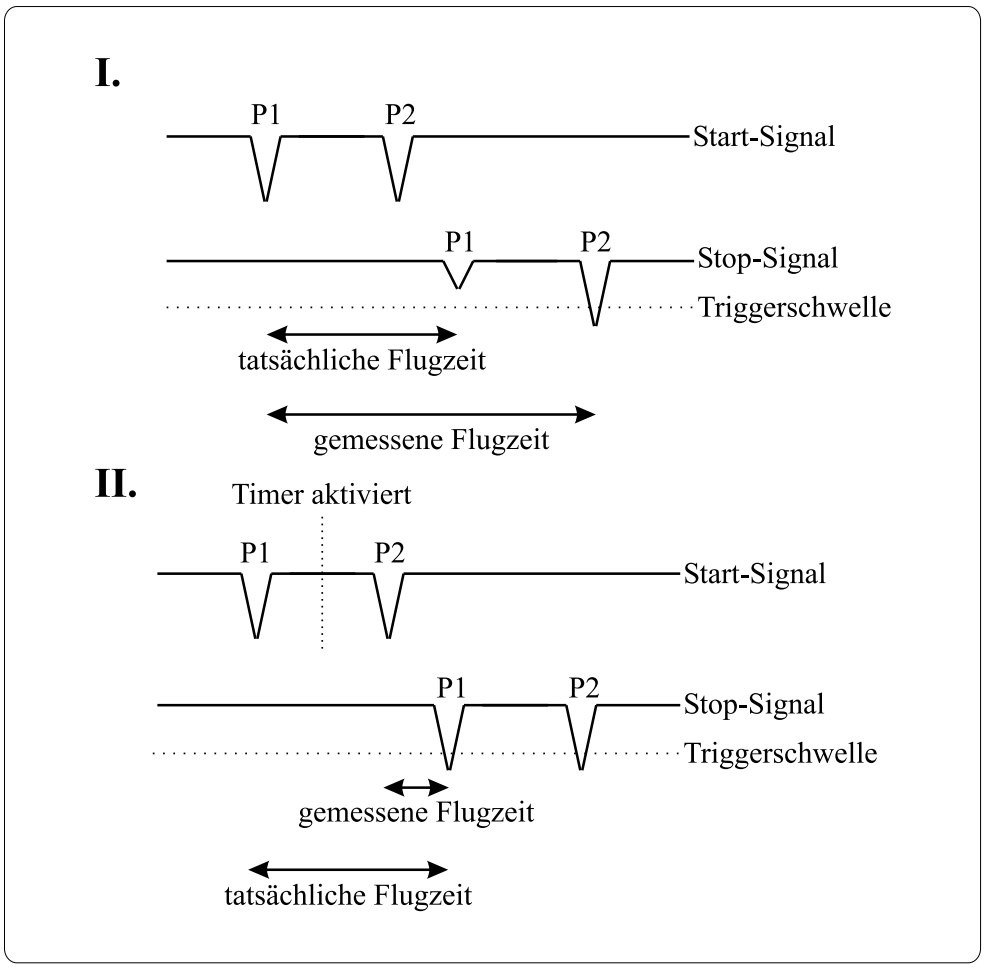

Abb. 4.8: Schematische Darstellung der möglichen Koinzidenzfehler.

detektiert, da das Signal kleiner als die Triggerschwelle ist. Dadurch kann das Stop-Signal eines zweiten Partikels (P2) als das des ersten Partikels interpretiert werden. Durch diesen Fehler werden größere Partikel gemessen als eigentlich vorhanden sind, so genannte

'Phantom Partikel' [*Nordmeyer*, 1995]. Der zweite Fall von Koinzidenz tritt auf, wenn ein Partikel (P1) in einer Totzeit des Zählers den ersten Laserstrahl durchquert. Löst dann ein zweites Partikel (P2) bei aktiviertem Zähler ein Start-Signal aus, kann das erste Partikel ein Stop-Signal auslösen. Ein ähnlicher Fall kann auftreten, wenn ein Partikel von einem zweiten, deutlich schnelleren Partikel überholt wird. Hier stammt das Start-Signal vom ersten Partikel und das Stop-Signal vom zweiten Partikel. Es werden dadurch kleinere Partikel detektiert als vorhanden. Löst ein Partikel ein Start- aber kein Stop-Signal aus, wird erst nach einer Zeit von 300 μs ein Reset der Elektronik durchgeführt. Dies kann dadurch verursacht werden, dass das Stop-Signal des Partikels die Triggerschwelle nicht übersteigt. Das Partikel kann auch den zweiten Laserstrahl gänzlich verfehlen. In dieser Zeit von 300 μs kann kein Start-Signal ausgelöst werden und dadurch führt jedes Partikel nun zu einem gültigen Stop-Signal. Auch hier werden wieder fälschlicherweise größere Partikel gemessen.
Die Koinzidenzfehler treten insgesamt aber nicht häufig auf, da sie erstens von der Anzahlkonzentration der Partikel abhängen und zweitens diese scheinbaren Partikel nicht vom Excimer-Laser getroffen werden können. Treten Koinzidenzfehler auf, werden also keine Massenspektren der Partikel gemessen. Bei der Auswertung der Daten werden die Partikelgrößen, die durch Koinzidenz verursacht wurden, verworfen.

4.3.3 Massenkalibration

Die Massenkalibration dient dazu, die im Massenspektrometer durch Laserablation erzeugten Ionen nach ihrer Masse aufzuschlüsseln. Da die Flugzeit der Ionen noch von gerätespezifischen Größen abhängt (siehe Kap. 3.6), ist auch hier eine Kalibration erforderlich. Dazu muss ein Gas mit bekannter Masse und bekannten Häufigkeiten der Isotope in den Rezipienten eingelassen und mit Hilfe des Excimer-Lasers ionisiert werden. Die Ionen werden nun im Massenspektrometer nachgewiesen. Im folgenden kann eine Zuordnung zwischen Flugzeit im Massenspektrometer und der Masse der Ionen gefunden werden.
Für die Massenkalibration des SPLAT wurden nacheinander folgende Gase benutzt:
1. Xenon
2. Argon
3. Neon
4. Helium

Zur Kalibration reicht allerdings ein Gas völlig aus, da der Peak von $^{12}C^{+}$ des Restgases sehr dominant ist und deshalb zusätzlich verwendet werden kann. Durch diese beiden Peaks kann eine Zuordnung zwischen Flugzeit und Massenzahl mit Hilfe der

Gleichung 3.20 vorgenommen werden (siehe Kap. 3.6). Als Kalibrationsgas kam Xenon zur Anwendung, weshalb hier das Massenspektrum von diesem Gas dargestellt ist (siehe Abb. 4.9). In Tab. 4.3 sind die verschiedenen Isotope von Xenon mit ihren relativen

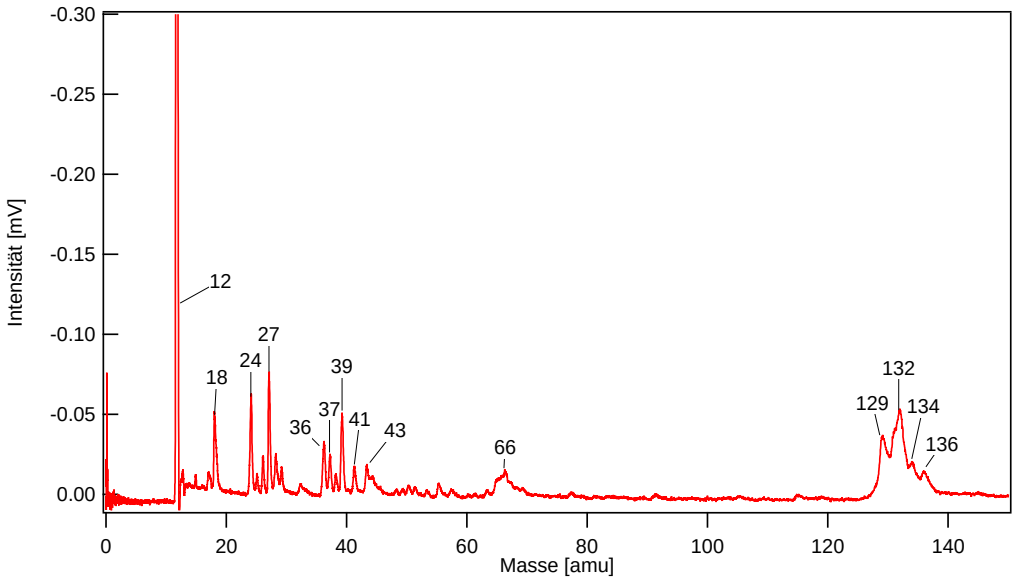

Abb. 4.9: Massenspektrum von Xenon.

Häufigkeiten aufgeführt. Der Peak der Atommasse 131 ist durch ^{132}Xe überlagert und

Masse [amu]	Ion	Häufigkeit [%]
129	^{129}Xe	26.44
131	^{131}Xe	21.18
132	^{132}Xe	26.89
134	^{134}Xe	10.44
136	^{136}Xe	8.87

Tab. 4.3: Zuordnung zwischen gemessenen Atommassenzahlen und Ionen.

kann daher kaum getrennt aufgelöst werden. Ansonsten sind aber die wichtigsten Isotope von Xenon mit ihren relativen Häufigkeiten zu beobachten. Die anderen Peaks werden durch das Restgas im Rezipienten verursacht, wobei erst in Kap. 5.2.3 eine Zuordnung zu den Atommassenzahlen stattfindet. Die Bestimmung der weiteren Eigenschaften des Massenspektrometers, wie Auflösung usw. wird ausführlich in [*Wollny*, 2002] beschrieben.

4.4 Ergebnisse der Kalibrationsmessung

Durch zahlreiche Messungen sollte sichergestellt werden, dass das SPLAT-System in der Lage ist, verschiedene Partikelgrößen und -zusammensetzungen zu detektieren.

4.4.1 Messung von Latex-Partikeln

Als erste Messung wurden Latex-Partikel mit einem Dispenser zerstäubt und dann mit dem SPLAT-System und parallel mit dem PCS-2000 nachgewiesen. In Abb. 4.10 sind die gemessenen Anzahlverteilungen dargestellt. Oben sind die Messungen des SPLAT und unten die des PCS-2000 abgebildet. Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den beiden Messungen zu gewährleisten, ist die Darstellung der PCS-2000 Messungen nicht logarithmisch aufgetragen. Die Zuordnung zwischen Flugzeit und Partikelgröße wurde bei den SPLAT-Messungen mit Hilfe der oben besprochenen Kalibrationskurve durchgeführt. Die Dichte von Latex beträgt ρ=1.05 g/cm^3 [*Willeke und Baron*, 1993], die geräteabhängige Konstante wurde mit C=14.39 μs bestimmt. Da die Latex-Partikel eine Kugelform besitzen, musste χ=1 gesetzt werden. Die Anzahlverteilung der Partikel mit einem Durchmesser von 0.993 μm ist bei der SPLAT-Messung am oberen Teil abgeschnitten, um bei den anderen Verteilungen eine bessere vertikale Auflösung der Darstellung zu erreichen. Die Verteilungen stimmen zwischen SPLAT und PCS-2000 sehr gut überein, die Messung der 0.6 μm Partikel zeigt die größte Abweichung mit einer Differenz der Durchmesser von ca. 0.24 μm.
Die folgende Tabelle 4.4 zeigt die Durchmesser der benutzten Latex-Partikel und vergleicht diese mit den Durchmessern, die mit dem SPLAT-System und dem PCS-2000 gemessen wurden. Die Fehler, die in die Tabelle eingetragen wurden, sind die Standardabweichungen der Anzahlverteilungen. In der Tab. 4.5 sind die Anzahl, die Messdau-

Durchmesser [μm]	SPLAT Durchmesser [μm]	PCS-2000 Durchmesser [μm]
0.4	0.5 ± 0.51	0.34 ± 0.09
0.6	0.79 ± 0.45	0.55 ± 0.09
0.993	1.09 ± 0.11	0.94 ± 0.15
2.5	2.60 ± 0.24	2.48 ± 0.15

Tab. 4.4: Vergleich der gemessenen Durchmesser der Latex-Partikel von SPLAT und PCS-2000.

er und die Konzentration aufgeführt, die mit dem PCS-2000 gemessen wurden. Die Partikelanzahlkonzentration dN kann nun benutzt werden, um die Einlasseffizienz des SPLAT zu berechnen. Der Volumenstrom $\dot{V}$ durch den Einlass wurde mit 85 $\frac{ml}{min}$ be-

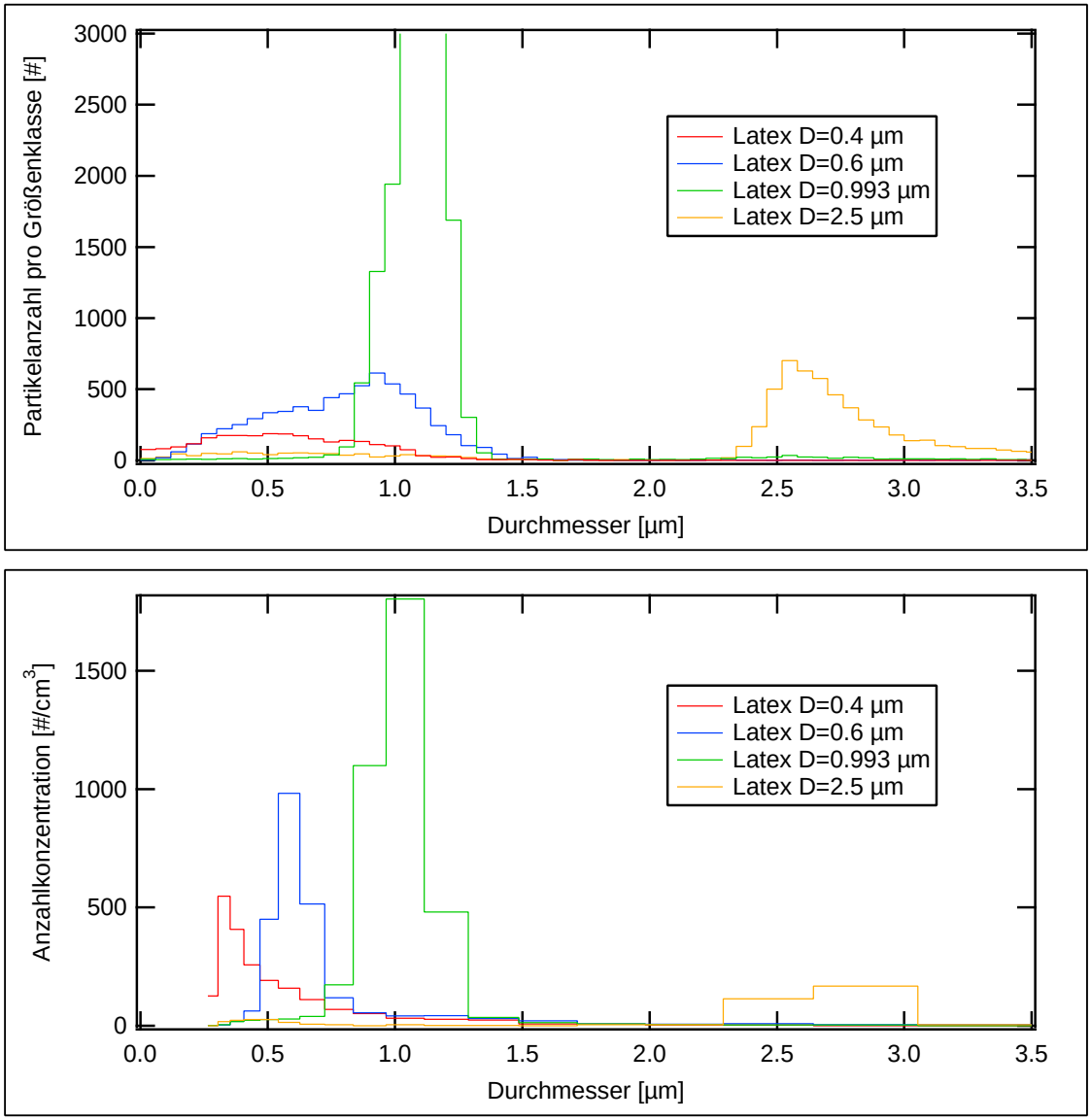

Abb. 4.10: Vergleich der Anzahlverteilungen von Latex-Partikeln zwischen SPLAT (oben) und PCS-2000 (unten).

Durch-messer [μm]	PCS-2000 Anzahl [#]	Messdauer [min]	Konzen-tration [#/cm^3]
0.4	2023	3.3	158.0
0.6	2372	3.3	185.2
0.993	3760	2.0	491.0
2.5	415	3.3	32.3

Tab. 4.5: Anzahl und Konzentration von Latex-Partikeln gemessen mit PCS-2000.

stimmt (siehe Kap. 3.2). Die Messzeiten T der SPLAT-Messungen sind in Tab. 4.6 aufgeführt. Die maximal in das SPLAT überführten Partikel N_{max} lassen sich nach

Durch-messer [μm]	SPLAT Anzahl [#]	Messdauer [min]	Messrate [#/min]	max. Anzahl [#]	Anteil [%]
0.4	1897	10	189.7	$1.3{\cdot}10^5$	1.4
0.6	6073	10	607.3	$1.6{\cdot}10^5$	3.9
0.993	17199	3	5733.0	$1.25{\cdot}10^5$	13.7
2.5	3326	8	415.8	$1.3{\cdot}10^5$	15.2

Tab. 4.6: Anzahl und Messrate der Messung von Latex-Partikel mit dem SPLAT.

folgender Gleichung 4.4 ermitteln:

$$N_{max} = dN \cdot \dot{V} \cdot T, \tag{4.4}$$

wobei:
N_{max}: Anzahl, der max. ins SPLAT überführten Partikel [#],
dN: Partikelanzahlkonzentration [#/cm^3],
$\dot{V}$: Volumenstrom ins SPLAT [cm^3/min],
T: Messdauer [min].
Dies ergibt beispielsweise für den ersten Partikeldurchmesser 0.4 μm:

$$158 \ \frac{\#}{\mathrm{cm}^3} \cdot 85 \ \frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{min}} \cdot 10 \ \mathrm{min} = 1.3 \ \cdot 10^5 \ \#$$

Die Anzahl, der tatsächlich mit dem SPLAT gemessenen Partikeln, dividiert durch die oben bestimmte maximale Anzahl, ist ein Maß für die Einlasseffizienz. Für den Partikeldurchmesser 0.4 μm kann nun die Einlasseffizienz berechnet werden:

$$\frac{1897 \ \#}{1.3 \cdot 10^5 \ \#} \cdot 100 = 1.4 \ \%$$

Es werden also nur 1.4 % der Partikel, die durch die Kapillare eingesaugt werden, mit dem SPLAT detektiert. Dieser für diese Partikelgröße nicht sehr hohe Wert ist erklärbar, da diese kleinen Partikel sich noch sehr wie die Gasphase verhalten und deshalb in hohem Maße abgepumpt werden. Außerdem kann das geringere Streulicht der kleinen Partikel zu einem höheren Anteil an Fehlmessungen bei der Geschwindigkeitsmessung führen. Wie in Tab. 4.6 dargestellt, beträgt die Einlasseffizienz für Partikel mit einem Durchmesser von 2.5 μm immerhin 15 %. Die Werte für die anderen Partikeldurchmes-

ser sind ebenfalls in der Tab. 4.6 aufgeführt. Es kann an diesen Werten deutlich die Größenabhängigkeit der Einlasseffizienz beobachtet werden. Zusätzlich dazu sind die Anzahl, die Messdauer und die Messrate in die Tabelle eingetragen. Die geringste Anzahl, die gemessen wurde, bestand trotzdem noch aus fast 1900 Partikel. Die Messzeit betrug hierbei 10 min. Dagegen konnten mit einer Messzeit von 3 min fast 17200 Partikel mit einem Durchmesser von 0.993 μm gemessen werden.

4.4.2 Messung von DEHS-Partikeln

An das oben gezeigte Experiment schloss sich die Messung von Partikeln an, die mit dem Partikelgenerator SLG 270 der Fa. Topas erzeugt wurden. Mit diesem Partikelgenerator können Partikel mit nahezu frei einstellbaren Durchmessern produziert werden. In der Abb. 4.11 sind im oberen Teil die Anzahlverteilungen der SPLAT-Messungen aufgeführt. Darunter sind die Anzahlverteilungen der gleichen Partikelgrößen dargestellt, die aber mit dem PCS-2000 gemessen wurden. Zur Berechnung der Partikelgröße bei der SPLAT-Messung wurde eine Dichte von ρ=0.912 g/cm^3 für DEHS und ein Wert von χ=1, bei gleicher Gerätekonstante C=14.39 μs wie oben, in die Kalibrationskurve eingesetzt [*Topas GmbH*, 2000]. Die Anzahlverteilungen der Partikel mit einem Durchmesser von 0.5 μm zeigen bei der SPLAT-Messung erneut hohe Verluste im Vergleich zur Messung des PCS-2000. Diese Verluste werden durch die kleinen Partikel, die sich wie die Gasphase verhalten und leichter abgepumpt werden, verursacht. Außerdem ist das Streulichtsignal der kleinen Partikel nicht so hoch und damit wird häufiger der Fall auftreten, dass zu einem Start-Signal kein Stop-Signal auftritt. Dies führt dazu, dass eine geringere Anzahl dieser Partikel gezählt wird. In Abb. 4.12 ist ein direkter Vergleich zwischen den Messergebnissen, die mit dem SPLAT gemessen wurden und denen des PCS-2000 dargestellt. Im Idealzustand müssten alle Punkte auf der eingezeichneten Geraden liegen. Die größte Abweichung tritt bei den Partikeln mit sehr großem Durchmesser auf. Die Verluste von Partikeln mit einem Durchmesser von 4.6 μm sind in der Kapillare des SPLAT so hoch, dass sich der Mittelwert der Anzahlverteilung hin zu kleineren Durchmessern verschiebt. Das SPLAT zeigt deshalb einen Mittelwert von nur 2.7 μm an. Diese Verluste werden vorwiegend durch Wandverluste innerhalb der Kapillare verursacht. Aus diesen Messungen kann der Größenmessbereich des SPLAT mit 0.3 μm bis maximal 5 μm bestimmt werden.
In der Tab. 4.7 sind die von beiden Geräten gemessenen Durchmesser, die Messdauer und die Gesamtanzahl der Partikel, die mit dem SPLAT gemessen wurden, aufgeführt. Außerdem ist hier die Saturator-Temperatur des Partikelgenerators SLG 270 angegeben. Auf diese Temperatur wird das flüssige DEHS erhitzt und damit die Konzentration

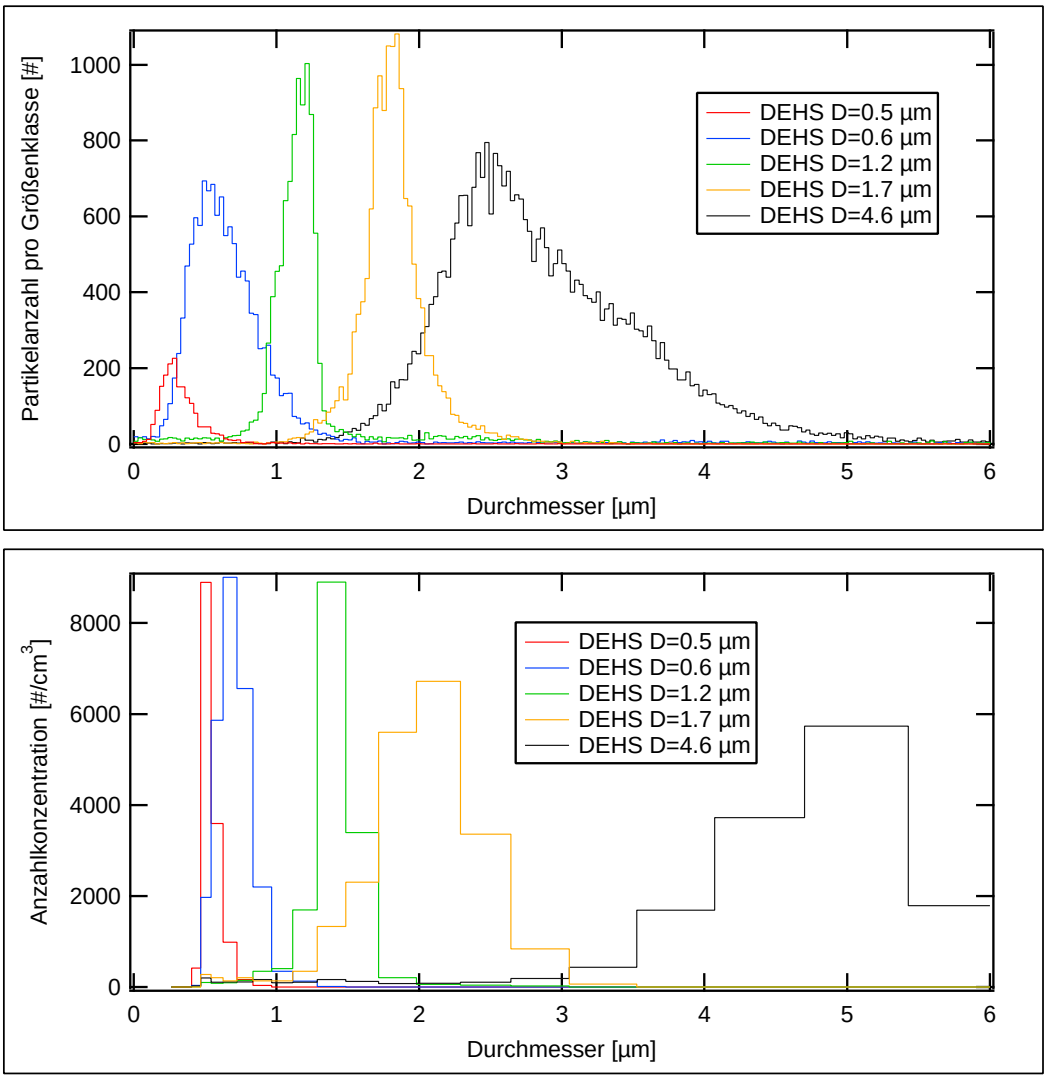

Abb. 4.11: Messung von DEHS-Partikeln; Vergleich zwischen SPLAT (oben) und PCS-2000 (unten).

des DEHS-Dampfes erhöht. Mit diesem Parameter kann die Partikelgröße des SLG 270 eingestellt werden. Die anderen Parameter des SLG 270 wurden auf folgenden Werten belassen:
Volumenströme:

1. $\dot{V}_{total}$=120 l/h
2. $\dot{V}_{Screen}$= 25 l/h
3. $\dot{V}_{S}$= 50 l/h
4. T_R=250 °C (Temperatur des Reheaters)

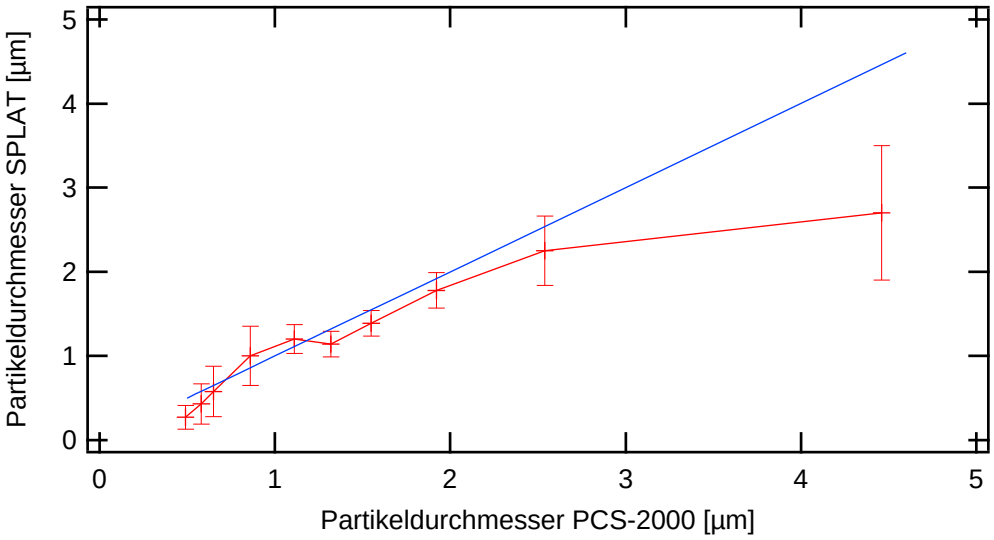

Abb. 4.12: Vergleich der DEHS-Messungen zwischen SPLAT und PCS-2000.

Um eine Partikelgröße von D=4.6 μm zu erreichen, mussten die Parameter der letzten Messung auf folgende Werte gesetzt werden:

1. $\dot{V}_{total}$=115 l/h
2. $\dot{V}_{Screen}$= 25 l/h
3. $\dot{V}_S$= 80 l/h
4. T_R=250 °C (Temperatur des Reheaters)

Die Standardabweichung der Anzahlverteilungen nimmt, wie in der Abb. 4.12 zu sehen ist, bei größeren Partikeldurchmessern zu. Da dies aber von beiden Messgeräten beobachtet wird, ist es auf den Partikelgenerator zurückzuführen.

PCS-2000 Durchmesser [μm]	SPLAT Durchmesser [μm]	T_S [°C]	Anzahl [#]	Messdauer [s]
0.49 ± 0.047	0.27 ± 0.14	130	1281	60
0.65 ± 0.15	0.58 ± 0.3	150	9344	30
1.33 ± 0.16	1.14 ± 0.15	180	7473	30
1.92 ± 0.45	1.78 ± 0.21	200	10374	30
4.56 ± 0.84	2.7 ± 0.8	210	22324	135

Tab. 4.7: Messung von DEHS-Partikeln; Vergleich zwischen SPLAT und PCS-2000.

Die Abb. 4.13 zeigt weitere Partikelgrößen, die mit dem SLG 270 erzeugt und dann mit dem SPLAT und zum Vergleich mit dem PCS-2000 gemessen wurden.

4.4.3 Messung von Monosphere

Als nächste Messung wurde die Größe eines monodispersen Siliziumdioxidaerosols parallel mit dem SPLAT-System und dem PCS-2000 bestimmt. Dieses Pulver ist unter dem Namen Monosphere (Fa. Palas) kommerziell erhältlich. Das Pulver befindet sich in einem Kunststoffbehälter, der zum Aufwirbeln der Partikel geschüttelt wird. Das dispergierte Pulver wird dann nacheinander in die beiden Messgeräte gesaugt. Monosphere dient zur Kalibration der Rohdatenkanäle des PCS-2000. Der mittlere Durchmesser der Partikel wird mit 0.87 μm spezifiziert. In der Abb. 4.14 sind die Messungen vom SPLAT-System und vom PCS-2000 zusammengefasst. Der mittlere Durchmesser, der mit dem SPLAT

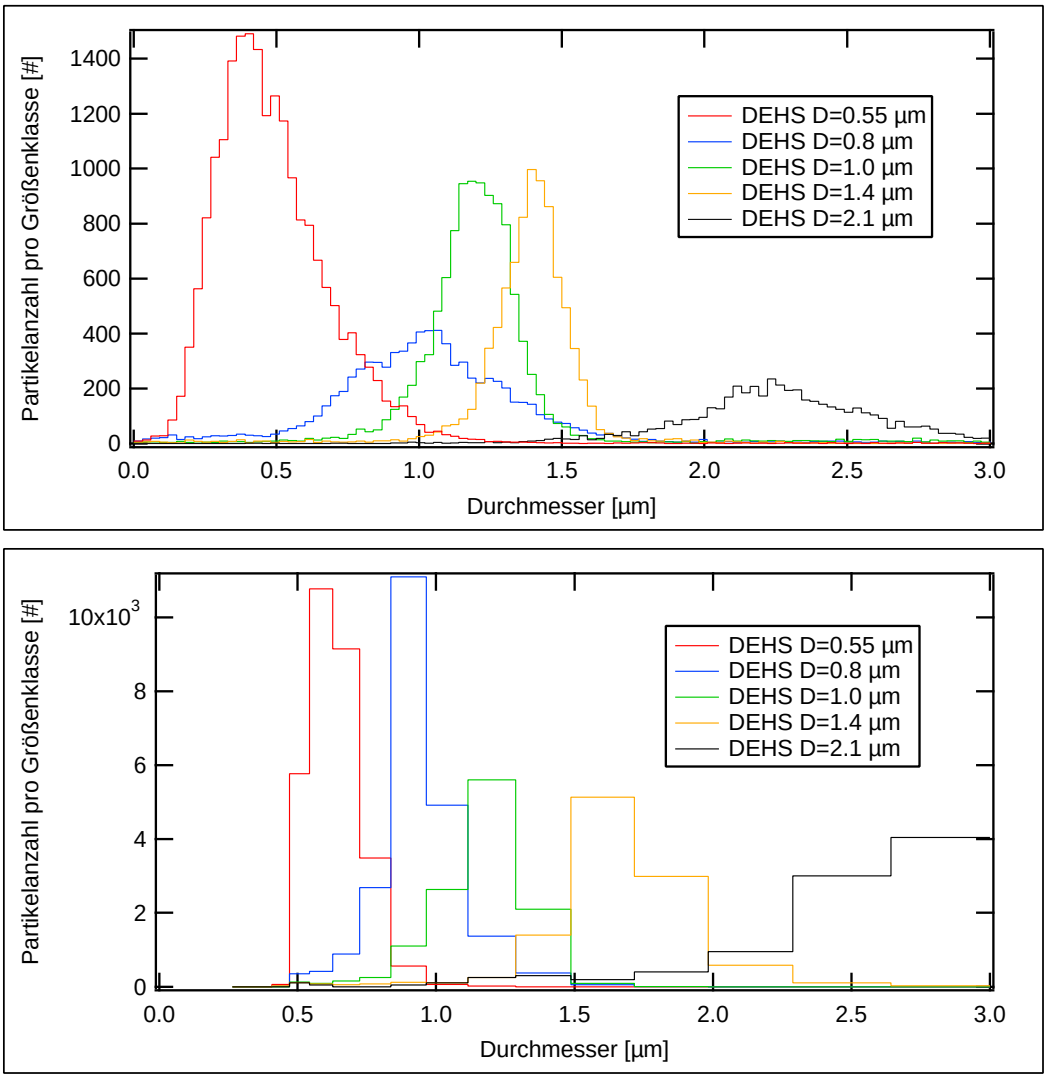

Abb. 4.13: Messung von DEHS-Partikeln; Vergleich zwischen SPLAT (oben) und PCS-2000 (unten).

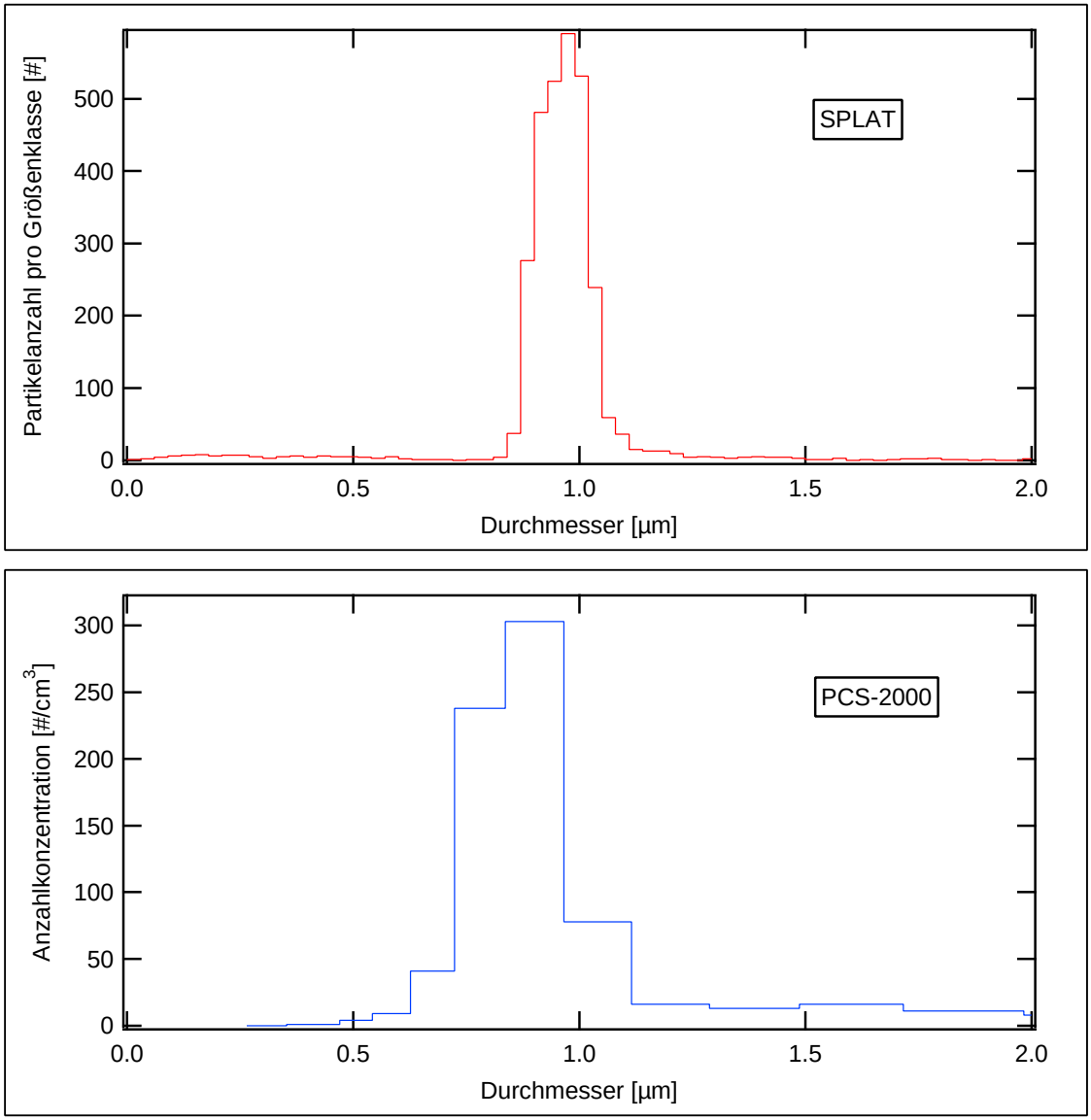

Abb. 4.14: Messung von Monosphere-Partikeln; Vergleich zwischen SPLAT (oben) und PCS-2000 (unten).

gemessen wurde, beträgt 0.95 μm$\pm$0.08μm. Dieses Ergebnis stimmt mit der Messung des PCS-2000 von 0.80μm$\pm$0.13μm bemerkenswert gut überein. Für die Größenbestimmung wurde mit einer Dichte von ρ=2.65 g/cm^3, die dem Datenblatt des Monospheres entnommen wurde, gerechnet. Als weitere Parameter dienten χ=1 und C=14.39 μs in Gleichung 4.3.

4.5 Vergleich mit Literaturwerten

Diese Ergebnisse sollen nun noch mit anderen Messergebnissen aus der Literatur verglichen werden. Da die Flugzeiten wegen unterschiedlicher Geräteeigenschaften nicht vergleichbar sind, muss der Vergleich mit anderen Arbeiten über die Endgeschwindigkeit der Partikel erfolgen. In der Abb. 4.15 sind die Geschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Partikelgröße der unterschiedlichen Messungen dargestellt. Für das SPLAT wurden die Ergebnisse der Latex- und der DEHS-Partikel eingetragen. Die Geschwindigkeiten, die aus den SPLAT-Messungen berechnet werden konnten, liegen im Bereich der bisherigen Veröffentlichungen. Die größte Geschwindigkeit betrug bei Partikeln mit einem Durchmesser von D=0.5 μm v=345 m/s, dagegen konnte die geringste Geschwindigkeit bei Partikeln eines Durchmessers von 3.27 μm mit einem Wert von v=254 m/s berechnet werden. Die Berechnung der Partikelgeschwindigkeit geht von einem Abstand der beiden Laserstrahlen von 20 mm aus. Dieser Abstand kann natürlich nur näherungsweise bestimmt werden. Der größte Fehler tritt beim kleinsten Durchmesser, also bei D=0.5 μm auf, da die Flugzeit am niedrigsten ist. Wird ein Fehler in der Messung des Abstandes

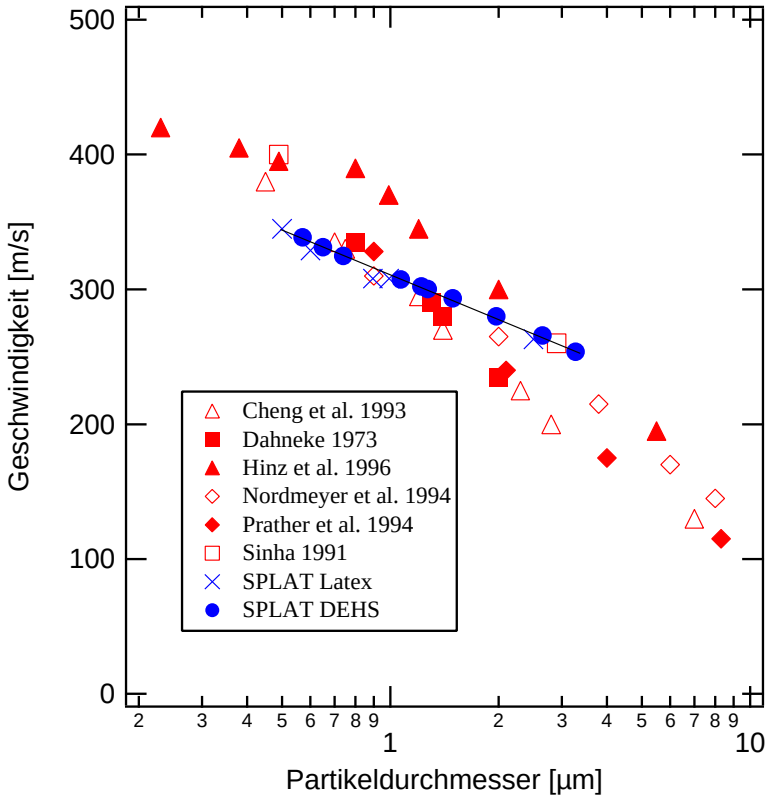

Abb. 4.15: Vergleich der SPLAT-Messungen mit Literaturdaten [modifiziert nach *Hinz et al.*, 1996].

von 1 mm angenommen, kann der maximale Fehler der Geschwindigkeitsbestimmung folgendermaßen abgeschätzt werden:

$$u = \frac{1\ mm}{59.1\ \mu s} \approx 17\ m/s. \tag{4.5}$$

Damit liegen die Messergebnisse immer noch im Bereich anderer Arbeiten.

Kapitel 5

Messung atmosphärischen Aerosols

In diesem Kapitel sollen erste Ergebnisse der durchgeführten Messungen von atmosphärischem Aerosol gezeigt werden. Zu Testzwecken wurde im Labor von außen zugeführte Luft mit dem SPLAT-System untersucht. Danach wurde das Gerät im Rahmen der MINOS-Messkampagne auf seine Anwendungstauglichkeit getestet.

5.1 Atmosphärische Messungen im Forschungszentrum Jülich

Die folgenden Messungen wurden als Test vor der MINOS-Kampagne in Jülich durchgeführt. Über einen Zeitraum von 6 min wurde Außenluft mit dem SPLAT untersucht. In dieser Zeit konnten ca. 100 gültige Partikel gemessen werden, was einer Messrate von 17 Partikel pro Minute entspricht. Die Abb. 5.1 zeigt die Anzahlverteilung dieser Messung, wobei hier nur der aerodynamische Durchmesser aufgetragen wurde. Für diese Messung liegt leider keine Anzahlverteilung vom PCS-2000 vor. Es fehlt damit eine Kontrolle durch ein zweites Messgerät. Es kann deshalb nur geschätzt werden, um welche Partikel es sich hier handelt. Die Staubbelastung ist in Jülich durch den nahe gelegenen Braunkohleabbau sehr hoch und Sandpartikel können einen relativ großen aerodynamischen Durchmesser besitzen. Es könnte sich also um Sandpartikel handeln.

5.2 Durchführung der Kampagne MINOS 2001

Die MINOS-Kampagne (Mediterranean INtensive Oxidant Study) wurde unter Federführung des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz im August 2001 auf der Mittelmeerinsel Kreta durchgeführt. Die Kampagne bestand aus zwei Teilbereichen. Es wurden von Heraklion, der Hauptstadt Kretas, Messflüge mit dem Forschungsflugzeug

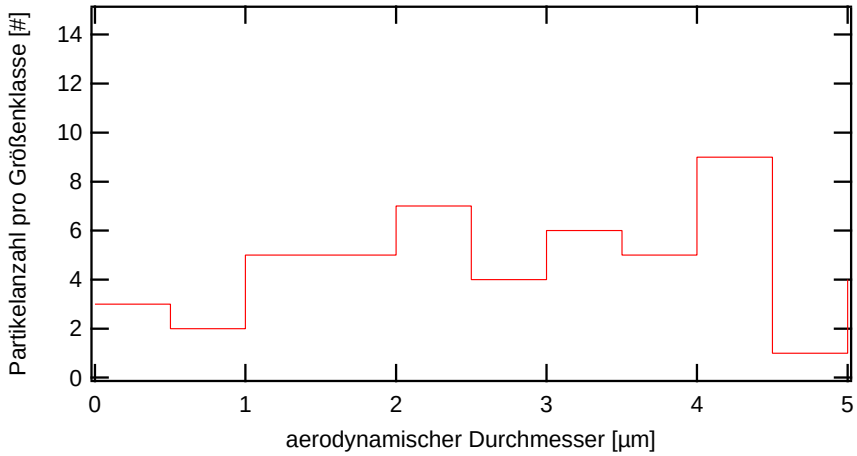

Abb. 5.1: Anzahlverteilung von im Labor gemessenen atmosphärischen Partikeln.

Falcon unternommen. Dieses vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Oberpfaffenhofen (DLR) betriebene Flugzeug war mit zahlreichen Messgeräten ausgestattet (siehe Tab. 5.1). Parallel dazu wurden bodengestützte Messungen in dem kleinen Ort

Substanz	Messverfahren	Institut
NO, NO_y	Chemiluminescence Detector	DLR-IPA
O_3	UV-absorption Photometer	DLR-IPA
JNO_2	Filterradiometer	DLR-IPA
CO, CO_2, CH_4	Tuneable Diode Laser Spectrometer	MPI
CCHO	Flourescence Detector	MPI
Organics	Proton Transfer Mass Spectrometer	MPI
NMHC	Gas Chromatography	IMAU
H_20	Dewpoint Hygrometer/ Lyman Alpha/ Vaisala Sensor	DLR-FB
Aerosol number	CPC	DLR-IPA
Aerosol absorption	Soot Absorption Photometer	DLR-IPA

Tab. 5.1: Messinstrumente an Bord des Forschungsflugzeugs Falcon.

Finokalia im Norden Kretas durchgeführt (35° 19' N, 25° 40' E). Dort wird von der Universität Kreta eine meteorologische Forschungsstation (130m über NN) betrieben. Diese Station ist so gelegen, dass sie unbeeinflusst von der regionalen Luftverschmutzung ist. Die Windverhältnisse in Finokalia sind so geartet, dass entweder vorwiegend Nord- oder Südwind herrscht. Damit gelangen Luftmassen aus Europa, die eine starke Luftverschmutzung aufweisen, oder Luftmassen, die aus Nordafrika stammen, zur Meßstation. Da das SPLAT zu dieser Zeit für einen Einsatz in einem Flugzeug noch nicht gerüstet

war, wurde es in Finokalia zur Bodenmessung des atmosphärischen Aerosols eingesetzt. Dort wurden in der Nähe der meteorologischen Station drei Container, ausgerüstet mit zahlreichen Messgeräten, betrieben. In Tab. 5.2 und Tab. 5.3 sind sämtliche Messinstrumente, die in Finokalia zum Einsatz kamen, aufgeführt. In der ersten Tabelle sind die Messgrößen, die Messverfahren und die betreuenden Institute der Aerosol-Messgeräte eingetragen. Die wichtigsten Abkürzungen sind im Abkürzungsverzeichniss am Anfang dieser Arbeit erläutert. In der zweiten Tabelle sind weitere Geräte zur Messung von Spu-

Messgröße	Messverfahren	Institut
Aerosol chemical composition	Aerosol Mass Spectrometer (SPLAT, AMS)	Uni Mainz / MPI FZJ
Aerosol size distribution	SMPS, PCS-2000/2010	Uni Mainz / MPI
Aerosol number concentration	CPC	Uni Mainz / MPI
Aerosol charge	Aerosol Electrometer	Uni Mainz / MPI
Aerosol chemical composition	Ion Chromatography (filter samples)	Crete University
Aerosol concentration size distribution	CPC Particle Sizer (DSP 3040)	Crete University LSCE
Aerosol composition, mass distribution	Moudi Impactor	Crete University
(In)organic carbon in aerosol	Dekati Impactor	Crete University
Aerosol size distribution	GRIMM	LSCE
Aerosol chemical composition	HPLC-MS-MS (filter samples)	MPI
Aerosol absorption	Photo-Acoustic spectrometer	MPI
Aerosol optical depth / column H_2O and O_3	Sun Photometer	UCSD

Tab. 5.2: Messinstrumente in Finokalia während der MINOS-Kampagne.

rengasen und sonstigen meteorologischen Daten, die in Finokalia zur Anwendung kamen, aufgeführt. Auf die einzelnen Messgeräte soll hier nicht eingegangen werden, auch die Ergebnisse der MINOS-Kampagne werden, da die Daten noch nicht ausgewertet wurden, nicht besprochen (siehe [*Wollny*, 2002]). Es sollen lediglich einzelne Messungen, die mit dem SPLAT durchgeführt wurden, im Vergleich zu anderen Messgeräten gezeigt werden. Das SPLAT wurde in einem Container mit anderen Messgeräten in Finokalia betrieben. Um atmosphärisches Aerosol zu messen, musste ein Einlass konstruiert und aufgebaut werden. In Abb. 5.2 ist ein Foto des Einlasssystems und des SPLAT abgebildet. Der Einlass ist an den gelb-schwarzen Markierungen zu erkennen. Am unteren Ende des

Messgröße	Messverfahren	Institut
NMHC	PTRMS, GC-FID	MPI
PAN	Gas Chromatography	MPI
O_3, NO_x, CO	Thermo Analyser	Crete University
Black Carbon	PSAP, Aethalometer	Crete University
SO_2, HNO_3, NH_3	Ion Chromatography (denuder samples)	Crete University
DMS	Gas Chromatography	Crete University
HCHO	UV-VIS Spectrometer (coffer samples)	Crete University
DMSO	Ion Chromatography (coffer samples)	Crete University
NO_3, NO_2	DOAS	Crete University
Radon	Radon Analyser	Crete University
JNO_2, JO_3	Photometer	Crete University
W, Wdir, T, P, RH	Meteorological station	Crete University
OH, H_2SO_4, H_2O, MSA	Chemical Ionisation Mass Spectrometry	DWD
CO	Gas Chromatograph	LSCE
Global and diffuse solar irradiance	Pyranometer / Photodiode Flux Radiometer	UCSD
Direct solar irradiance	Pyrheliometer	UCSD

Tab. 5.3: Messinstrumente in Finokalia während der MINOS-Kampagne.

Rohres wurde mit Hilfe einer Pumpe aktiv Luft in den Einlass gesaugt. Der Volumenstrom im Einlass konnte damit so eingestellt werden, dass der PCS-2000 näherungsweise isokinetisch betrieben wurde. Isokinetisch heißt in diesem Zusammenhang, dass die Geschwindigkeit im Absaugrohr des PCS-2000 genau so groß ist, wie die Geschwindigkeit im Einlass. Sind die Geschwindigkeiten nicht von gleicher Größe, werden je nach dem entweder verstärkt große oder kleine Partikel angereichert [*Hinds*, 1982].
Eine Durchführung durch das Dach gestattete eine Probennahme etwa 2 m über dem Container. Dadurch konnten die Messungen unabhängig von Aufwirbelungen in den bodennahen Bereichen durchgeführt werden. An diesem Einlass wurden das SPLAT und der PCS-2000 betrieben, während sich an einem baugleichen Einlass weiter hinten im Container das AMS, das SMPS, der UCPC und ein PCS-2010 befanden.

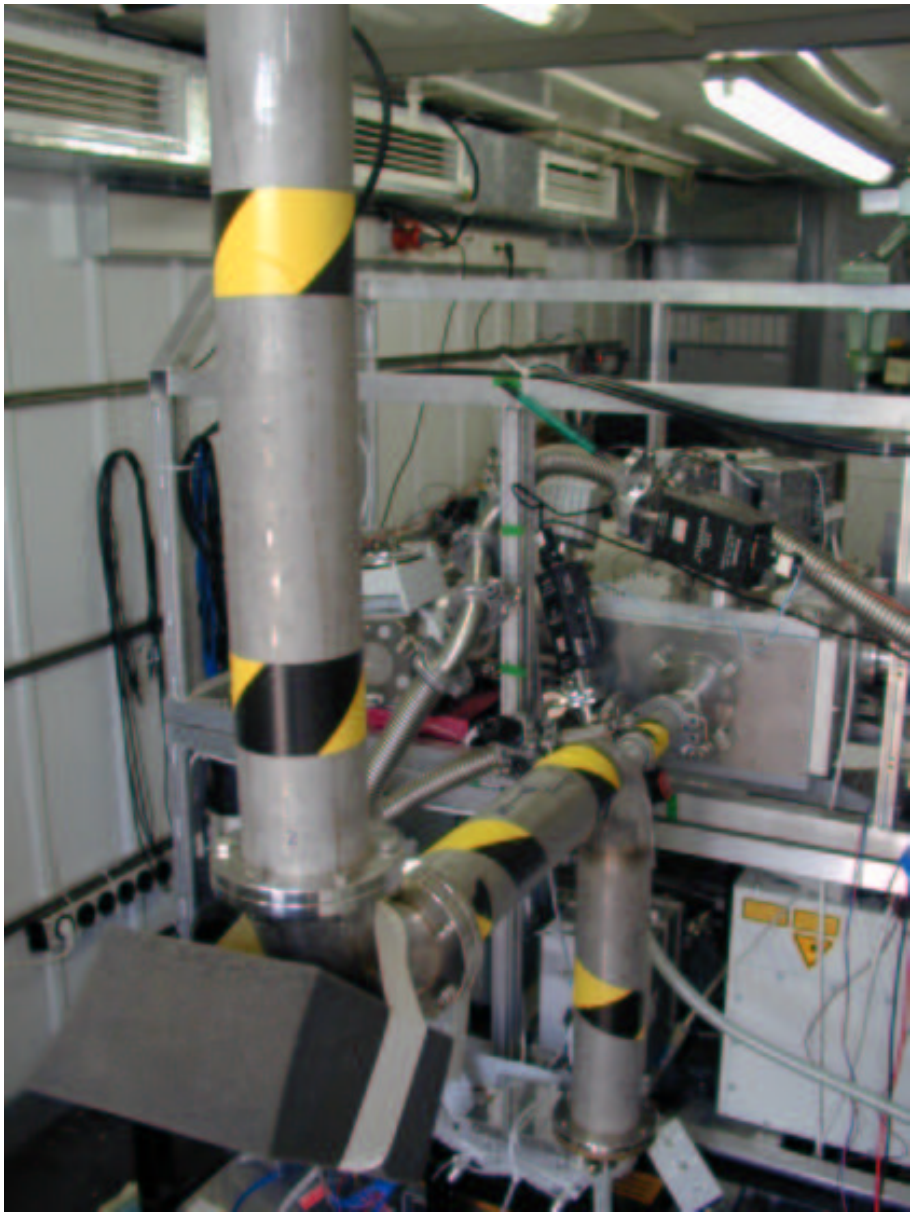

Abb. 5.2: Einlass für das SPLAT während der MINOS-Kampagne.

5.2.1 Kalibration des SPLAT

Da das SPLAT wegen des Transportes nach Griechenland per LKW fast vollständig zerlegt wurde, musste auf Kreta eine erneute Größenkalibration mit Latexpartikeln erfolgen. In Abb. 5.3 (oben) ist die Verteilung der Flugzeiten einer Messung von Latex-Partikeln mit einem Durchmesser von 0,993 μm gezeigt. Diese Partikel wurden mit einem Dispenser versprüht und dann in das SPLAT gegeben. Der Mittelwert der Verteilung der Flugzeiten liegt bei einem Wert von 86.0 μs. Damit kann nun die Gerätekonstante der Kalibrationskurve mit C=4.8 μs bestimmt werden. Um diese Kalibrationskurve zu überprüfen, wurde die Größe von Latex-Partikeln mit einem Durchmesser von 2.5 μm gemessen. In der gleichen Abbildung sind die Anzahlverteilungen der beiden Messungen nach der Kalibration dargestellt. Durch einen 'Fit' mit einer Gaußkurve können die Mittelwerte der Anzahlverteilungen zu D=1.13$\pm$0.6 und D=2.29 μm$\pm$0.2 ermittelt werden. Dies sind im Rahmen der Messungenauigkeiten und der schwierigen Messbedingungen auf Kreta zur Auswertung brauchbare Werte.

5.2.2 Atmosphärische Messungen: Anzahlverteilungen

Nach erfolgter Kalibration konnten atmosphärische Partikelpopulationen mit dem SPLAT-System gemessen werden. Eine Schwierigkeit bei der Messung unbekannter Partikel ist, dass die Größenkalibration die Kenntnis der Dichte und die Abweichung von der Kugelform der Partikel erfordert. Deshalb muss durch Vergleich mit einem anderen Partikelanalysator, hier dem optischen Partikelzähler PCS-2000, und durch eine Iteration die Dichte ermittelt werden oder es kann lediglich der aerodynamische Durchmesser angegeben werden. In Abb. 5.4 ist eine Anzahlverteilung von atmosphärischen Partikeln, gemessen mit dem SPLAT (oben) und zum Vergleich mit dem PCS-2000 (unten), dargestellt. Diese Messung wurde am 18. August 2001 durchgeführt, die anderen Messtage zeigen insgesamt ähnliche oder identische Ergebnisse und werden deshalb hier nicht zusätzlich aufgeführt.
Um diese Übereinstimmung der beiden Messgeräte zu gewährleisten, musste die gerätespezifische Konstante allerdings auf einen Wert von C=32 μs gesetzt werden. Die Einstellungen hatten sich nach der Kalibration, wahrscheinlich durch eine Dejustage des Nd:YAG-Lasers verändert. Dieser Wert für C konnte für die anderen Messtage beibehalten werden. Insgesamt werden bei der SPLAT-Messung, gerade im Vergleich mit dem PCS-2000, sehr viele große Partikel detektiert. Ob dies durch die Kalibration oder durch ein Anreichern einzelner Partikelgrößen im Einlass verursacht wurde, muss erst noch durch weitere Auswertung der Messdaten dieser Kampagne ermittelt werden.
In dieser Darstellung (Abb. 5.4) ist allerdings nur der aerodynamische Durchmesser dar-

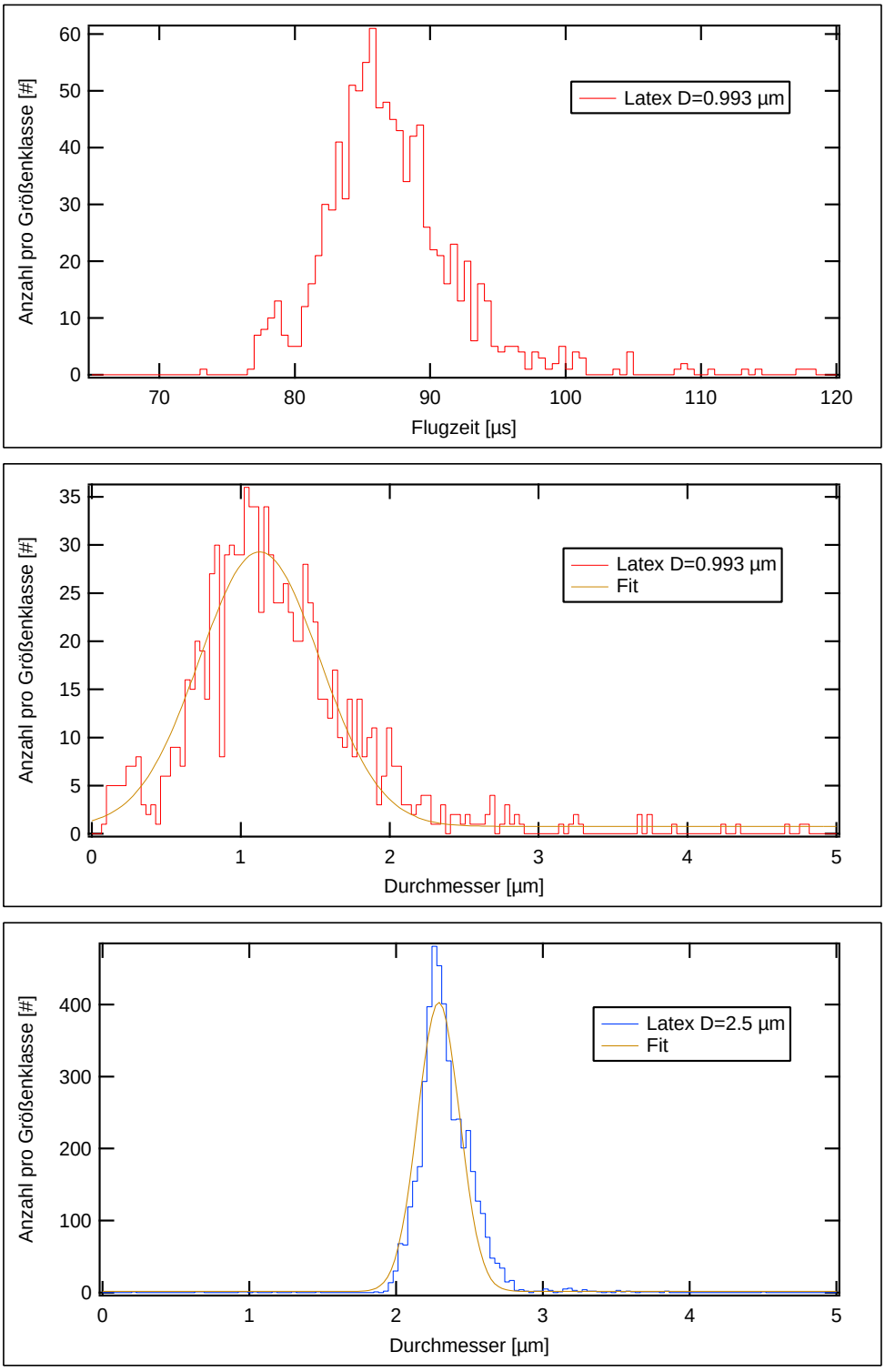

Abb. 5.3: Mit dem SPLAT gemessene Anzahlverteilung von Latex-Partikeln (oben: D=0.993 μm; Mitte: D=0.993 μm mit Kalibration; unten: D=2.5 μm mit Kalibration).

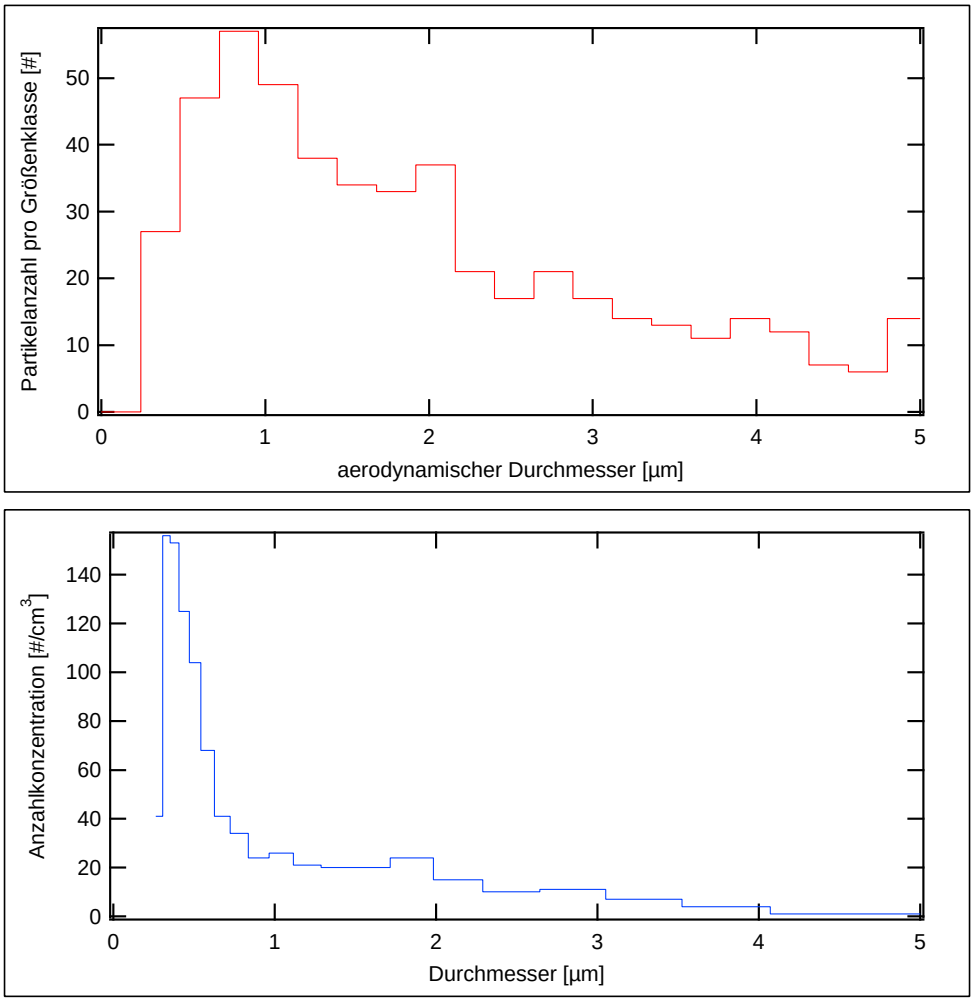

Abb. 5.4: Anzahlverteilung von atmosphärischen Partikeln; Vergleich zwischen SPLAT (oben) und PCS-2000(unten).

gestellt. Durch die Kenntnis der Dichte kann sich die Anzahlverteilung noch verschieben. Da auf Kreta Windgeschwindigkeiten bis 20 m/s auftraten, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei den Partikeln um Sandpartikel handelt. Diese Partikel werden durch Aufwirbelung von Mineralstaub durch den Wind erzeugt. Der überwiegende Teil der Masse dieser Aerosole liegt im Radienbereich von 1 μm bis 10 μm [*Roedel*, 1994]. Da (Quarz)-Sand eine Dichte von ρ=2.65 g/cm^3 und einen Wert von χ=1.36 besitzt, kann mit diesen Werten eine erneute Kalibration durchgeführt werden. Dadurch verschiebt sich die Anzahlverteilung zu kleineren Durchmessern.
Insgesamt wurden während dieser Messung ca. 1480 Partikel mit dem SPLAT detektiert, wobei davon nur ca. 700 eine gültige Größenbestimmung lieferten. Die Anzahl der vom Excimer-Laser getroffenen Partikel kann erst nach der Auswertung der Daten angegeben werden (siehe [*Wollny*, 2002]). Für die restlichen Partikel existierte kein Stop-Signal

oder es lagen ähnliche Fehlmessungen vor. Die gesamte Messdauer betrug 412 min, also 6 Stunden und 52 Minuten, so dass im Durchschnitt 1.7 Partikel pro Minute gemessen wurden.
In der Abb. 5.5 ist der Tagesgang der Partikelanzahlkonzentration, gemessen mit dem SPLAT und dem PCS-2000, gezeigt. Wie hier zu sehen ist, wird gegen 14 Uhr beim

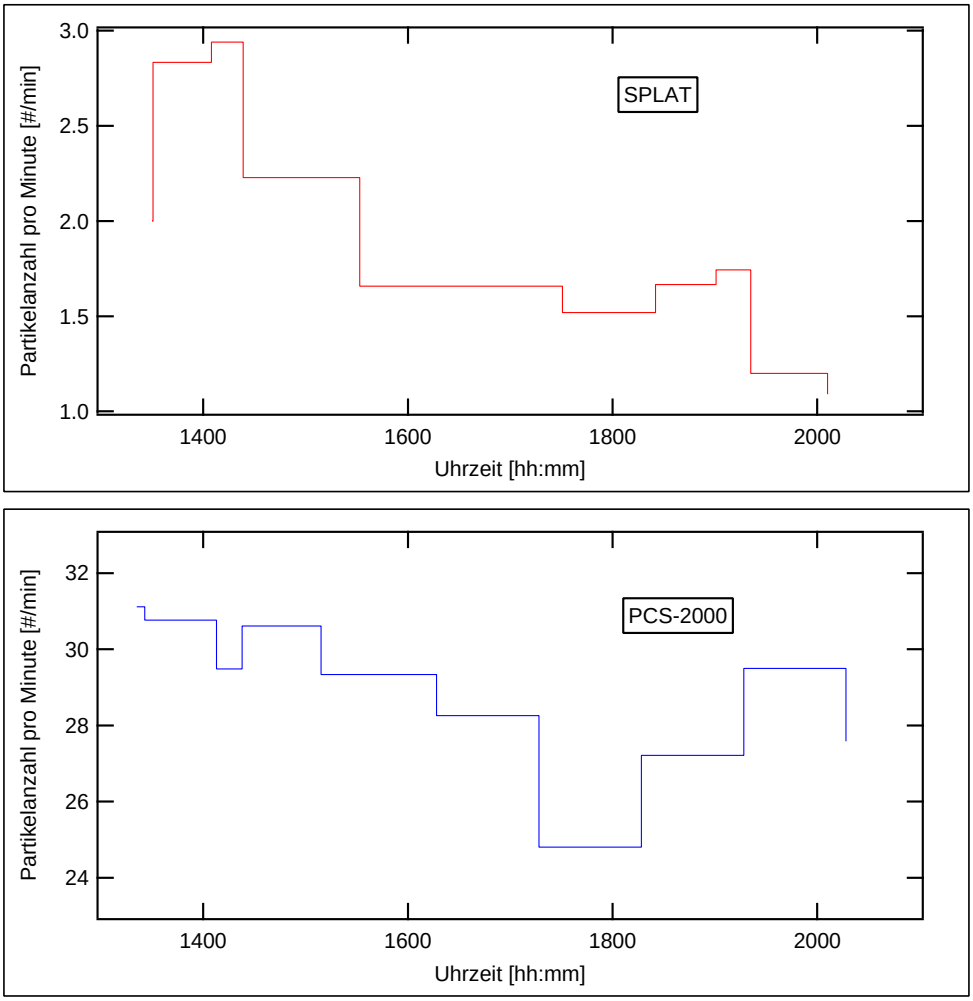

Abb. 5.5: Partikelanzahl im Tagesgang; Vergleich zwischen SPLAT (oben) und PCS-2000(unten).

SPLAT die höchste Partikelanzahlkonzentration von 2.9 #/min gemessen, die dann gegen Abend immer kleiner wird (1 #/min). Der PCS-2000 misst auch eine abnehmende Anzahlkonzentration am Nachmittag, aber im Unterschied zum SPLAT gegen Abend wieder eine Zunahme. Da die Messungen noch nicht vollständig ausgewertet und mit anderen Messgeräten abgeglichen wurden, können diese Ergebnisse nur als erster Hinweis gelten.

5.2.3 Atmosphärische Messungen: Massenspektren

Da das Messen und Interpretieren von Massenspektren mit dem SPLAT Gegenstand einer anderen Doktorarbeit ist [*Wollny*, 2002], soll hier nur ein kurzer Überblick darüber gegeben werden. Wegen eines Ausfalls der Hochspannungsversorgung des Massenspektrometers konnten nur positive Massenspektren aufgenommen werden. In Abb. 5.6 sind verschiedene positive Massenspektren von Partikeln, die mit dem SPLAT während der MINOS-Kampagne gemessen wurden, dargestellt. Zusätzlich zu den Massenspektren der Partikel ist jeweils das Massenspektrum des Restgases abgebildet. Diese Messungen wurden am Nachmittag des 12. August 2001 durchgeführt. Die dabei mittels des internen Energiemeters gemessene Laserenergie des Excimer-Lasers betrug 7.4 mJ. Für den aerodynamischen Durchmesser von Partikel 1 wurde ein Wert von 4.87 μm, für Partikel 2 ein Wert von 1.99 μm und für Partikel 3 ein Wert von 1.81 μm berechnet.

In der Tab. 5.4 ist eine Zuordnung zwischen Atommassenzahl und Ionen der Gasphasenspektren aufgeführt. Die drei Tabellen 5.5, 5.6 und 5.7 geben eine mögliche Zuordnung

Atommassenzahl [amu]	Ion	Atommassenzahl [amu]	Ion
1	H^+	24	C_2^+
4	He^+	25	C_2H^+
12	C^+	28	$(C_2H_4)O_2^+$
13	CH^+	30	NO^+
14	CH_2N^+	32	N_2^+
15	$(CH_3)(NH)^+$	36	C_3^+
16	$(CH_4)O(NH_3)^+$	37	C_3H^+
17	$HO(NH_3)^+$	38	$C_3H_2^+$
18	$H_2O(NH_4)^+$		

Tab. 5.4: Zuordnung zwischen Atommassenzahlen und Ionen der Gasphase.

zwischen Massenzahlen und Ionen der Partikelspektren wieder. Da diese Zuordnung mehrdeutig sein kann, ist nicht für jeden Peak ein Ion angegeben. Eine Einteilung der Massenspektrum in verschiedene Partikelklassen kann an dieser Stelle nur vorläufig erfolgen. Es tauchen gerade im ersten Massenspektrum viele Kohlenstoffverbindungen auf, es könnte sich also um ein organisches Partikel handeln (z.B. Pollen oder ähnliche Pflanzenfragmente). Die anderen beiden Partikel könnten mineralischen Ursprungs sein, da hier mineralische Kationen, wie K^+, Ca^+ und Ti^+ auftreten. Insgesamt sind die gemessenen Massenspektren sehr unterschiedlich, es lag also nicht nur eine Klasse von Partikeln vor.

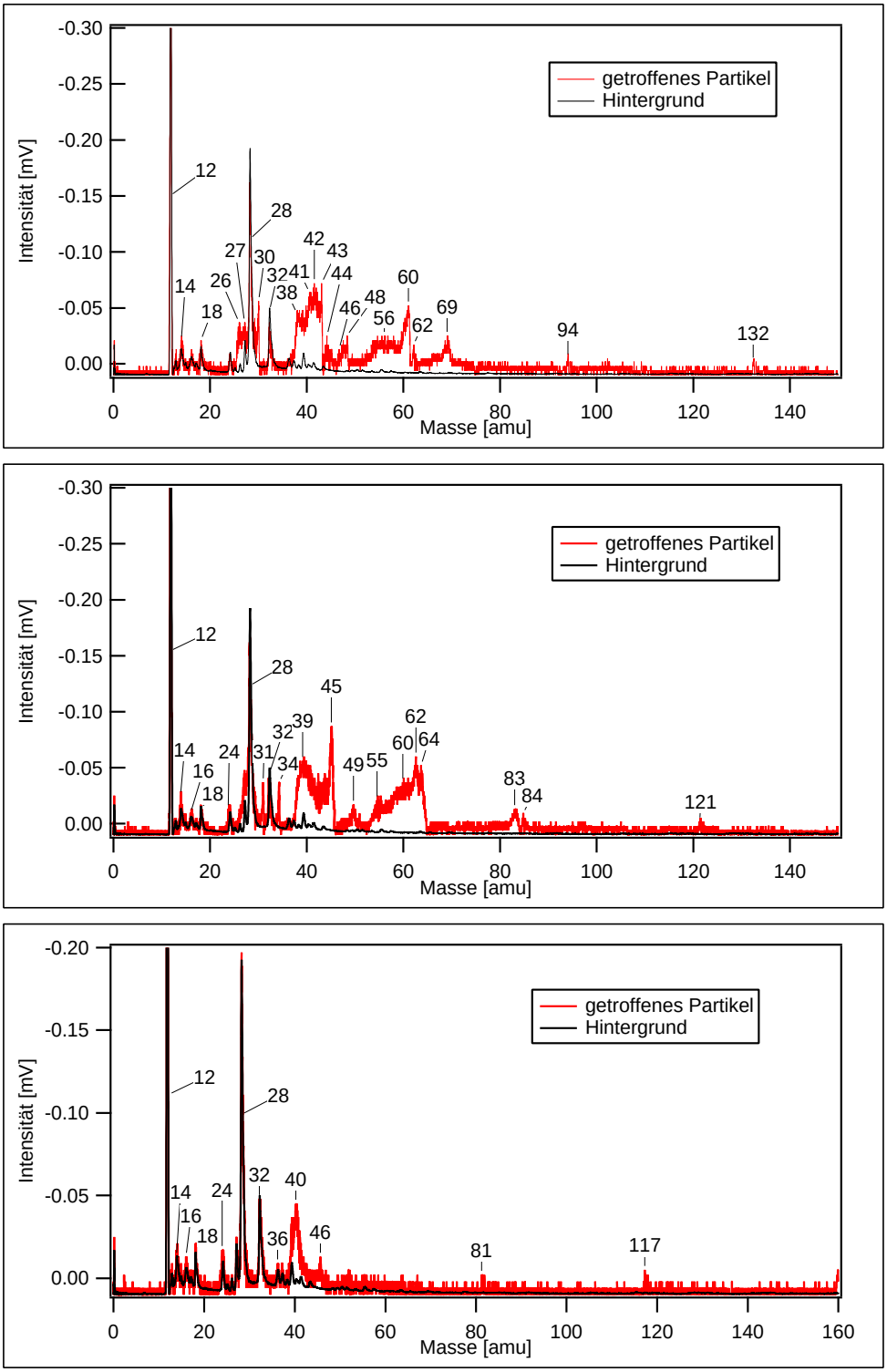

Abb. 5.6: Massenspektren von Partikeln, gemessen mit dem SPLAT während der Minos-Kampagne.

Atommassenzahl [amu]	Ion	Atommassenzahl [amu]	Ion
26	$C_2H_2^+$	46	NO_2^+
27	$C_2H_3^+$ oder	48	Ti^+ / SO^+
	Al^+	56	Fe^+
30	NO^+	60	
38	$C_3H_2^+$	62	
41		69	
42		94	Zr^+
43		132	
44			

Tab. 5.5: Zuordnung zwischen Atommassenzahlen und Ionen bei Partikel 1 (aerodynamischer Durchmesser: 4.87 μm).

Atommassenzahl [amu]	Ion	Atommassenzahl [amu]	Ion
34		62	NO_3^+
39	K^+	64	TiO^+ / SO_2^+
45		83	
49	HSO^+	84	
55		121	
60			

Tab. 5.6: Zuordnung zwischen Atommassenzahlen und Ionen bei Partikel 2 (aerodynamischer Durchmesser: 1.99 μm).

Atommassenzahl [amu]	Ion	Atommassenzahl [amu]	Ion
32		46	NO_2^+
36		81	HSO_3^+
40	Ca^+	117	

Tab. 5.7: Zuordnung zwischen Atommassenzahlen und Ionen bei Partikel 3 (aerodynamischer Durchmesser: 1.81 μm).

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Aerosolmassenspektrometer entwickelt und aufgebaut. Damit sollte die in-situ Bestimmung der Partikelgröße und der chemischen Zusammensetzung von Aerosolen in Echtzeit mit einer Einzelpartikelanalyse möglich sein. Als Voruntersuchung wurde mit Hilfe einer Rechnung der Mie-Theorie die Intensität des gestreuten Lichts eines Partikels berechnet. Eine Simulation der Verhältnisse in der Kapillare des Einlasssystems gestattete einen Vergleich zwischen Theorie und Experiment der Partikelgeschwindigkeit. Durch diese Simulation konnte die Temperaturerniedrigung der Gasphase nach Verlassen der Kapillare auf 68 K bestimmt werden. Das Einfrieren der meisten Partikel ist also sehr wahrscheinlich. Ist das Partikel eingefroren, verdampft im Vakuum nur ein sehr kleiner Teil der flüchtigen Substanzen des Partikels.
Nach dem Design und dem Aufbau des Messgerätes SPLAT wurde durch aufwändige Kalibrationen und Tests die Funktionsfähigkeit des Messgerätes gezeigt. Zuerst wurden dafür in Kap. 4 die Partikelgeneratoren besprochen, mit denen Partikel mit definierten Eigenschaften, wie Größe und chemische Zusammensetzung erzeugt werden konnten. Als nächstes wurden die Partikelanalysatoren beschrieben, die während der Messung mit dem SPLAT-System diese Partikeleigenschaften überprüfen und einen Vergleich zu den Messungen des SPLAT liefern konnten. Mit Hilfe dieser Messinstrumente konnte eine Kalibrationskurve des SPLAT erstellt werden. Durch zahlreiche Messungen mit Partikeln verschiedener Größe und Dichte konnte die Funktionsfähigkeit der Größenbestimmung des SPLAT gezeigt werden. Obwohl das SPLAT nicht zur reinen Größenverteilungsmessung von Partikeln entwickelt wurde, konnte eine große qualitative Übereinstimmung mit anderen Partikelanalysatoren erreicht werden. Die kleinsten mit dem SPLAT nachweisbaren Partikel hatten einen Durchmesser von 0.4 μm, die größten dagegen ca. 5 μm. Die Transmission des SPLAT lag in einem Bereich von 1.4 % bis 15 %. Als Transmission wird hier der Anteil der Partikel für die eine

gültige Größenbestimmung gemessen wurde im Vergleich zu der Anzahlkonzentration am Eingang der Kapillare bezeichnet. Dieser große Unterschied in der Transmission lässt eine quantitative Größenverteilungsmessung nicht zu. Diese Einschränkung ist konstruktionsbedingt und kann durch die Verwendung eines zusätzlichen Partikelanalysators, wie z.B. den PCS-2000 vermieden werden.
Durch eine weitere Messung konnte die Geschwindigkeit der Partikel bestimmt werden. Ein Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen Messungen bestätigte diese Ergebnisse. In diesem Kapitel wurde außerdem die Massenkalibration des Massenspektrometers mittels verschiedener Testgase vorgenommen.
Im Rahmen der MINOS-Kampagne wurden erste Untersuchungen von atmosphärischen Aerosolen vorgenommen. Das SPLAT hat aber, auch um eine bessere Vergleichsmöglichkeit mit anderen Messgeräten zu gewährleisten, zunächst nur als bodengestütztes Messgerät an der Kampagne teilgenommen. Die Auswertung dieser Kampagne und der Vergleich mit anderen Messgeräten ist noch nicht abgeschlossen, weshalb in dieser Arbeit nur erste Ergebnisse vorgestellt werden konnten. Es wurden Anzahlverteilungen und Massenspektren atmosphärischer Partikel mit dem SPLAT und anderen Partikelanalysatoren gemessen und verglichen. Wegen technischer Probleme konnten während der MINOS-Kampagne keine negativen Massenspektren gemessen werden. Die Partikel, die während der MINOS-Kampagne gemessen wurden, waren möglicherweise Sandpartikel. Da die Forschungsstation 130 m über dem Meer lag, ist die Wahrscheinlichkeit, viele Seesalzpartikel im richtigen Größenbereich zu messen, nicht sehr groß. Da es meistens sehr windig war, konnten dagegen viele Sandpartikel aufgewirbelt und gemessen werden. Dies zeigte sich auch an der allgemeinen Verschmutzung durch aufgewirbelten Sand im Messcontainer. Insgesamt konnte durch die Messkampagne gezeigt werden, dass das SPLAT in der Lage ist, die Größe und die chemische Zusammensetzung eines Aerosolpartikels zu bestimmen. Diese Kampagne hat jedoch gezeigt, an welchen Stellen noch Verbesserungen und Erweiterungen am SPLAT möglich sind. Das Einlasssystem kann durch eine kürzere Kapillare in Verbindung mit kleineren Blendendurchmessern den gleichen Enddruck im Rezipienten gewährleisten, aber eine höhere Transmission der Partikel erzeugen. Dadurch nimmt auch die Gefahr ab, dass die Kapillare verstopft. Es wäre auch möglich eine aerodynamische Linse einzubauen. Hierbei wird durch ein Blendensystem ein sehr fokussierter Partikelstrahl erzeugt. Der Aufwand für die Justage zwischen Partikelstrahl und Nd:YAG-Laserstrahlen wird aber durch diese Änderungen wahrscheinlich zunehmen.
Als weitere Verbesserungsmöglichkeit ist hier die Verwendung eines Reflektrons zur Erhöhung der Massenauflösung im Massenspektrometer zu nennen. Dazu wären geringfügige Umbaumassnahmen am Massenspektrometer nötig. Weiterhin könnte durch

eine stärkere Variation der Excimer-Laser Intensität untersucht werden, wie stark das Partikel fragmentiert wird und wie hoch der Anteil an Ionen ist. Durch eine sehr geringe Laserintensität ist es vielleicht möglich, bei bestimmten Partikeln nur die äußeren Schichten zu untersuchen. Da für viele atmosphärische Prozesse gerade die Oberfläche oder eine mögliche Bedeckung des Partikels wichtig ist, wären solche Messungen sehr interessant. Dies erfordert aber umfangreiche Kalibrationen und Testmessungen unter Laborbedingungen.

Anhang

A Technische Zeichnungen des SPLAT

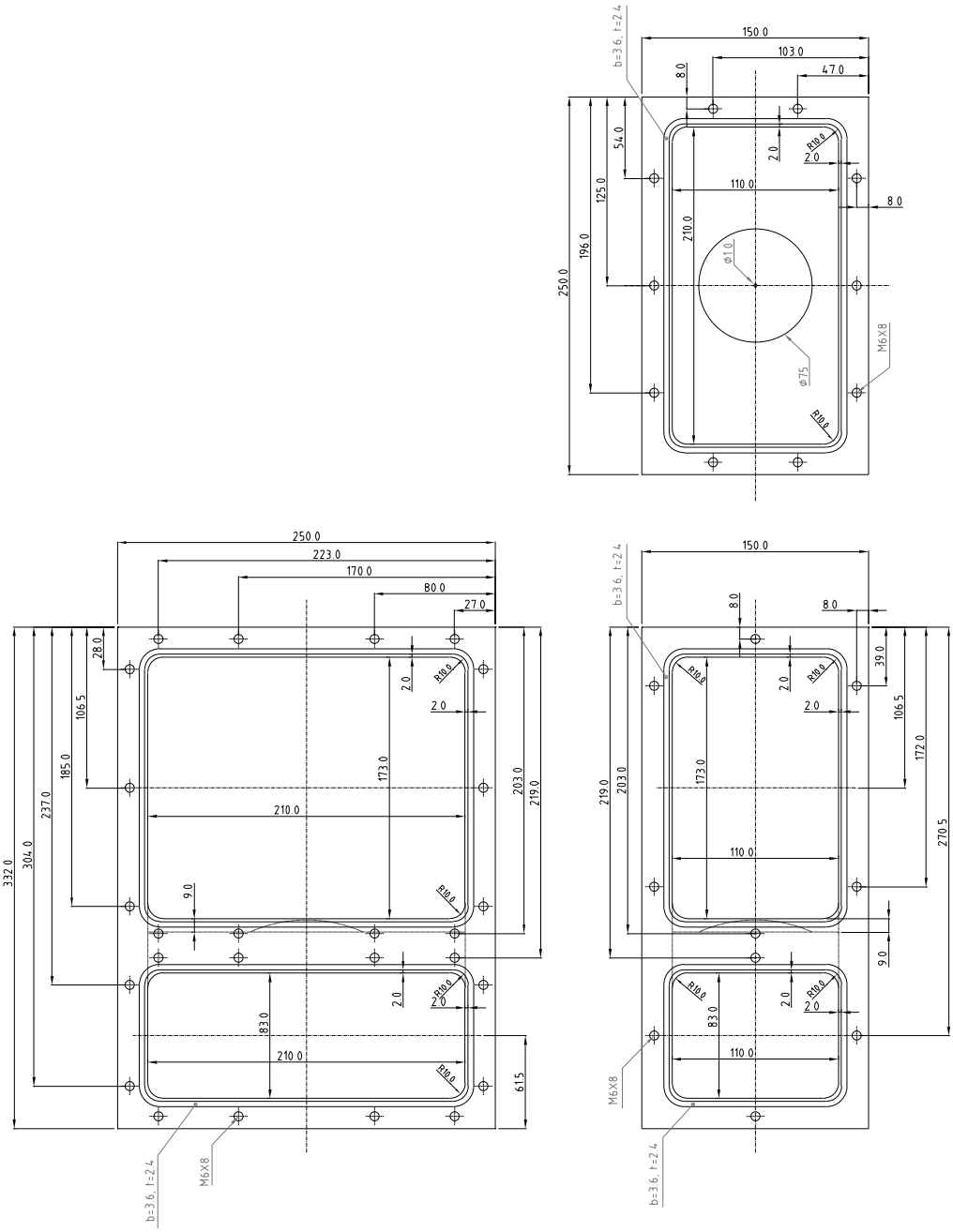

Abb. A.1: Technische Zeichnung des Rezipienten des SPLAT.

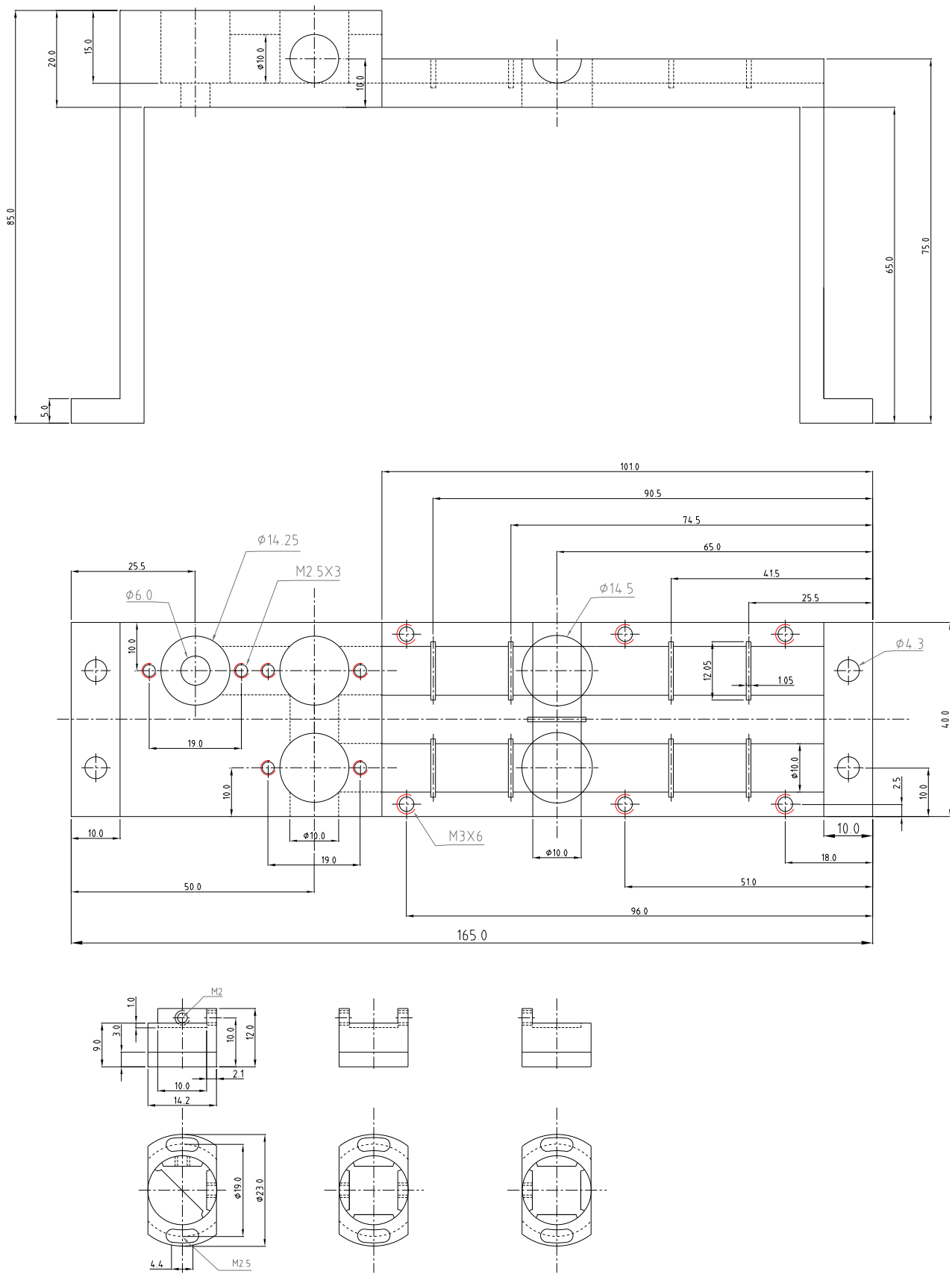

Abb. A.2: Technische Zeichnung des Binoculars mit den Optikhalterungen.

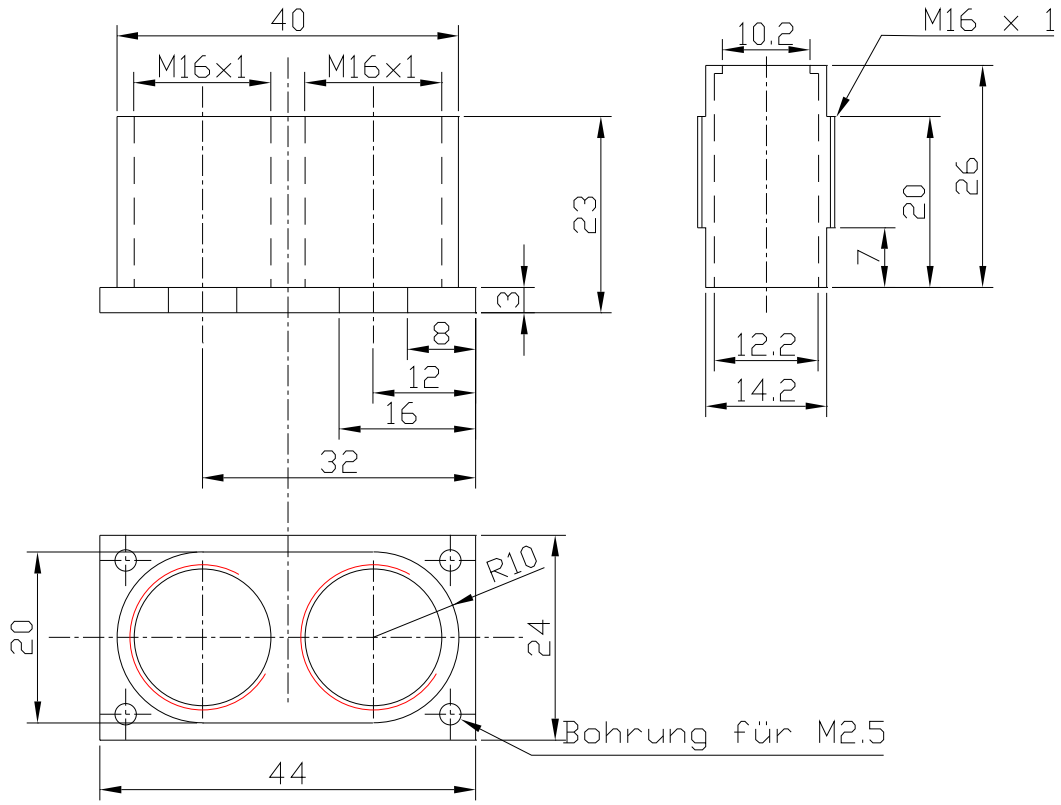

Abb. A.3: Technische Zeichnung der Halterung für die Detektionsoptik.

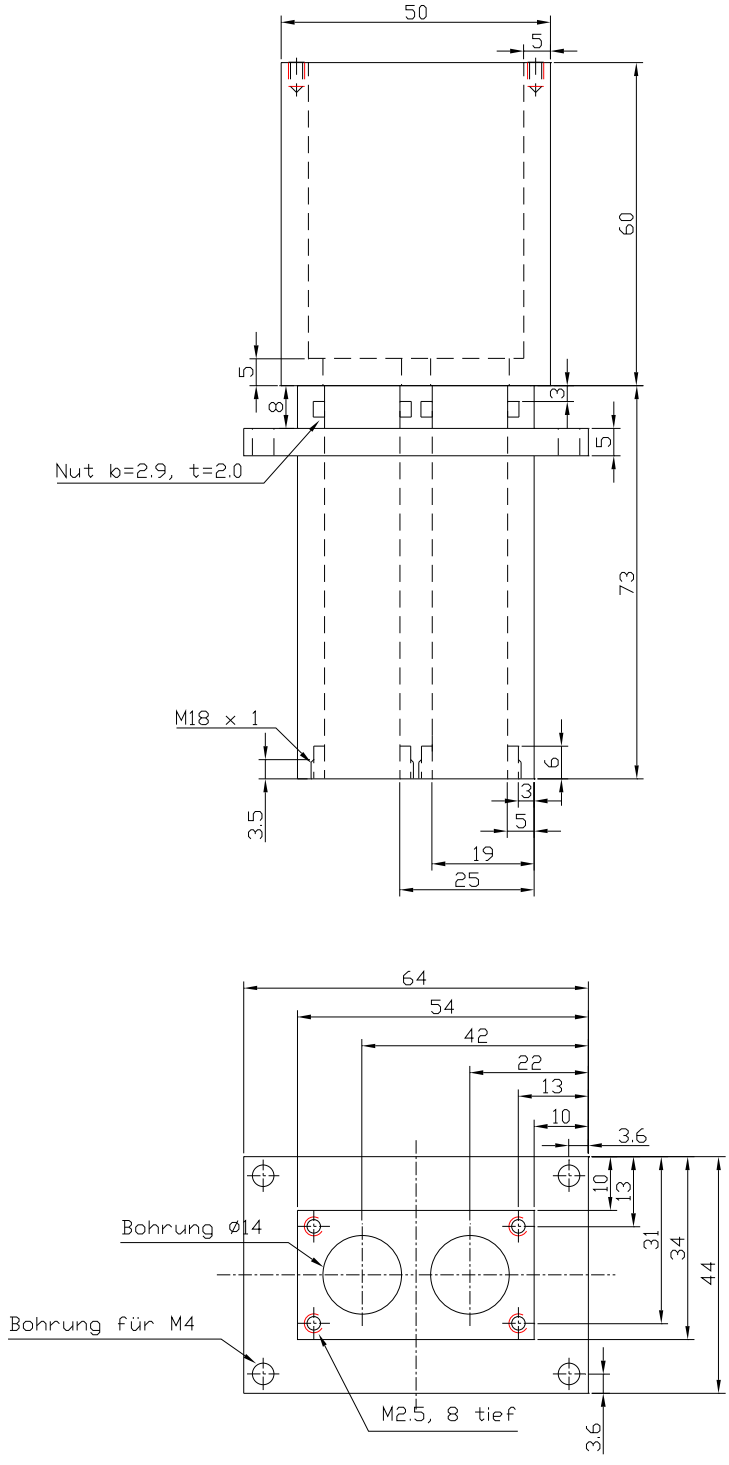

Abb. A.4: Technische Zeichnung der Halterung für die Photomultiplier.

B Schaltplan der Elektronik und der Partikelmesskarte

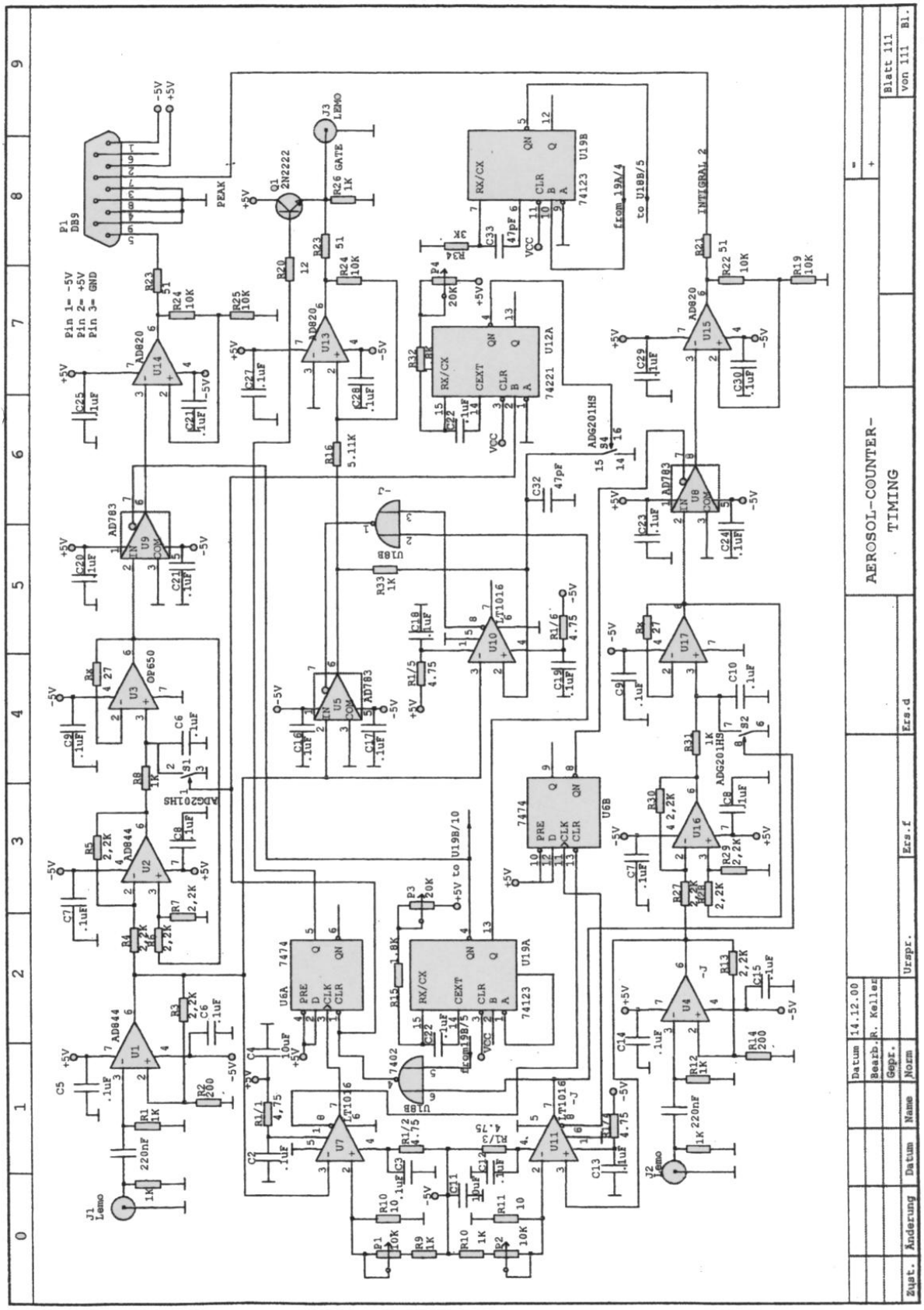

Abb. A.5: Schaltplan der Elektronik zur Partikelmessung.

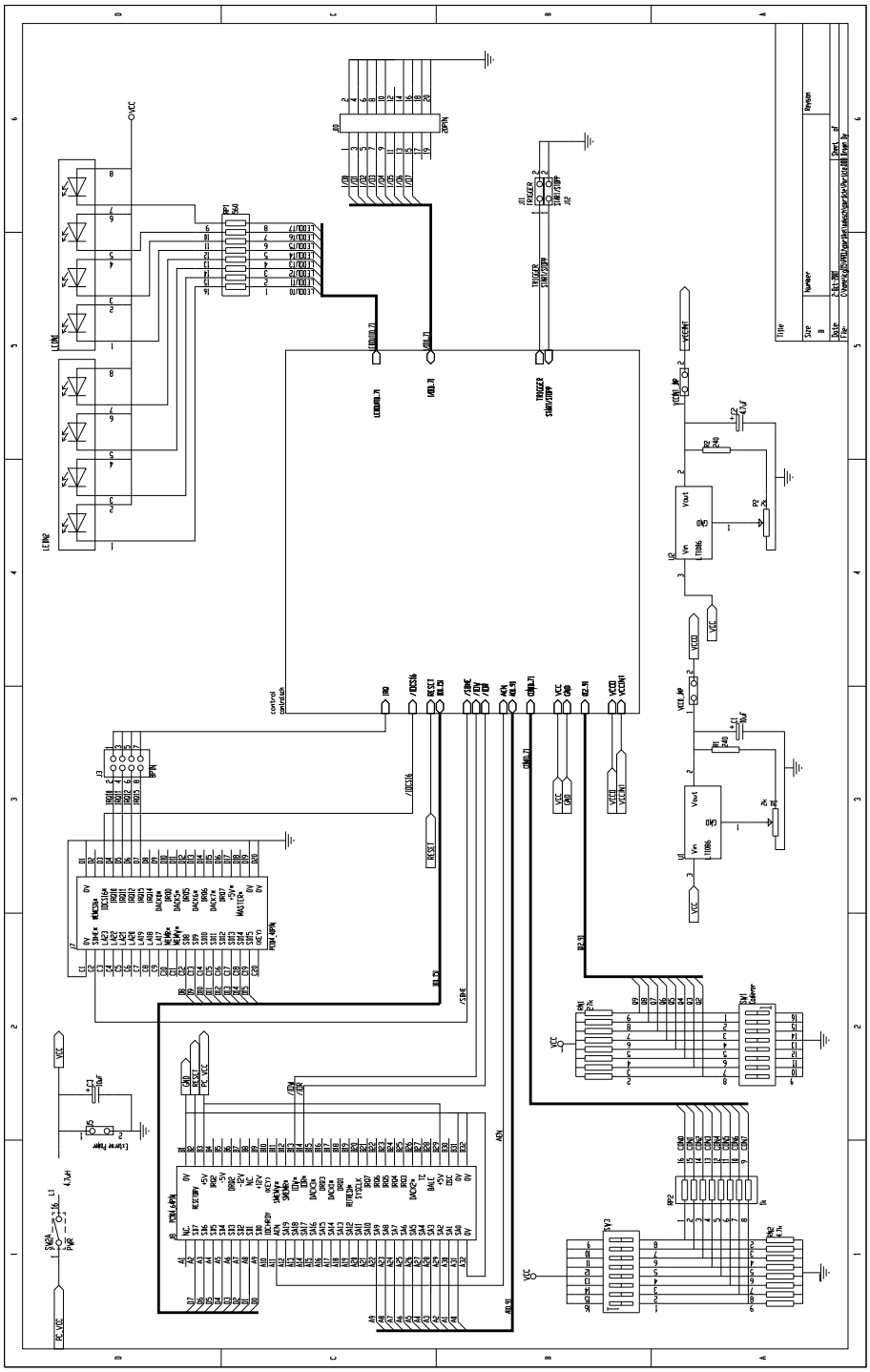

Abb. A.6: Schaltplan der Partikelmesskarte.

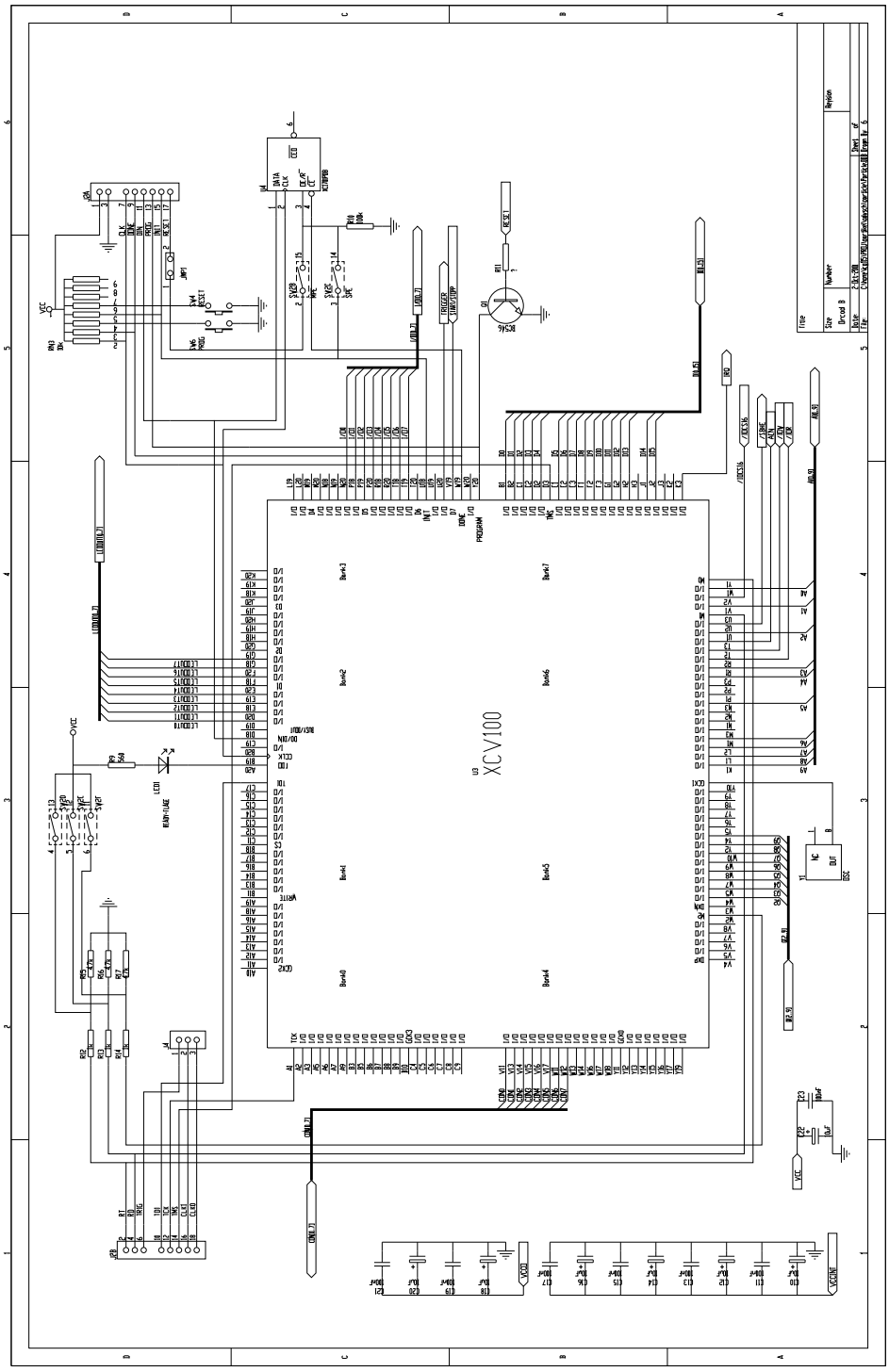

Abb. A.7: Schaltplan des Fpga-Bausteins (Xilinx, XCV 100).

C Diagramm des Partikelmessprogramms

Die folgende Abbildung A.8 zeigt das Hauptprogramm des Partikelmessprogramms. Es sind die beiden Hauptschleifen oben und unten zu erkennen (der obere und untere Kasten). Die obere Schleife wartet nur auf ein gültiges Partikelsignal und rechnet dann eine Partikelgröße aus (cts $\rightarrow$ μm). Dann zeigt es dies an (Part XY) und speichert die Rohdaten in das angegebene Verzeichnis. Außerdem wird die Flugzeit über eine TPC/IP-Verbindung, sollte sie aktiviert sein, auf den Acqiris-Rechner übertragen (Data Send). Die andere Schleife nimmt ständig (alle 500 ms) sämtliche Temperatur-, Druck- und Hochspannungswerte auf (Temp Mess, Press Mess, HV Mess). Diese Daten werden ebenfalls (teilweise) angezeigt und dann abgespeichert.

D Diagramm der Massenspektrometersoftware

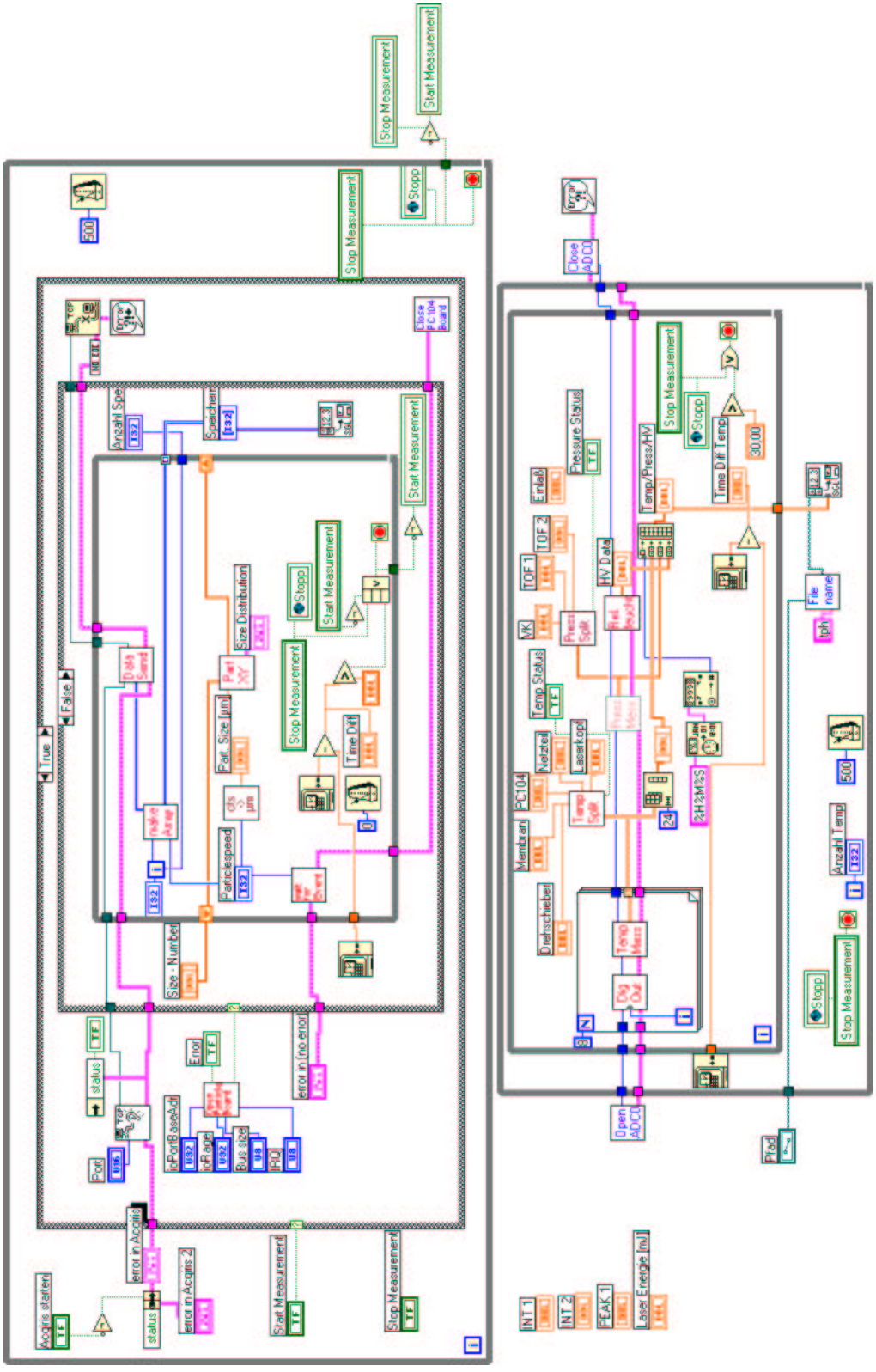

Abb. A.8: Diagramm des Partikelmessprogramms.

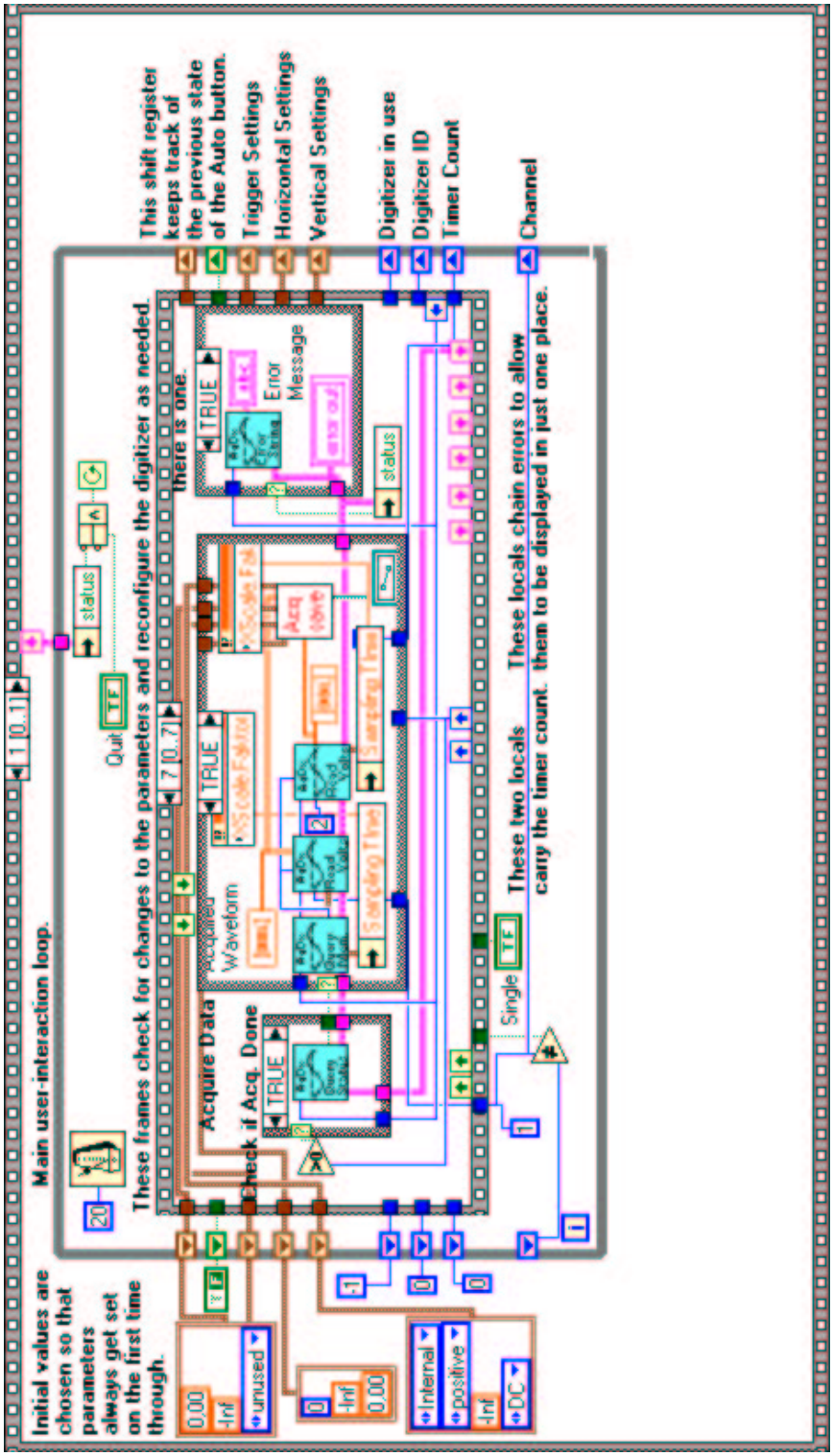

Abb. A.9: Diagramm des Messprogramms zur Erfassung der Massenspektren.

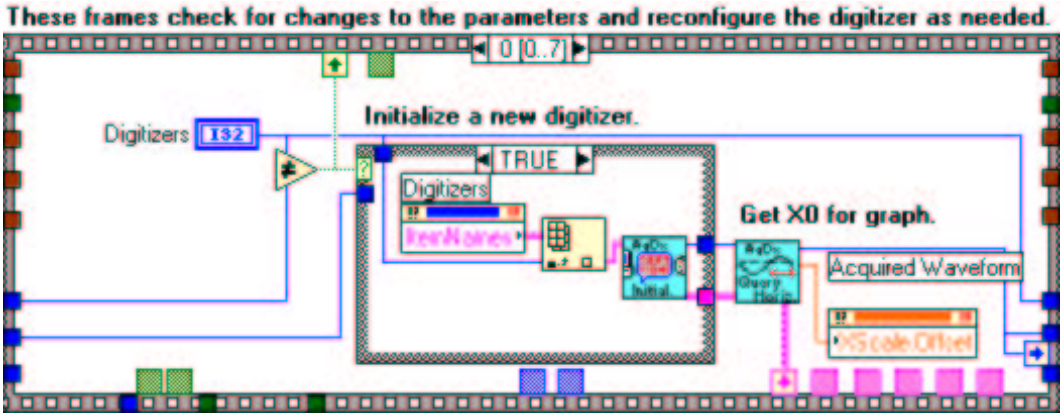

Abb. A.10: Initialisierung der Oszilloskopkarte .

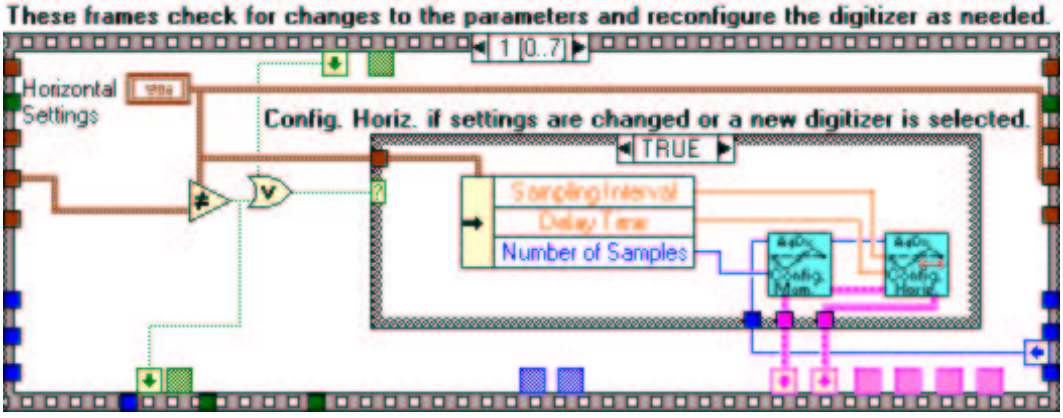

Abb. A.11: Einstellung der Zeitskala der Oszilloskopkarte.

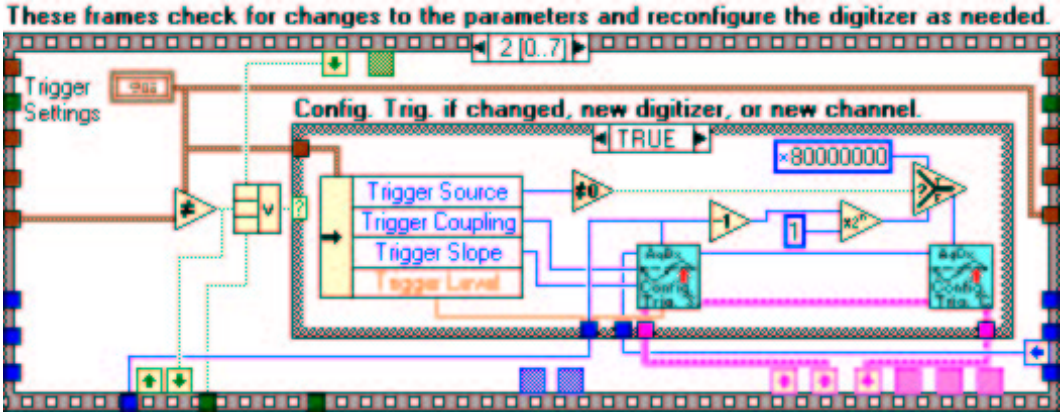

Abb. A.12: Triggereinstellungen.

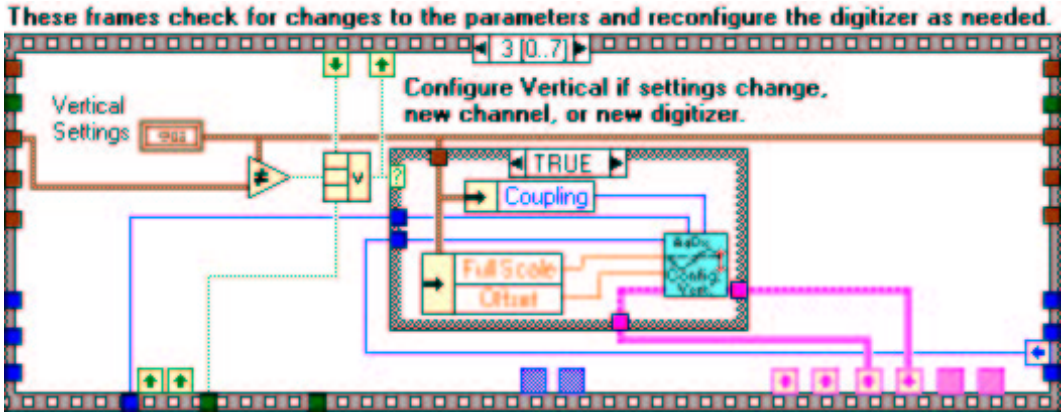

Abb. A.13: Einstellung der Spannungsauflösung des 1. Kanals der Oszilloskopkarte.

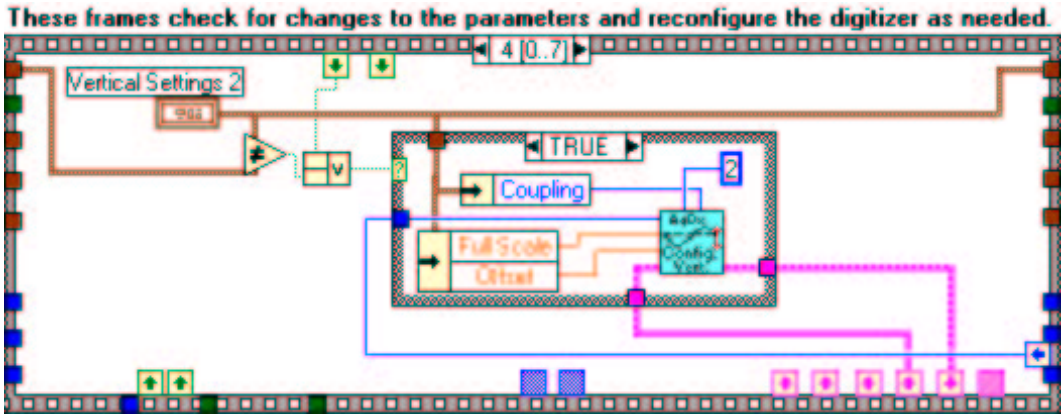

Abb. A.14: Einstellung der Spannungsauflösung des 2. Kanals der Oszilloskopkarte.

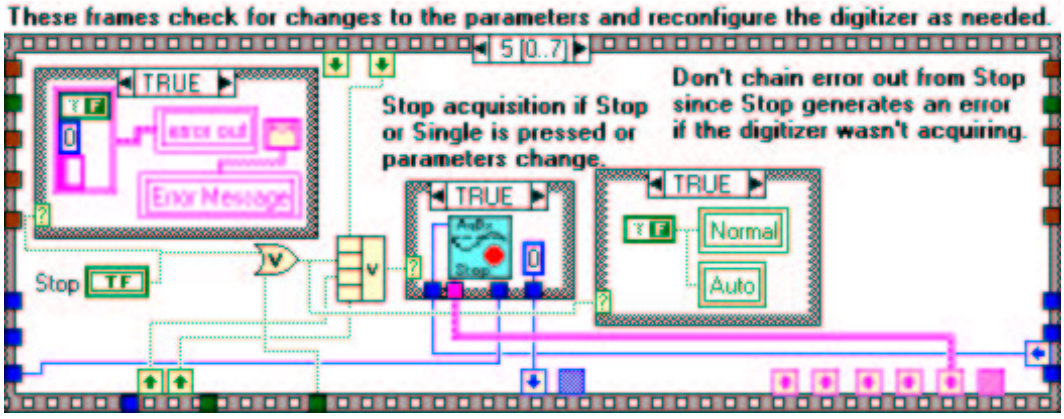

Abb. A.15: Konfiguration der Triggereinstellungen für Stop/Normal/Auto.

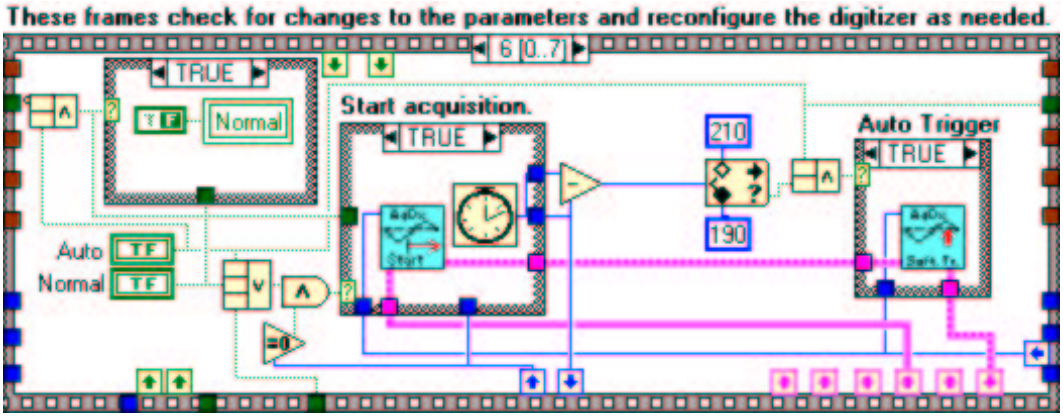

Abb. A.16: Starten der Datenaufnahme.

Literaturverzeichnis

Bohren, C. F., und D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, John Wiley & Sons, Inc., 1983.

Borrmann, S., S. Solomon, J. E. Dye, und B. Luo, The potential of cirrus clouds for heterogeneous chlorine activation, *Geophysical Research Letters*, *23*(16), 2133–2136, 1996.

Böttger, T., Aufbau einer Anlage zur Beschichtung luftgetragener Aerosolpartikel mit H_2O und H_2SO_4, Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, 2000.

Cabalo, J., A. Zelenyuk, T. Baer, und R. Miler, Two-color laser induces evaporation dynamics of liquid aerosols probed by time-of-flight mass spectrometry, *Aerosol Science and Technology*, *33*, 3–19, 2000.

Carson, P., K. Neubauer, M. Johnston, und A. Wexler, On-line chemical analysis of aerosols by rapid single-particle mass spectrometry, *J. Aerosol Sci.*, *26*(4), 535–545, 1995.

Cheng, Y. S., und B. E. Dahneke, Properties of continuum source particle beams: II. beams generated in capillary expansions, *J. Aerosol Sci.*, *10*, 363–368, 1979.

Cheng, Y. S., E. B. Barr, I. A. Marshall, und J. P. Mitchell, Calibration and performance of an api aerosizer, *J. Aerosol Sci.*, *24*(4), 501–514, 1993.

Coggiola, M. J., Z. Shi, und S. Young, Airborn deployment of an instrument for the real-time analysis of single aerosol particles, *Aerosol Science and Technology*, *33*, 20–29, 2000.

Dahneke, B. E., und Y. S. Cheng, Properties of continuum source particle beams. I. calculation methods and results, *J. Aerosol Sci.*, *10*, 257–274, 1979.

Dahneke, B. E., H. Flachsbart, H. Mönig, und N. Schwarzer, Cooling of particles in aerosol beams, in *Rarefied Gas Dynamics*, herausgegeben von K. Karamcheti, S. 197–203, Academic Press, New York, 1974.

Demtröder, W., *Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik*, Springer Verlag, 1995.

Engel, A., und U. Schmidt, Vertical profile measurements of carbonylsulfie in the stratosphere, *Geophysical Research Letters*, *21*, 2219–2222, 1994.

Georgii, H. W., und P. Warneck, Chemistry of the tropospheric aerosol and of clouds, in *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*, herausgegeben von R. Zellner, S. 111–169, Darmstadt: Steinkopff; New York: Springer, 1999.

Heyer, E., Kapitel 3: Strahlungs- und Wärmehaushalt, in *Witterung und Klima*, herausgegeben von Hupfer, P. and Kuttler, W., S. 45–74, Teubner, 1998.

Hinds, W. C., *Aerosol Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 1982.

Hinz, K. P., Bipolare on-line Lasermassenspektrometrie zur Charakterisierung von Aerosolpartikeln, Doktorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1999.

Hinz, K.-P., R. Kaufmann, und B. Spengler, Laser-induced mass analysis of single particles in the airborne state, *Analytical Chemistry*, *66*(13), 2071–2076, 1994.

Hinz, K. P., R. Kaufmann, und B. Spengler, Simultaneous detection of positiv and negativ ions from single airborne particles by real-time laser mass spectrometry, *Aerosol Science and Technology*, *24*, 233–242, 1996.

Kievit, O., Development of a laser mass spectrometer for aerosols, Doktorarbeit, Technische Universität Delft, 1995.

Kievit, O., J. C. M. Marijnissen, P. J. T. Verheijen, und B. Scarlett, On-line measurement of particle size and composition, *J. Aerosol Sci.*, *23*(Suppl. 1), S301–S304, 1992.

Middlebrook, A. M., D. S. Thomason, und D. M. Murphy, On the purity of laboratory-generated sulfuric acid droplets and ambient particles studied by laser mass spectrometry, *Aerosol Science and Technology*, *27*, 293–307, 1997.

Murphy, D. M., und D. S. Thomson, Laser ionization mass spectroscopy of single aerosol particles, *Aerosol Science and Technology*, *22*, 237–249, 1995.

Nordmeyer, T., und K. A. Prather, Real-time measurement capabilities using aerosol time-of-flight mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, *66*(20), 3540–3542, 1994.

Nordmeyer, T. E., The design and construction of an aerosol time-of-flight mass spectrometer for ambient aerosol analysis, Doktorarbeit, University of California Riverside, 1995.

Palas GmbH, PCS-2000 Partikelzähler und -größenanalysator; Bedienungsanleitung, *Tech. ber.*, 1997.

Pedrotti, F., L. Pedrotti, W. Bausch, und H. Schmidt, *Optik; Eine Einführung*, Prentice Hall, 1996.

Prather, K. A., T. Nordmeyer, und K. Salt, Real-time characterization of individual aerosol particles using time-of-flight mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, *66*(9), 1403–1407, 1994.

Reents Jr., W. D., S. Downey, A. Emerson, A. Mujsce, A. Muller, D. Siconolf, J. Sinclair, und A. Swanson, Single particle characterization by time-of-flight mass spectrometry, *Aerosol Science and Technology*, *23*, 263–270, 1995.

Roedel, W., *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer Verlag, Berlin, 1994.

Schönwiese, C.-D., *Klimatologie*, Ulmer, 1994.

Seinfeld, J. H., und S. N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics*, John Wiley & Sons, Inc., 1998.

Solomon, S., S. Borrmann, R. R. Garcia, R. Portmann, L. Thomason, L. R. Poole, D. Winker, und M. P. McCormick, Heterogeneous chlorine chemistry in the tropopause region, *J. Geophys. Res.*, *102*, 21411–21429, 1997.

Thomson, D. S., M. E. Schein, und D. M. Murphy, Particle analysis by laser mass spectrometry wb-57f instrument overview, *Aerosol Science and Technology*, *33*, 153–169, 2000.

Topas GmbH, Kondensationsaerosolgenerator SLG 270; Bedienungsanleitung, *Tech. ber.*, 2000.

Trimborn, A., K.-P. Hinz, und B. Spengler, Online analysis of atmospheric particles with a transportable laser mass spectrometer, *Aerosol Science and Technology*, *33*, 191–201, 2000.

van de Hulst, H. C., *Light scattering by small particles*, Dover Publications, Inc., 1981.

VDI, Messen von Partikeln; Kennzeichnung von Partikeldispersionen in Gasen; Begriffe und Definitionen, *Tech. ber.*, Verein Deutscher Ingenieure, 3491 Blatt 1.

Wiemann, I., Aufbau eines Nanometer-Partikelgenerators zur Kalibrierung flugzeuggetragener Kondensationskernzähler, Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, 1999.

Willeke, K., und P. A. Baron, *Aerosol Measurement*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.

Wollny, A., Entwicklung eines bipolaren Aerosolmassenspektrometers, Doktorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Wutz, M., H. Adam, und W. Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1992.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. McKenna bedanken, dass er mir die Durchführung dieser Promotion am Institut für Stratosphärische Chemie (ICG-1) ermöglicht hat. Außerdem möchte ich mich bei Herrn Prof. Wandelt für die kurzfristige Übernahme der Betreuung, wegen des Weggangs von Herrn Prof. McKenna, und für sein wissenschaftliches Interesse an den Inhalten dieser Arbeit bedanken.
Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Stephan Borrmann für die gute Betreuung und für die kameradschaftliche Atmosphäre. Trotz seines Wechsels an das Max-Planck-Institut für Chemie und die Universität Mainz wurde mir die Beendigung meiner Promotion am Forschungszentrum Jülich ermöglicht, wofür ich mich hier nochmals bedanken möchte. In diesem Zusammenhang danke ich Herrn Dr. Cornelius Schiller für seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Zum Gelingen dieser Arbeit hat außerdem Herr Prof. Nordmeyer durch seine Mitarbeit an der Konstruktion des SPLAT während seines Deutschlandaufenthalts beigetragen.
Für die gute Zusammenarbeit insbesondere bei der Durchführung der MINOS-Messkampagne möchte ich mich bei der gesamten Aerosolgruppe, also bei Adam Wollny, Thomas Böttger und Dr. Johannes Schneider, bedanken.
Ohne die umfangreiche Unterstützung der hauseigenen mechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Dafür bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der Werkstätten, besonders aber bei Herrn Mommertz, bei Markus Schillberg und Jochen Barthel aus der mechanischen Werkstatt und bei Vicheith Tan, Erich Klein und Harry Beck aus der Elektronikwerkstatt.
Mein besonderer Dank gilt Armin Afchine für die Durchführung der strömungsmechanischen Modellrechnung.
Insbesondere sei sämtlichen Mitarbeitern aus unserem Institut für stratosphärische Chemie (ICG-1) für das angenehme und anregende Arbeitsklima gedankt. Nette Diskussionen und viel Unterstützung verdanke ich besonders Thomas, Farah, Adam, Bärbel, Jürgen und Armin.
Ein besonderer Dank geht auch an meine Eltern, die mich nicht nur finanziell stark unterstützt haben. Ich möchte mich außerdem bei meiner Frau Petra bedanken für die Unterstützung gerade beim Schreiben der Arbeit und der damit verbundenen Betreuungsarbeit mit den Kindern.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Jül-3984
Mai 2002
ISSN 0944-2952