Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut I: Stratosphäre

Entwicklung eines bipolaren Flugzeit-massenspektrometers zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von individuellen Aerosolpartikeln

Adam Gregor Wollny

Jül-4035

Entwicklung eines bipolaren Flugzeit-massenspektrometers zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von individuellen Aerosolpartikeln

Adam Gregor Wollny

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4035
ISSN 0944-2952
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut I: Stratosphäre Jül-4035
D5 (Diss., Bonn, Univ., 2003)

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

Development of a Bipolar time-of-Flight Mass Spectrometer for the Analysis of the chemical Composition of single Aerosol Particles

The presented work documents the development of the **S**ingle **P**article **L**aser **A**blation **T**ime-of-Flight Mass Spectrometer (SPLAT). The SPLAT instrument determines the size and chemical composition of single aerosol particles. The particle velocity is measured by two continuous laser beams, followed by evaporation of the particles and ionization of the components by Laser Desorption/Ionization. The produced ions are detected in a bipolar time of flight mass spectrometer.
Besides a detailed discussion of the mass spectrometer, this works focus lies on the inlet, the vacuum system and interaction of the ionization laser with the particles. All technical parts are chosen for the future use on board of a research aircraft.
Extensive laboratory studies have been carried out to characterize and to improve the SPLAT instrument. Within the Mediterranean INtensive Oxidant Study (MINOS) first field measurements have been performed in summer 2001. The collected data indicate that particles with a diameter of a few micrometers were mainly composed of mineral dust. This is consistent with the assumption that in the observed air masses, particles in this size range consist of material that was raised up by wind erosion.

Entwicklung eines bipolaren Flugzeitmassenspektrometers zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von individuellen Aerosolpartikeln

Die vorliegende Arbeit dokumentiert die Entwicklung des **S**ingle **P**article **L**aser **A**blation **T**ime-of-Flight Mass Spectrometers (SPLAT). Das SPLAT ist in der Lage sowohl die Größe als auch die chemische Zusammensetzung von individuellen Aerosolpartikeln zu bestimmen. Mittels Laser-Desorption und Ionisation werden die Bestandteile des optisch detektierten Partikels verdampft und ionisiert. Die entstandenen Ionen werden mit einem bipolaren Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen.
Neben einer ausführlichen Diskussion des Massenspektrometers, wurde ein besonderes Augenmerk auf die Einlass- und Vakuumapparatur und die Wechselwirkung des Ionisationslasers mit den Partikeln gelegt. Alle technischen Komponenten sind für den geplanten Einsatz auf einem Forschungsflugzeug ausgelegt.
Zur Charakterisierung und Verbesserung des SPLAT wurden umfangreichen Laborstudien vorgenommen. Im Rahmen der Mediterranean INtensive Oxidant Study (MINOS) im Sommer 2001 wurden erste Feldmessungen in Finokalia auf Kreta durchgeführt. Die aufgezeichneten Daten zeigen eine mineralische Zusammensetzung bei Partikeln mit einem Durchmesser von einigen Mikrometeren. Dies ist konsistent mit der Annahme, dass Partikel dieser Größe in den untersuchten Luftmassen überwiegend aus aufgewirbeltem Material bestehen.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis **iii**

Tabellenverzeichnis **v**

Abkürzungsverzeichnis **vi**

1 Einleitung **1**
1.1 Aerosole in der Atmosphäre 1
1.2 Einzelpartikelanalyse mit Massenspektrometern 3
1.3 Überblick über die vorliegende Arbeit 4

2 Gerätebeschreibung **7**
2.1 Messprinzip und Gesamtübersicht 7
2.2 Einlass- und Vakuumsystem 9
2.3 Partikeldetektion und Größenbestimmung 12
2.4 Triggerelektronik 13
2.5 Partikelverdampfung und -ionisation 15
2.6 Flugzeitmassenspektrometer 20

3 Charakterisierung instrumenteller Parameter **27**
3.1 Differentielles Pumpsystem 27
3.2 Transmission des Einlasssystems 29
3.3 Trefferwahrscheinlichkeit 33
3.4 Strahlengang des Ionisationslaserstrahls 38
3.5 Multiphotonenionisation von Edelgasen 42

4 Laborstudien zur Geräteoptimierung **51**
4.1 Variation des Druckes im Ionisationsbereich 51
4.2 Variation der Intensität des Ionisationslaserstrahls 61
4.3 Massenspektren verschiedener Testaerosole 71

5 Die Feldmesskampagne MINOS **75**
5.1 Beteiligte Forschungsinstitute und Instrumente 76
5.2 Messaufbau im Laborcontainer in Finokalia 78
5.3 Diskussion atmosphärischer Partikelspektren 82

6 Zusammenfassung und Ausblick **95**

A Aerosolerzeugung und -detektion **99**
A.1 Dispenser 99
A.2 Partikelzähler PCS-2000 100

B Konstruktionszeichnungen des Einlasssystems **101**

C Konstruktionszeichnungen der Detektorhalterung **105**

D Transmission durch verschiedene Gläser **110**

Literaturverzeichnis **113**

Abbildungsverzeichnis

1.1 Skizze des von *Marijnissen et al.* [1988] vorgeschlagenen on-line Aerosolmassenspektrometers. 4

2.1 Skizze der Funktionsweise von SPLAT. 8
2.2 Das SPLAT während der Aufbauphase im Labor. 9
2.3 Skizze des Einlass- und Vakuumsystems. 10
2.4 Das ausgebaute Einlasssystem. 11
2.5 Steuerung des Excimer-Lasers 13
2.6 Zeitliche Abhängigkeit der Signalverarbeitung 14
2.7 Strahlengang des Ionisationslaserstrahls 16
2.8 Simulation des Verdampfungsprozess von Partikel (*Schoolcraft et al.* [2001]). 17
2.9 Massenspektren pos. Ionen von Vitamin E (*Murphy und Thomson* [1995]). 19
2.10 Schema des bipolaren linearen Flugzeitmassenspektrometers. 21
2.11 Geöffneter Rezipient mit einem TOF-MS und der Detektionsoptik. 22
2.12 Das ausgebaute TOF-MS mit Detektor. 23
2.13 Rohdaten eines Massenspektrums positiver Ionen 25

3.1 Veränderung der Position der Kapillare im Einlasssystem. 28
3.2 Drücke im differentiellen Pumpsystem 29
3.3 Versuchsaufbau zur Bestimmung der Transmission von SPLAT. 30
3.4 Partikelkonzentration dN_P gemessen mit PCS-2000. 31
3.5 Partikelkonzentration dN_D detektiert mit SPLAT. 32
3.6 Partikelkonzentration dN_D und dN_S 34
3.7 Partikelkonzentration dN_S und dN_T 36
3.8 Messpunkte im Strahlengang des Ionisationslaserstrahls. 39
3.9 Ausgetauschtes Fenster zum Rezipienten mit eingebranntem Laserprofil. . 40
3.10 Absorption von UV-Licht ($\lambda = 193\,\mathrm{nm}$) durch Herasil und Saphir. 42
3.11 Schema der Multiphotonenionisation von Xenon. 43
3.12 Xenon-Massenspektrum nach Multiphotonenionisation durch UV-Laser . 44
3.13 Argon-Massenspektrum nach Multiphotonenionisation durch UV-Laser . 46
3.14 Restgas-Massenspektrum nach Multiphotonenionisation durch UV-Laser. 47
3.15 Fit an den $^{40}Ar^+$-Peak 49
3.16 Fit an die Xe^+-Isotope. 50

4.1 Hintergrundspektren positiver Ionen bei drei verschiedenen Drücken . . . 52
4.2 Hintergrundspektrum negativer Ionen 53
4.3 Partikelspektren von $(NH_4)_2SO_4$-Partikeln bei $p_I = 1 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mbar}$ 56

4.4 Partikelspektren von $(NH_4)_2SO_4$-Partikeln bei $p_I = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar 58
4.5 Partikelspektren von $(NH_4)_2SO_4$-Partikeln bei $p_I = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar 60
4.6 Peakhöhe des C^+-Peaks abhängig von der Pulsenergie des Ionisationsstrahls 64
4.7 Partikelspektren von Latex-Partikeln ($d = 2{,}5\,\mu m$) bei $I_1 = 8,3 \cdot 10^7\,W/cm^2$ 66
4.8 Partikelspektren von Latex-Partikeln ($d = 2{,}5\,\mu m$) bei $I_2 = 4,4 \cdot 10^8\,W/cm^2$ 67
4.9 Partikelspektren eines Latex-Partikels ($d = 0{,}08\,\mu m$) nach *Gälli et al.* [2001]. 69
4.10 Detail aus einem Partikelspektrum bei $I_1 = 8,3 \cdot 10^7\,W/cm^2$. 70
4.11 Detail aus einem Partikelspektrum bei $I_2 = 4,4 \cdot 10^8\,W/cm^2$. 70
4.12 Partikelspektren von NH_4NO_3-Partikeln. 72
4.13 Charakteristische Partikelspektren von sechs unterschiedlichen Partikeln. 74

5.1 Standorte während der Feldmesskampagne MINOS 76
5.2 Strömungsrohrsystem zur Probennahme im Laborcontainer 79
5.3 Anzahlverteilung atmosphärischer Partikel während MINOS 81
5.4 Hintergrundspektrum positiver Ionen bei MINOS 84
5.5 Drei typische Partikelspektren der mineralischen Aerosole. 85
5.6 Calcium reiches Partikelspektrum aus *Murphy und Thomson* [1997] . . . 86
5.7 Sonstige Partikelspektren: ein Seesalzpartikel? 88
5.8 NaCl-Partikelspektren nach *Kievit* [1995] 89
5.9 Sonstige Partikelspektren: zwei Ammoniumsulfatpartikel? 90
5.10 AMS-Massenspektrum vom 20.08.2002 bei MINOS 91
5.11 Sonstige Partikelspektren 92
5.12 Partikel mit K, Fe und organischen Anteilen (*Murphy und Thomson* [1997]) 93

A.1 Funktionsweise eines Dispensers. 99
A.2 Strahlengang des Partikelzählers PCS-2000. 100

B.1 Einlasssystem 1. Teil. 101
B.2 Einlasssystem 2. Teil. 102
B.3 Einlasssystem 3. Teil. 103
B.4 Einlasssystem 4. Teil. 103
B.5 Zusammenbauzeichnung des Einlasssystems. 104

C.1 Detektorblock zur Halterung der MCP's (Teflon). 106
C.2 Deckel zum Detektorblock und Abstandhalter 107
C.3 Kontaktgeber und Signalaufnehmer 108
C.4 Federn zur Befestigung der MCP's 108
C.5 Stanzvorrichtung zur Formgebung der Federn 109

D.1 Transmission durch Herasil in Abhängigkeit der Wellenlänge. 110
D.2 Transmission durch Infrasil in Abhängigkeit der Wellenlänge. 111
D.3 Transmission durch Suprasil in Abhängigkeit der Wellenlänge. 111
D.4 Transmission durch Saphir in Abhängigkeit der Wellenlänge. 111

Tabellenverzeichnis

2.1 Drucksensoren am SPLAT 10
2.2 Vakuumpumpen am SPLAT 11

3.1 Vergleich der Transmission des Einlasssystems. 33
3.2 Vergleich der Trefferwahrscheinlichkeit. 37
3.3 Vergleich der Transmission des Gesamtsystems. 37
3.4 Kenndaten des Excimer-Lasers. 38
3.5 Energie des UV-Pulses an verschiedenen Messpunkten. 40
3.6 Relative Häufigkeit und Massen der stabilen Xenonisotope. 45
3.7 Relative Häufigkeit und Massen der stabilen Argonisotope. 46

4.1 Ionen aus $(NH_4)_2SO_4$-Partikeln erzeugt. 57
4.2 Aufteilung der Partikelspektren von Latex in vier Gruppen. 65
4.3 Ionen aus NH_4NO_3-Partikeln erzeugt. 73

5.1 Aerosolmessgeräte in Finokalia. 77
5.2 Zusammenfassung der während MINOS gewonnenen Ergebnisse. 82
5.3 Mittleres Vorkommen der Hauptbestandteile in Gestein. 86
5.4 Zusammensetzung von Seesalz. 87

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

AMU	Atomic Mass Unit
FWHM	Full-Width at Half-Maximum
LDI	Laser-Desorbtion/Ionisation
MCP	Micro-channel Plate
MINOS	Mediterranean Intensive Oxidant Study
MS	Massenspektrometer
PMT	Photomultiplier Tube
TMP	Turbomolekularpumpe
TOF	Time-of-Flight

Aerosolmassenspektrometer

AMS	Aerosol Mass Spectrometer
ATOFMS	Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer
LAMPAS	Laser Mass Spectrometry of Ambient Aerosols in Real Time
PALMS	Particle Analysis by Laser Mass Spectrometer
RSMS-II	Rapid Single-Particle Mass Spectrometer II
SPLAT	Single Particle Laser Ablation Time-of-flight Mass Spectrometer

Forschungsinstitute und Organisationen

DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DWD	Deutscher Wetterdienst
ICG-I	Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre I: Stratosphäre am Forschungszentrum Jülich
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
LSCE	Laboratiore des Sciences du Climat et de l' environnement
MPI	Max-Planck-Institut
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Aerosole in der Atmosphäre

Aerosole begegnen uns im Alltag in verschiedenen Formen zum Beispiel als Staub, Rauch, Dunst oder Smog. Sie werden nach *Hinds* [1999] als Suspension fester oder flüssiger Partikel in einem Gas definiert. Der Begriff Aerosol bezeichnet dabei sowohl die Partikel als auch das Gas. Die geforderte Trennung zwischen den Begriffen Aerosol und Partikel wird im Sprachgebrauch oft nicht aufrechterhalten und beide werden synonym verwendet (*Suess und Prather* [1999]). Aerosole habe unterschiedlicheste natürliche und anthropogene Quellen. Zahlreiche Untersuchungen zeigen deutlich den Einfluss von Aerosolen auf die Gesundheit des Menschen und die Atmosphäre der Erde.

Epidemologische Studien der letzten Jahre haben direkte Auswirkungen der Belastung mit Partikeln kleiner als 2,5 μm auf die Sterberate (*Wilson und Suh* [1997]) und Herzfunktionen (*Magari et al.* [2002]) gezeigt. Andere Untersuchungen zeigen bei Menschen mit erhöhter Partikelbelastung eingeschränkte Lungenfunktionen (*Pope et al.* [1991]) und Atemwegserkrankungen (*Bates und Sizto* [1987], *Ezzati und Kammen* [2001]).

Die Wirkung von Aerosolen auf das Klima ist vielfältig und nur schwer quantitativ zu bestimmen. Der dritte Bericht des Intergovernmental Panel on Climate Change (*IPCC* [2001]) fasst die bekannten Fakten zum globalen Klimawandel zusammen und ordnet dem Einfluss der Aerosole weiterhin die größte Unsicherheit zu. Als gesichert gilt, dass es durch die ansteigenden Konzentrationen an Treibhausgasen, hauptsächlich CO_2 aus der Verbrennung fossiler Energieträger, zu einer globalen Erwärmung der Atmosphäre kommt. Die meisten Klimamodelle gehen langfristig von einer Zunahme des Aerosol- bzw. Wolkenaufkommens in der Atmosphäre durch höhere Wasserdampfkonzentrationen aus. Dies führt zu einer stärkeren Reflektion der einfallenden Sonnenstrahlung in höheren Schichten und so zu einer Zunahme der Albedo der Erde, was der globalen Erwärmung entgegenwirkt. Auf der anderen Seite verhindern Wolken die Abstrahlung der Wärme

der bodennahen Schichten. Das Fehlen dieses Effekts beobachtet man bei der stärkeren Abkühlung in wolkenlosen Nächten. Dies wurde auch von *Travis et al.* [2002] nach den Anschlägen vom 11. September 2001 beobachtet. Als durch das dreitägige Flugverbot für die zivile Luftfahrt die Bedeckung durch Contrails über den USA stark zurückging, stieg der Temperaturunterschied zwischen Tag und Nacht um über 1 °C an. Dazu wurden Daten der letzten 30 Jahre von über 4000 Wetterstationen in den gesamten USA, ohne Alaska und Hawaii, ausgewertet. In der Summe scheint der Einfluss der Aerosole die globale Erwärmung etwas zu dämpfen. Die vorhergesagte Zunahme der mittleren globalen Temperatur beträgt unter Berücksichtigung von Aerosolen je nach Szenario und Modell zwischen 1,5 °C und 5,5 °C bis zum Ende des Jahrhunderts.

Aerosole greifen auch entscheidend in die Chemie der Atmosphäre ein. Sie stellen die Oberfläche bzw. das Volumen für hetrogene Reaktionen zur Verfügung, die in der Gasphase nicht oder nur sehr langsam ablaufen. Die Zerstörung der Ozonschicht in der Stratosphäre am Ende des polaren Winters durch reaktives Chlor kann nur bei Auftreten von polaren Stratosphärenwolken (PSC) ablaufen (*Peter* [1997], *Solomon* [1999] und *Voigt et al.* [2000]). Das Verständnis dieser Prozesse konnte frühzeitig in ein Verbot der Chlor liefernden Flour-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW) im Montrealer Protokoll von 1987 umgesetzt werden. In den letzten Jahren wird die Wirkung dieses Abkommens mit der geringeren Zunahme der FCKW-Konzentrationen in der Stratosphäre (*Engel et al.* [1998] und *WMO* [1998]) erkennbar und erste Erfolge im Sinne eines geringeren Ozonabbaus gegenüber einer unveränderten FCKW-Zunahme konnten in Modellrechnungen gezeigt werden (*Egorova et al.* [2001]). Die Erfolge des Montrealer Protokolls werden jedoch durch die sinkenden Temperaturen in der Stratosphäre aufgrund der globalen Erwärmung der Troposphäre und einer dadurch verstärkten Ozonzerstörung überlagert.

Auch in anderen Bereichen der Atmosphäre haben heterogene Prozesse einen starken Einfluss auf die chemischen Abläufe. So haben *Borrmann et al.* [1996] und *Solomon et al.* [1997] in einer Kombination von Messungen und Modellrechnungen die Bedeutung von Cirruswolken bei der Chloraktivierung und den damit verbunden Ozonabbau in der Tropopausenregion demonstriert. Dabei spielt die Zusammensetzung der Partikel eine entscheidende Rolle. Weitere Studien betonen die Bedeutung von Aerosolen für andere Fragestellungen in der Troposphäre (*Andreae und Crutzen* [1997], *Lelieveld et al.* [2002]).

Für ein besseres Verständnis dieser Vielzahl von Einflüssen ist die Kenntnis der internen und externen Mischung der Aerosole notwendig, d.h. der chemische Zusammensetzung des einzelnen Partikels und der sich daraus ergebenden Verteilung innerhalb eines Ensembles verschiedener Partikel. Dies fordert das Engagement und den Aufwand, mit denen die sehr aufwändige Technik der Einzelpartikelanalyse unter unterschiedlichen Zielsetzungen betrieben wird.

1.2 Einzelpartikelanalyse mit Massenspektrometern

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von Partikeln sind Massenspektrometer besonders gut geeignet. Bei *Suess und Prather* [1999] findet sich sowohl eine ausführliche Darstellung der Vor- und Nachteile einzelner Techniken zur Partikelanalyse, als auch eine Darstellung der historischen Entwicklung (dazu s. a. *Noble und Prather* [2000]). An dieser Stelle sollen nur stichpunktartig einige der dort genannten Methoden und Instrumente genannt werden. Zu allen besprochenen Themen liefern die o.g. Texte ausführliche Literaturhinweise, so dass hier aus Gründen der Lesbarkeit darauf verzichtet wird.

Zur exakten Analyse der Partikelkomposition stehen verschiedene off-line Verfahren zur Verfügung. Dafür werden die Partikel zunächst auf einem Filter gesammelt und anschließend ins Massenspektrometer gebracht. Bei der Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie (SIMS) werden die Partikel mit einem Ionenstrahl z.B. aus Ar^+, N_2^+, Cs^+, Ga^+ oder ReO_4^- beschossen und die entstehenden Sekundärionen werden mit einem Massenspektrometer (Quadrupol-, Flugzeitmassenspektrometer oder Ionenfalle) nachgewiesen. Mit dieser Technik lassen sich Tiefenprofile mit wenigen Nanometern Auflösung erstellen. Bei der Laser Microprobe Massenspektrometrie (LAMMS) wird ein Laserpuls auf das Partikel fokussiert. Die bei der Desorption/Ionisation freiwerdenden Ionen werden in einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS, Time-of-Flight Mass Spectrometer) nachgewiesen. Dabei lassen sich im Gegensatz zu den weiter unten beschriebenen on-line Instrumenten mehrere Laserpulse auf ein Partikel abgeben und so Aussagen über die räumliche Verteilung einzelner Spezien im Partikel machen. Beide Methoden zeigen recht unterschiedliche Empfindlichkeiten für bestimmte Stoffe. Der großen Nachweisgenauigkeit der off-line Methoden stehen jedoch Schwierigkeiten der Messung von leicht flüchtigen Bestandteilen und Reaktionen im Partikel und auf der Filteroberfläche gegenüber.

Aus diesem Grunde wurden bereits in den Siebziger und Achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts verschiedene Instrumente zur on-line Analyse von Aerosolen entwickelt, die meist mit der Verdampfung der Partikel an einem geheizten Filament arbeiteten. Ende der Achtziger Jahre formulierte *Marijnissen et al.* [1988] als erster den Vorschlag die Partikeldetektion mit einem Permanentlaser und Photomultiplier (PMT), die Laser-Desorption/Ionisation (LDI) des freien Partikels mit einem (bzw. zwei) gepulsten Laser hoher Intensität und den Nachweis der erzeugten Ionen durch ein TOF-MS miteinander zu verbinden. Abbildung 1.1 zeigt den vorgeschlagenen Aufbau, der einige Jahre später von verschiedenen Arbeitsgruppen realisiert wurde. Dabei hat sich bisher die LDI mit einem einzigen UV-Laser durchgesetzt. Bei der Detektion des Partikels kommen teilweise zwei Laser zum Einsatz, was eine aerodynamische Größenbestimmung möglich macht.

Als Flugzeitmassenspektrometer kommen teilweise Geräte zum Einsatz, die gleichzeitig positive und negative Ionen messen und/oder mit einem bzw. zwei Reflektrons zur besseren Massenauflösungen ausgestattet sind.

Als erste und einzige Arbeitsgruppe haben *Murphy et al.* [1998] vom National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) in Boulder, Colorado, USA ein on-line Aerosolmassenspektrometer mit LDI und einem TOF-MS zur Messung von Ionen einer Polarität in einem Forschungsflugzeug eingesetzt.

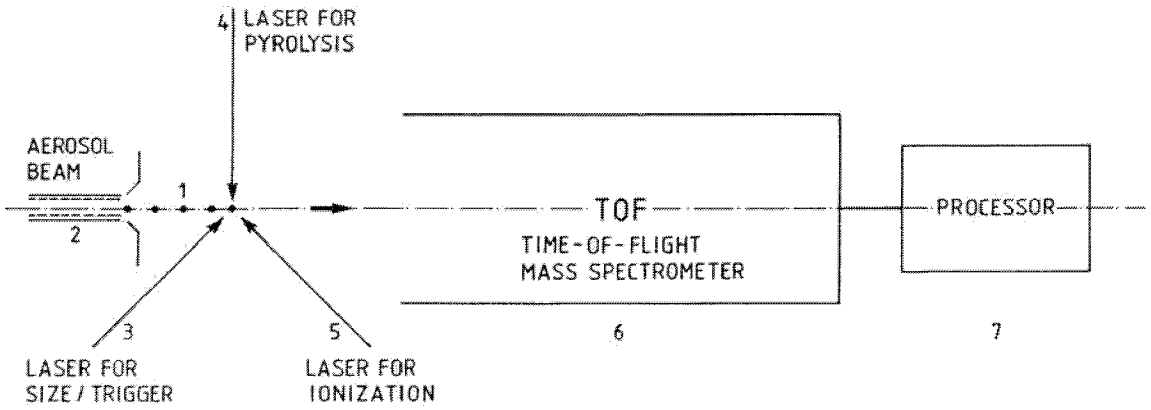

Abbildung 1.1: Skizze des von *Marijnissen et al.* [1988] vorgeschlagenen on-line Aerosolmassenspektrometers.

1.3 Überblick über die vorliegende Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines Flugzeitmassenspektrometers zum gleichzeitigen Nachweis von positiven und negativen Ionen, die bei der Laser induzierten Desorption und Ionisation aus einem einzelnen Partikel stammen. Gleichzeitig wurde das dafür notwendige Vakuumsystem realisiert. Zur Überführung der zu untersuchenden Partikel in den Massenspektrometerraum wurde ein einfaches differentiell bepumptes Einlasssystem entworfen und angefertigt. Diese Arbeiten wurden im Rahmen der Entwicklung des **S**ingle **P**article **L**aser **A**blation **T**ime-of-Flight Mass Spectrometers (SPLAT) durchgeführt. SPLAT ist langfristig für den Einsatz in einem Forschungsflugzeug geplant, daher sind insbesondere die Hochspannungsversorgung und die Vakuumpumpen unter diesem Gesichtspunkt ausgewählt und umgerüstet worden. Das Projekt wurde sowohl während der europäischen Aerosolkonferenz 2000 als Poster vorgestellt (*Bläsner et al.* [2000]), als auch mit dem neusten Entwicklungsstand (*Wollny et al.* [2001]) auf der dritten COACH-Schulung (International research school for Cooperation on Oceanic, Atmospheric and Climate Change Studies).

Ausdrücklich sei an dieser Stelle auf die Entwicklung und Dokumentation der optischen Komponenten von SPLAT von *Bläsner* [2001] in einer bereits abgeschlossenen Doktorarbeit hingewiesen.

Desweiteren wurden in zahlreichen Studien die Einzelkomponenten von SPLAT charakterisiert. Erste Untersuchungen von verschiedenen Partikeln wurden bei unterschiedlichen instrumentellen Bedingungen durchgeführt und ausgewertet.

Im Rahmen der internationalen Forschungskampagne MINOS (Mediterranean Intensive Oxidant Study) auf Kreta im Sommer 2001 wurde das SPLAT zum ersten Mal zur Untersuchung von atmosphärischem Aerosol eingesetzt. Die Bodenmessungen wurden in Zusammenarbeit mit den anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen von Prof. Borrmann im Institut für stratosphärische Chemie ICG-I am Forschungszentrum Jülich, im Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz und am Institut für Physik der Atmosphäre der Universität Mainz vorbereitet, durchgeführt und ausgewertet. Erste Ergebnisse wurden von *Bläsner* [2001] vorgestellt und werden zusammen mit den Daten von weiteren Aerosolmessgeräten von *Schneider et al.* [2002] präsentiert. Diese fließen wiederum in das Gesamtergebnis von MINOS ein und werden unter anderem in *Lelieveld et al.* [2002] dargestellt.

Kapitel 2

Gerätebeschreibung

Gegenstand dieses Kapitels ist der technische Aufbau des **S**ingle **P**article **L**aser **A**blation **T**ime of flight mass spectrometer (SPLAT). Zu Beginn wird das Messprinzip und der Aufbau von SPLAT skizziert. Anschließend wird die Funktionsweise der einzelnen Komponenten entlang der Flugbahn der Partikel besprochen. Die in der Doktorarbeit von *Bläsner* [2001] ausführliche Darstellung der optischen Elemente und die dort erzielten Ergebnisse zu Partikelstrahl und -detektion werden hier kurz zusammengefasst. Besonderen Wert wird auf die Darstellung des Ionisationsprozesses und des Flugzeitmassenspektrometers gelegt.

2.1 Messprinzip und Gesamtübersicht

Das **S**ingle **P**article **L**aser **A**blation **T**ime of flight mass spectrometer (SPLAT) wurde zur Echtzeitanalyse von Einzelpartikeln entwickelt. Neben der Größe des Partikels werden die durch Laser-Desorption/Ionisation (LDI) erzeugten Ionen beider Polarität in zwei Massenspektren erfasst. Eine Skizze der Funktionsweise von SPLAT ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Partikelhaltige Luft wird von Umgebungsdruck durch eine Kapillare angesaugt. In dem dreistufigen, differentiell bepumpten Einlasssystem wird die Gasphase weitgehend entfernt und die Partikel werden in einem fokussierten Strahl ins Hochvakuum überführt. Die aus der Kapillaren mit Schallgeschwindigkeit austretenden Gasmoleküle (*Bläsner* [2001]) beschleunigen die Partikel in Abhängigkeit ihrer Masse und Form. An den beiden parallelen Strahlen des Nd:YAG-Lasers werden die Partikel mittels zweier Photomultiplier (PMT) detektiert und ihre Geschwindigkeit gemessen. Daraus lässt sich ihr aerodynamischer Durchmesser berechnen. Mit Hilfe der Geschwindigkeitsmessung wird ein Excimer-Laser ($\lambda = 193\,\mathrm{nm}$) getriggert. Der fokussierte UV-Puls trifft das Partikel zwischen den Gittern eines bipolaren linearen Flugzeitmassenspektrometers (TOF-MS nach Time of flight mass spectrometer). Die durch LDI freige-

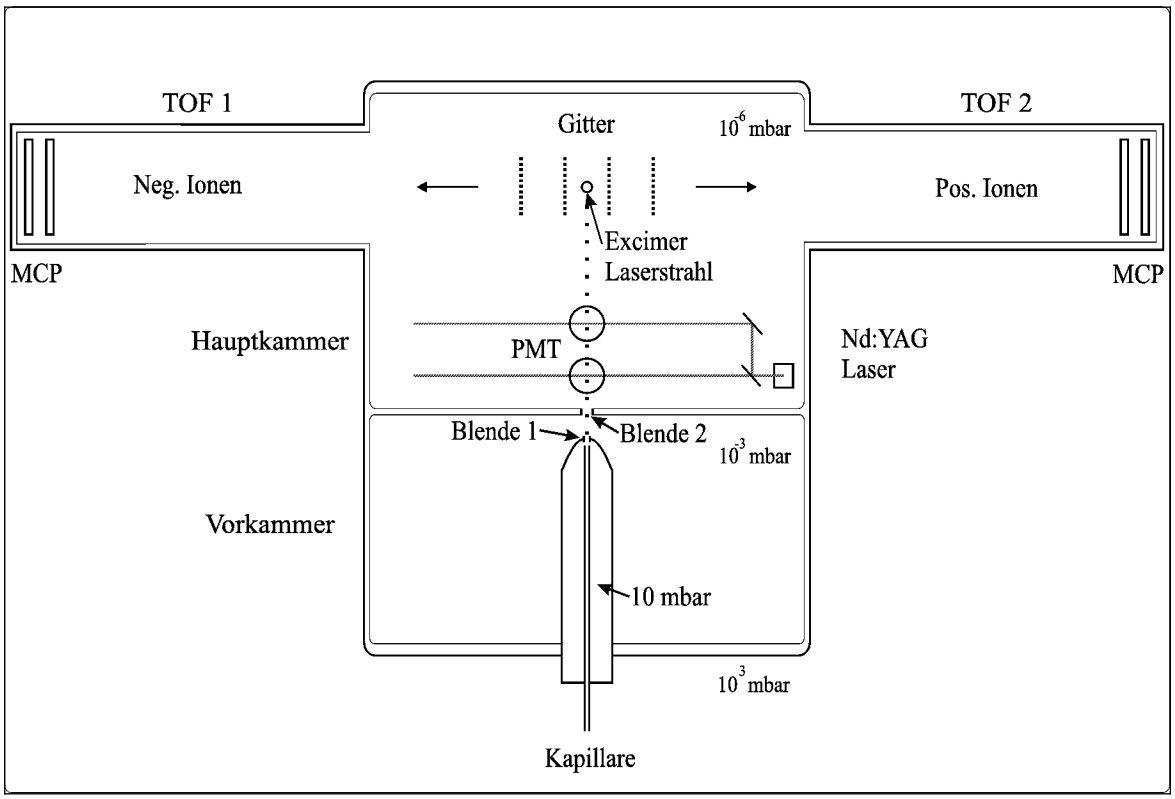

Abbildung 2.1: Skizze der Funktionsweise von SPLAT (verändert nach *Bläsner* [2001]).

wordenen Ionen werden nach Ladung und Masse getrennt und durch Mikrokanalplatten (MCP's, engl. Micro-channel Plates) nachgewiesen. Die erzeugten Spannungspulse werden mit einer Zweikanal-Oszilloskopkarte erfasst und stehen direkt zur Analyse am PC zur Verfügung.

Abbildung 2.2 zeigt das SPLAT während der Aufbauphase im Labor. Die Entwicklung des SPLAT zielte von Anfang an auf den Einsatz an Bord eines Forschungsflugzeugs, so dass die Komponenten direkt in den speziell entworfenen Rahmen eingebaut wurden. Dieser wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Enviscope konzipiert und unter Berücksichtigung von Sicherheitsauflagen, die für den Einsatz im Flugzeug beachtet werden müssen, angefertigt. Im oberen Teil ist der Rezipient mit den daran angeschlossenen Turbomolekularpumpen (TMP's) und Drucksensoren zu erkennen. Die beiden TOF-Rohre werden durch die jeweils angeschlossenen TMP's verdeckt. Der Partikeleinlass ist verschlossen und noch nicht an die Drehschieberpumpe angeschlossen, die sich links unten befindet. Neben der orangenen Drehschieberpumpe sieht man die Membranpumpe, die als Vorpumpe für die TMP's dient. Daneben steht der PC104, der die zeitlichen Steuerung des SPLAT übernimmt (s. Abschnitt 2.4). Dieser verdeckt teilweise die op-

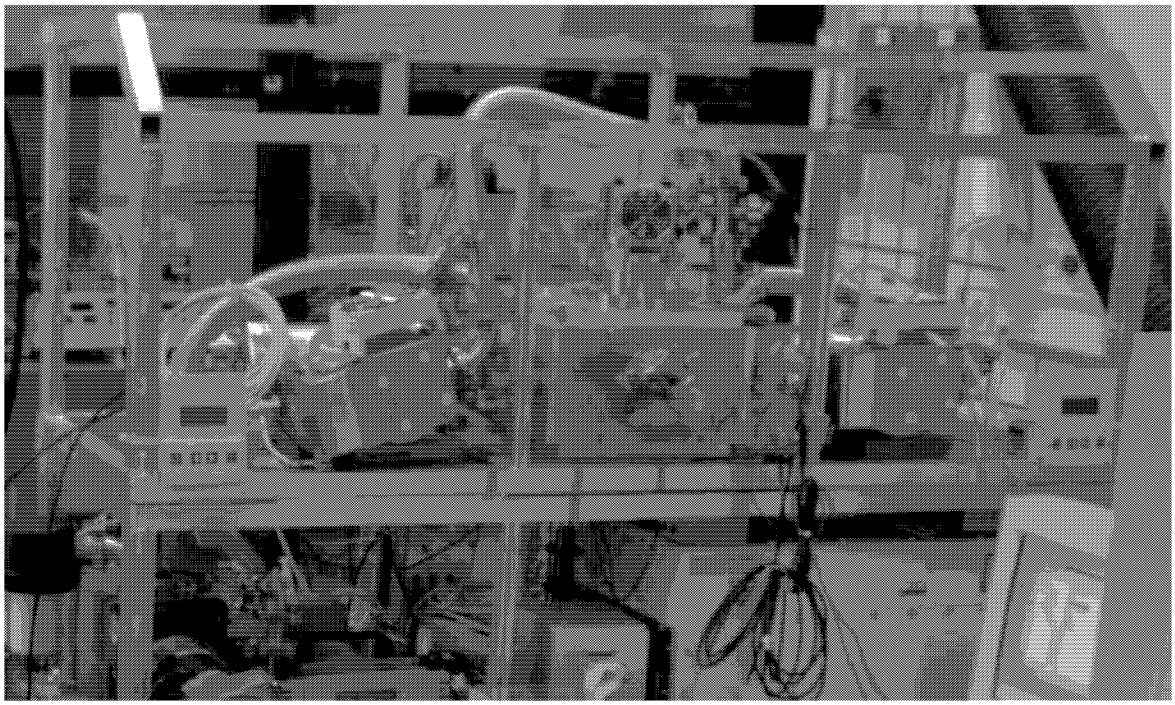

Abbildung 2.2: Das SPLAT während der Aufbauphase im Labor. Details s. Text.

tischen Komponenten, die den Puls des Excimer-Lasers in den Rezipienten einkoppeln (s. Abschnitt 2.5). Die rechte Hälfte des unteren Rahmen wird komplett vom Excimer-Laser ausgefüllt.

2.2 Einlass- und Vakuumsystem

Zur Überführung der Partikel von Umgebungsdruck (1000 mbar) in das für den Betrieb des Massenspektrometers (MS) notwendige Hochvakuum von ca. 10^{-6} mbar wurde ein einfaches differentiell bepumptes Einlasssystem konstruiert. Unter Abwandlung der Maße aus *Murphy und Thomson* [1995] wurde eine 400 mm lange Kapillare mit 250 μm Innendurchmesser im Abstand von 1 bis 2 mm (vgl. Abschnitt 3.1) zur ersten Blende mit 1 mm Durchmesser gebracht. Nach weiteren 5 mm folgt eine zweite 1 mm Blende. Der Fluss durch die Kapillare wurde von *Bläsner* [2001] mit 85 $\frac{ml}{min}$ bestimmt. In Anhang B findet sich eine ausführliche Beschreibung und die technischen Zeichnungen zur Konstruktion der Einlasssystems.

Abbildung 2.3 zeigt eine Skizze des Einlass- und Vakuumsystems mit den Positionen der Vakuumpumpen und Drucksensoren. Die Drücke an den verschiedenen Pumpstufen sind in Tabelle 2.1 mit näheren Informationen zu den Druckmessgeräten auf-

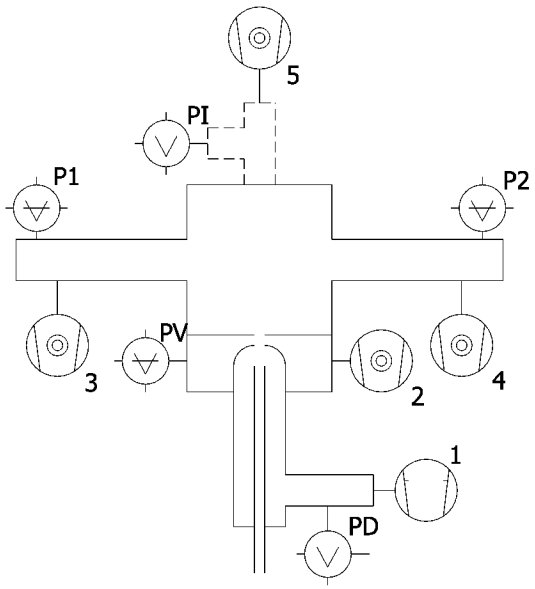

Abbildung 2.3: Skizze des Einlass- und Vakuumsystems mit den Positionen der Vakuumpumpen und der Drucksensoren (Details s. Tabelle 2.1 und 2.2).

geführt. In Tabelle 2.2 findet sich eine Auflistung der eingesetzten Vakuumpumpen. Sowohl die Drucksensoren als auch die Pumpen wurden so ausgewählt bzw. umgerüstet, dass sie mit der im Messflugzeug zur Verfügung gestellten, stark schwankenden 28 V Gleichspannung betrieben werden können. Die beiden Typen von Drucksensoren lassen sich laut Hersteller mit einer großen Breite in der Versorgungsspannung betreiben. Bei den Turbomolekularpumpen wurde unter Zusammenarbeit mit dem Hersteller und der elektronischen Werkstatt des ICG-I der systemeigene AC/DC-Wandler durch einen geeigneten DC/DC-Konverter ersetzt, der auf der Eingangsseite mit einem großen Spannungsbereich betrieben werden kann. Andererseits stellt dieser die notwendige stabile Ausgangsspannung für den jeweiligen Pumpentyp zur Verfügung. Besonders zu beachten waren die zurück fließende Ströme von der Pumpe zum DC/DC-Konverter, da die Tur-

Position	Modell	Produzent	Typ	Druck [mbar] *
p_D	325 Moducell	MKS Instruments	Pirani	0,15
p_V	IR 090	Pfeifer Vacuum	Pirani + Heißkathode	$2{\cdot}10^{-4}$
p_I	IR 090	Pfeifer Vacuum	Pirani + Heißkathode	$1{\cdot}10^{-6}$
p_1, p_2	IR 090	Pfeifer Vacuum	Pirani + Heißkathode	$6{\cdot}10^{-7}$
p_M	325 Moducell	MKS Instruments	Pirani	4

Tabelle 2.1: Drucksensoren an den in Abbildung 2.3 angegebenen Positionen; * typische Drücke bei offener Kapillare.

Position	Modell	Produzent	Typ*	Saugleistung
1	Pascal 2021 SD	Alcatel	DS	$16\,m^3/h$
2	TMU 071 UP	Pfeifer Vacuum	TMP	$70\,l/s$
3, 4	TMH 261 UP	Pfeifer Vacuum	TMP	$250\,l/s$
5	TMU 521 UP	Pfeifer Vacuum	TMP	$500\,l/s$
	MZ 2D	Vacuumbrand	ME	$2{,}1\,m^3/h$

Tabelle 2.2: Vakuumpumpen an den in Abbildung 2.3 angegebenen Positionen; * Drehschieberpumpe (DS), Turbomolekularpumpe (TMP), Membranpumpe (ME); Die Membranpumpe MZ 2D von Vaccumbrand dient als Vorpumpe für die Turbomolekularpumpen und ist nicht in Abbildung 2.3 eingezeichnet.

bomolekularpumpen beim Ausschalten als Stromgenerator funktionieren. Dieser für den kontrollierten Abschaltvorgang genutzte Effekt hatte zunächst zu Störungen des DC/DC-Konverters geführt und konnte durch eine geeignete Diodenschaltung behoben werden. Die Drehschieber- und die Membranpumpe wurden von der Firma Infraserv, Vakuum- und Klimaservice GmbH, Echingen, Bayern mit jeweils einem Gleichspannungsmotor ausgestattet. Ein Test des Gesamtsystems unter Flugzeugbedingungen steht noch aus.

In strömungsdynamischen Modellrechnungen bei *Bläsner* [2001] wurde gezeigt, dass das Gas mit Schallgeschwindigkeit aus der Kapillaren austritt. Die enthaltenen Partikel werden in Abhängigkeit ihrer Masse und Form beschleunigt. Die beiden folgenden Blenden wirken vergleichbar einer aerodynamischen Linse (*Liu et al.* [1995a] und *Liu et al.* [1995b]) und lenken die Partikel auf eine fokussierte Bahn. Aus einer rein geometrischen Abschätzung des Partikelstrahldurchmessers würde nach *Bläsner* [2001] ein Aufweitung des Strahls auf über 6 mm bereits am zweiten Detektionslaser zu erwarten sein. Wie dort festgestellt, weitete der Partikelstrahl wesentlich weniger auf (ca. 5 mm

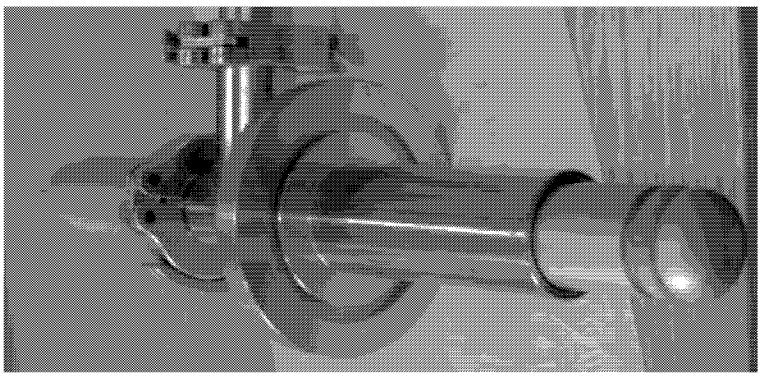

Abbildung 2.4: Das ausgebaute Einlasssystem. Links hinten erkennt man die Kapillare, vorne rechts die erste Blende und nach oben den Anschluss für die Drehschieberpumpe.

am Ionisationsbereich). Dies spricht für die fokussierende Wirkung der beiden Blenden. In den vorliegenden Arbeiten wurde nach Veränderungen des Abstandes zwischen Kapillare und erster Blende, welche in Kapitel 3.1 noch ausführlich diskutiert werden, Partikelstrahldurchmesser im Ionisationsbereich von 1 bis 2 mm gemessen.

Abbildung 2.4 zeigt das ausgebaute Einlasssystem mit der Kapillaren, die hinten links herausragt. Vorne rechts befindet sich Blende 1 aus Abbildung 2.1 und oben befindet sich der Anschluss für die Drehschieberpumpe (vgl. Abbildung 2.3 und Tabelle 2.2).

2.3 Partikeldetektion und Größenbestimmung

Die in die Hauptkammer eingetretenen Partikel (vgl. Abbildung 2.1) kreuzen nach 12 mm den ersten von zwei parallelen Laserstrahlen eines Nd:YAG-Lasers, deren Abstand 20 mm beträgt. Das Streulicht wird mit Hilfe einer ausgefeilten Optik von zwei Photomultiplier Tubes (PMT) detektiert. Das System ist bei *Bläsner* [2001] ausführlich dokumentiert und charakterisiert. Aus der so gemessenen Partikelgeschwindigkeit lässt sich der aerodynamische Durchmesser d_a des Partikels bestimmen. Der aerodynamische Durchmesser d_a hängt nach *Hinds* [1999] mit dem Äquivalent-Durchmesser d_e einer Kugel gleichen Volumes wie folgt zusammen:

$$d_e = d_a \cdot \left(\frac{\rho_p}{\rho_0 \cdot \chi} \right)^{1/2}.$$

Dabei wird die Dichte des Partikels ρ_p auf die Dichte $\rho_0 = 1\,\mathrm{g/cm^3}$ normiert. Der Formfaktor χ beschreibt die Abweichung des Partikels von der Kugelform und liegt zwischen 1 und 2 (*Hinds* [1999]). Für einen Kugel ist $\chi = 1$, für Quartz $\chi = 1{,}36$ und Sand $\chi = 1{,}57$.

Bläsner [2001] gibt für die aerodynamische Größenbestimmung des SPLAT folgende empirisch gewonnene Formel an:

$$d_e = (-8.35 + 0.12 \cdot (t - C)) \cdot \left(\frac{\rho_p}{\rho_0\ \chi} \right)^{-1/2}.$$

Dabei wird die Flugzeit t zwischen den beiden Laserstrahlen in μs angegeben. Die Gerätekonstante C wird durch durch Kalibration mit Partikeln bekannter Größe ermittelt und liegt bei ca. 14-16.

2.4 Triggerelektronik

Die im letzten Abschnitt diskutierte Flugzeit t des Partikels zwischen den beiden Stahlen des Detektionslasers dient gleichzeitig der Steuerung des Excimer-Lasers, der genau dann einen UV-Puls emittieren muss, wenn sich das Partikel im Ionisationsbereich des Flugzeitmassenspektrometers befindet (s. Abbildung 2.1). In Abbildung 2.5 ist die Verarbeitung der PMT-Signale durch die Triggerelektronik von SPLAT bis zum Excimer-Laser schematisch dargestellt. Die Funktionsweise und die einzelnen Elemente sind bei *Bläsner* [2001] eingehend besprochen worden. An dieser Stelle soll eine kurze Zusammenfassung unter Berücksichtigung eines neuen Gates zwischen PC104[1] und Excimer-Laser erfolgen. Dieses Gate dient zur Unterdrückung von unerwünschten Triggersignalen an den Excimer-Laser, nachdem PMT1 aber nicht PMT2 ein Signal geliefert hat.

Die beiden Photomultiplier erzeugen bei Durchgang eines Partikels durch den Laserstrahl jeweils ein Signal, das als Start- bzw. Stopsignal für die Steuerelektronik dient. Diese Elektronik generiert einen TTL-Puls, dessen Länge der Flugzeit t des Partikels zwischen den Laserstrahlen entspricht. Diese Information über die Flugzeit wird wiederum von der Partikelmesskarte des PC104 weiterverarbeitet. Dieser gibt nach der dreifachen Zeit einen kurzen TTL-Puls an den Excimer-Laser ab, der dann einen UV-Puls erzeugt. Die Zeiten sind entsprechend der geometrischen Abmessungen gewählt; zu Fragen der Feinabstimmung siehe *Bläsner* [2001]. Die zeitliche Abfolge der Signale ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

Je nach Durchmesser der untersuchten Partikel und Justage des Gesamtsystems kommt es in bis zu der Hälfte der Fälle vor, dass zwar ein Startsignal, aber kein Stopsignal erfolgt. In diesem Fall wurde bisher nach 300 μs der TTL-Flugzeit-Puls beendet und die Partikelmesskarte generierte nach der entsprechenden Zeit von 900 μs einen TTL-Laser-

[1]Beim PC104 handelt es sich um einen Kompakt-PC-Standard, der sich durch besonders niedrigen Stromverbrauch und geringe Wärmeentwicklung auszeichnet. Dies stellt einen entscheidenden Vorteil beim Einsatz im Flugzeug gegenüber handelsüblichen PC's dar.

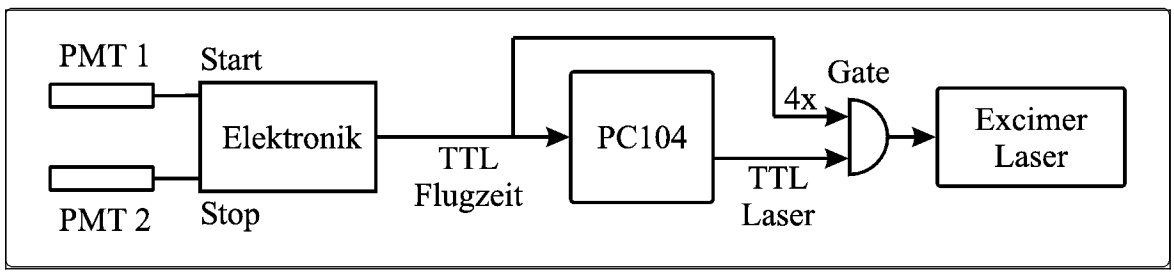

Abbildung 2.5: Schema der Steuerung des Excimer-Lasers (verändert nach *Bläsner* [2001]).

Puls und einen UV-Puls des Excimer-Lasers. Dieser Effekt war zunächst so geplant, da sich bei geringen Detektionsraten lange Puls zu Puls Abstände ergeben können. So kann es dazukommen, dass der Excimer-Laser mehrere Minuten nicht getriggert wird. Das führt zu einer langsamen Entladung der am Thyratron anliegenden Hochspannung. Durch einen Zwischenpuls sollten große Schwankungen der Energie von Puls zu Puls vermieden werden und gleichzeitig ein Hintergrundspektrum aufgezeichnet werden. Wie in den Abschnitt 2.6 und 3.3 diskutiert wird, führt das jedoch auch, wie bei einem regulär detektierten Partikel, zur Aufzeichnung der beiden Massenspektren und der damit verbundenen Totzeit. Bei den durchgeführten Labormessungen hat dies zu einem merklichen Verlust an Daten geführt. Da eine Veränderung der Partikelmesskarte eine vollständige Neugestaltung erfordert hätte, wurde in Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt des ICG-I das in Abbildung 2.5 eingezeichnete Gate konzipiert. Es wurde in den Schaltkreis zwischen PC104 und Excimer-Laser integriert. Dieses Gate schaltet zu Beginn des TTL-Flugzeit-Pulses der Elektronik die Leitung zwischen PC104 und Excimer-Laser frei. Nach Ablauf einer voreingestellten Zeit wird die Verbindung wieder unterbunden. Intern wird das erreicht, indem für die gewünschte Zeit ein TTL-Puls an einem der beiden Eingänge eines AND-Gatters anliegt. Der andere Eingang wird mit dem TTL-Laser-Ausgang des PC104 verbunden. Der Ausgang des AND-Gatters geht zum Excimer-Laser. Dadurch wird der TTL-Laser-Puls bei Partikeln, die länger als eine bestimmte Zeit t_{max} zwischen den Detektionslaserstrahlen benötigen, unterbunden.

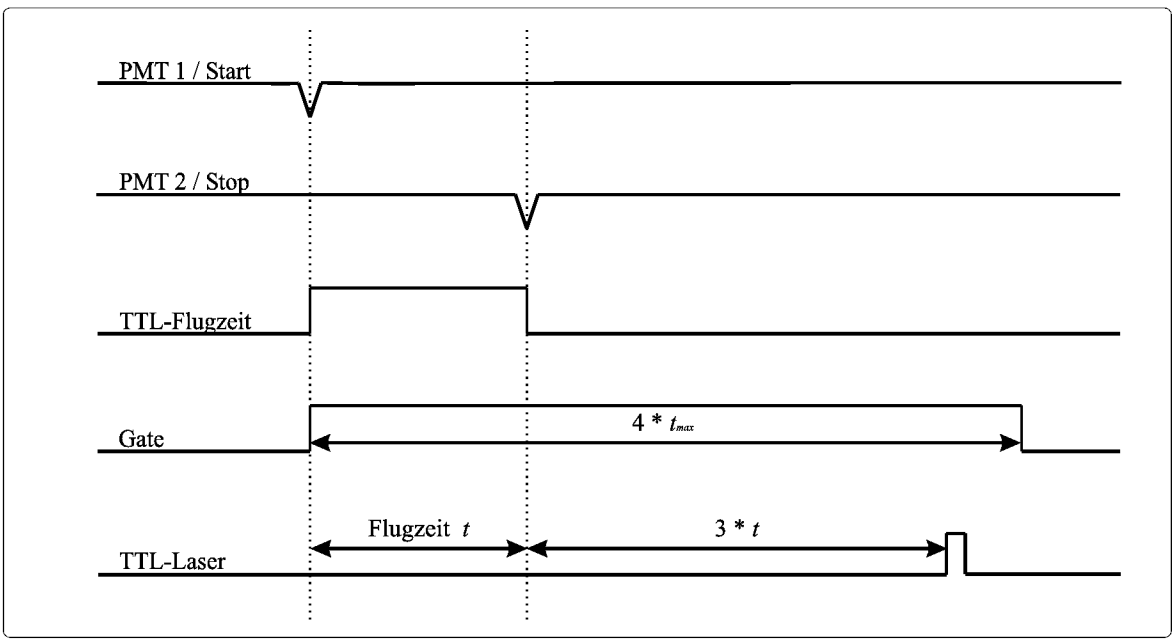

Abbildung 2.6: Zeitliche Abhängigkeit der Signalverarbeitung (verändert nach *Bläsner* [2001]).

Wählt man t_{max} kleiner 300 μs, so wird bei den oben beschriebenen Fehltriggern kein Laserpuls mehr abgegeben und es werden keine Massenspektren aufgezeichnet. Sinnvoll ist ein $t_{max} = 170\,\mu$s, da dies der Flugzeit eines Partikels mit 10 μm Durchmesser entspricht und es für Partikel dieser Größe sehr unwahrscheinlich ist, dass sie durch das Einlasssystem gelangen.

2.5 Partikelverdampfung und -ionisation

Nachdem ein Partikel von der Detektionsoptik erfasst wurde und die Triggerelektronik zum richtigen Zeitpunkt das Signal an den Excimer-Laser gegeben hat, trifft der UV-Puls das Partikel im Ionisationsbereich des TOF-MS (s. Abbildung 2.1). Der verwendete Argon-Fluorid Laser des Typs Optex der Firma Lambda Physik gibt UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 193$ nm ab, was einer Photonenenergie von 6,4 eV entspricht. Maximale Pulsenergie beträgt 12 mJ und die Pulsdauer 8 ns. Der Strahlengang des Ionisationspulses ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Mit Hilfe der MgF_2-Linse wird das Laserlicht auf den Kreuzungspunkt zwischen Laser- und Partikelstrahl fokussiert. Die maximale Intensität im Fokus beträgt ca. $3{\cdot}10^9$W/cm^2. Im nächsten Kapitel findet sich eine ausführliche Diskussion des Strahlengangs (Abschnitt 3.4) und der Intensität im Fokus (Abschnitte 3.4 und 3.5). Trifft der Laserstrahl das Partikel kommt es durch Laser-Desorption/Ionisation zur Erzeugung von Ionen, die im TOF-MS nachgewiesen werden.

Der Prozess der Laser-Desorption/Ionisation (LDI) ist nicht vollständig verstanden (*Suess und Prather* [1999]). Durch die hohe Intensität heizt sich das Partikel innerhalb sehr kurzer Zeit erheblich auf. Neben vielen neutralen Atomen und Molekülen werden auch positive und negative Ionen aus dem Partikel verdampft. Sowohl geladene als auch neutrale Bestandteile befinden sich noch im Laserstrahl und können weiter fragmentiert und ionisiert werden. Bei den auftretenden Intensitäten spielen bereits Multiphotonenprozesse eine Rolle. In Abschnitt 3.5 findet sich eine Diskussion der Multiphotonenionisation von Edelgasen. Eine Darstellung der Fakten zur Laser-Desorption/Ionisation gibt der Artikel von *Suess und Prather* [1999].

Abhängig vom Partikeldurchmesser und der Intensität des Laserstrahls wird bei der LDI entweder nur Material von der Oberfläche freigesetzt oder es kommt zur vollständigen Verdampfung des Partikels. *Weiss et al.* [1997] haben gezeigt, dass Latexpartikel mit 1 μm Durchmesser nach Bestrahlung mit einer Intensität von ca. $3{\cdot}10^8$W/cm^2 Ionen nachweisbar sind, aber das Partikel nicht vollständig verdampft ist. Es wurde ein Excimer-Laser benutzt, der mit einer Wellenlänge $\lambda = 308$ nm, einer Pulsdauer $\tau = 3$ ns und der Pulsenergie E = 2,9 mJ betrieben wurde.

In jüngster Zeit wurde versucht, den Verdampfungsprozess mit Hilfe einer zweidi-

mensionalen molekular dynamischen Simulation zu verdeutlichen. Aufgrund der Beschränkung auf zwei Dimensionen lassen sich die verwendeten Intensitäten und Bindungsenergien nicht direkt mit den physikalischen Größen vergleichen. Es wurde die Wechselwirkung eines 15 ps Laserpulses mit kristallinen (*Schoolcraft et al.* [2000]) bzw. amorphen (*Schoolcraft et al.* [2001]) Partikeln unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung simuliert. Abbildung 2.8 zeigt Partikel mit 110 nm Durchmesser unter der Bestrahlung mit den Intensitäten von 25 eV/nm und 300 eV/nm. Das homogene Partikel (a) besteht aus absorbierendem Material, während die heterogenen Partikel (b) einen optisch transparenten Kern (Durchmesser d = 73 nm) besitzen, der nicht mit den Laserstrahl wechselwirkt. Der Laserstrahl trifft von oben auf das Partikel. Gezeigt wird jeweils der Zustand 20 ps, 50 ps und 400 ps nach Beginn des 15 ps langen Laserpulses. Die Partikel bestehen jeweils aus 8095 großen (260 amu) und 18908 kleinen (100 amu) Molekülen. Die Absorptionslänge (Abfall der Intensität auf 1/e) in den absorbierenden Partikelanteilen, die schwarz dargestellt sind, ist 25 nm.

Die Simulation zeigt für die kleinere Intensität, dass nur ein geringer Teil des Partikels verdampft. Es werden nur absorbierende (schwarze) Moleküle freigesetzt. Bei der 12 mal größeren Intensität wird das homogene Partikel zum größten Teil verdampft. Das heterogene Partikel wird aufgrund der Absorption der Hülle ebenfalls auseinander geris-

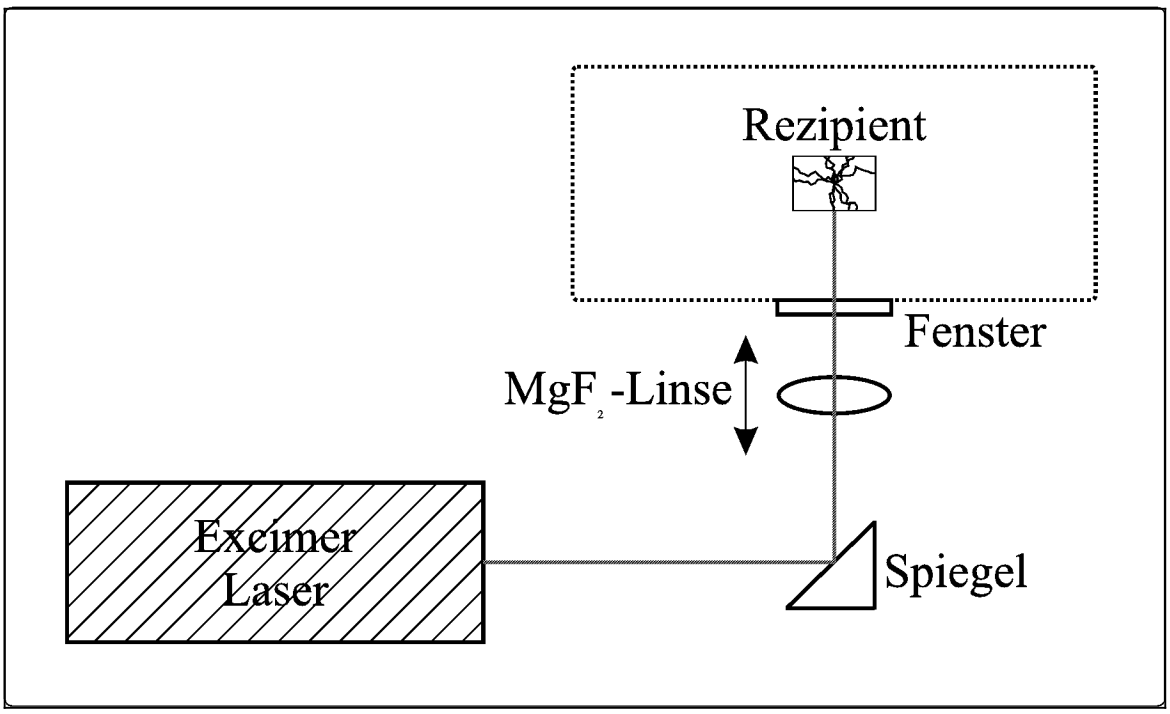

Abbildung 2.7: Strahlengang des Ionisationslaserstrahls (*Bläsner* [2001]).

sen. Während die absorbierenden (schwarzen) Moleküle fast vollständig verdampfen, ist bei den nicht absorbierenden Molekülen nur ein Teil in der Gasphase und die Mehrheit hängt noch zusammen.

Dieses stark vereinfachte Modell zeigt anschaulich den Verdampfungsprozess und die dabei entstehenden Probleme. Bei unvollständiger Verdampfung können Substanzen im Kern nicht freigesetzt werden und somit auch nicht nachgewiesen werden. Selbst wenn das Partikel vollständig verdampft, erhält man nur Informationen über den ionisierten Anteil. Das Verhältnis der nachgewiesenen Bestandteile gibt also nicht direkt die Zusammensetzung des Partikels.

In dem beschriebenen Modell wurden ausschließlich die thermischen Effekte berücksichtigt. Die Ionisation der Partikel wurde nicht simuliert. Fragmentation der Moleküle

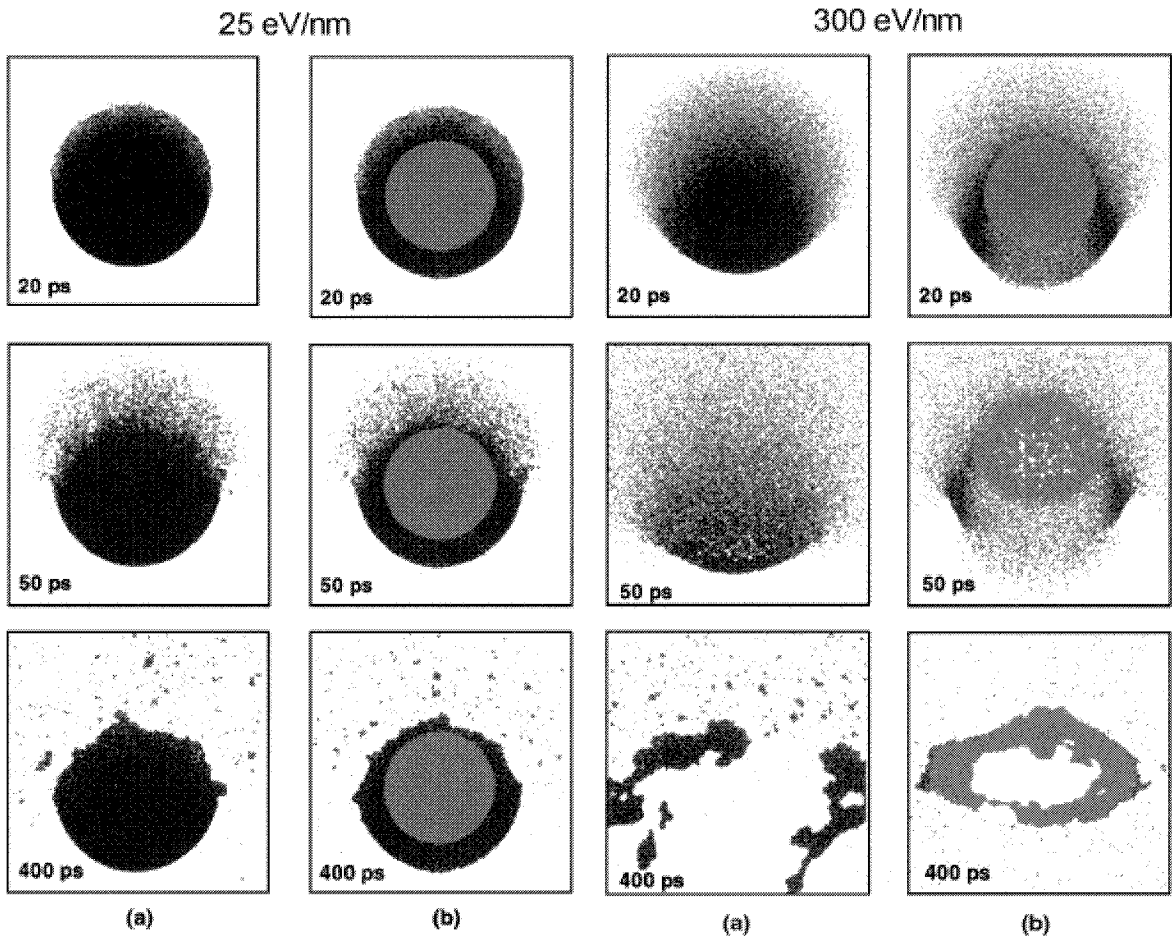

Abbildung 2.8: Verdampfung von amorphen Partikeln bei Bestrahlung mit der zweidimensionalen Intensität von 25 eV/nm bzw. 300 eV/nm. Der 15 ps lang Laserpuls trifft von oben auf die 110 nm großen Partikel. (a) Homogenes Partikel. (b) Partikel mit nicht absorbierendem Kern. Details s. Text (*Schoolcraft et al.* [2001]).

und Reaktionen in der Gasphase spielen bei der LDI ebenfalls eine wichtige Rolle, die mit dem Modell nicht beschrieben werden können.

Die Simulationen machen deutlich, dass die entscheidenden Größen bei der LDI der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient der Partikelkomponenten und deren Bindungsenergie sind. Außerdem ist es wichtig, ob das Partikel flüssig, amorph oder auskristallisiert ist, da trotz gleicher Komponenten die Bindungsenergie jeweils eine andere ist. Hinzu kommen unter anderem das Ionisationspotential der freiwerdenden Atome und Moleküle, deren Elektronen- bzw. Protonenaffinität und die innere Bindungsenergie der Moleküle, die darüber entscheidet wie schnell diese fragmentieren. Neben der Intensität des Laserstrahls ist die eingesetzte Wellenlänge von Bedeutung, da die Wechselwirkung meist über Multiphotonenprozesse stattfindet. Zum Einen können resonante Zwischenzustände angeregt werden, zum Anderen werden bei höherer Photonenenergie teilweise weniger Photonen für einen bestimmten Übergang benötigt, was diesen bei gleicher Intensität wahrscheinlicher macht.

Aufgrund der großen Anzahl der Parameter ist eine vollständige theoretische Beschreibung schwierig und eine quantitative Aussage über die Zusammensetzung der untersuchten Partikel nur bedingt möglich. In *Thomson und Murphy* [1993] und *Thomson et al.* [1997] wurde eine Fülle von Testaerosolen mit Laserstrahlen unterschiedlicher Wellenlänge untersucht und eine minimal Intensität für den Nachweis von Ionen angegeben. Dabei wurde eine systematische Abnahme des Schwellwertes zu kleineren Wellenlängen beobachtet. Außerdem musste zur Erzeugung negativer Ionen eine höhere Intensität aufgebracht werden, als bei positiven Ionen. Dort wurde auch eine obere Grenze für die Intensität erwähnt, die ca. 30 bis 100 mal über derjenigen zur Ionenproduktion liegt. Dieser obere Wert wird mit der Bildung eines Plasmas begründet. Bei einem Plasma treten lokal hohe Konzentrationen von Ionen auf, die durch Abschirmung der Beschleunigungsspannung die aufgenommene Energie der Ionen senken, und so die Flugzeiten der Ionen verändern und das Massenspektrum verfälschen.

Abbildung 2.9 stammt aus *Murphy und Thomson* [1995] und zeigt vier Massenspektren positiver Ionen von Vitamin E (α-Tocopherol, $C_{29}H_{50}O_2$), die durch LDI bei verschiedenen Laserintensitäten entstanden sind. Das unterste Spektrum, dessen Y-Skala gegenüber den übrigen Spektren vergrößert dargestellt ist, zeigt die Situation knapp über der Schwelle zur Ionenproduktion. Es ist fast ausschließlich das ionisierte Vitamin E zu erkennen. Mit zunehmender Laserintensität nimmt die Anzahl und die Intensität der beobachteten Ionenpeaks zu. Es treten jedoch zunehmend Ionen geringerer Masse auf und das Ion des Vitamin E verschwindet, d.h. es fragmentiert. Dieses Diagramm wurde in *Murphy und Thomson* [1995] zur Verdeutlichung der Fragmentation herangezogen, die man deutlich erkennt. Im obersten Spektrum, das gegenüber dem untersten

bei hundertfacher Laserintensität aufgezeichnet wurde, ist jedoch auch eine Verbreiterung der Massenlinien zu beobachten. Dies könnte auf die oben erwähnte Plasmabildung zurückzuführen sein. Ähnliche Beobachtungen wurden auch in den durchgeführten La-

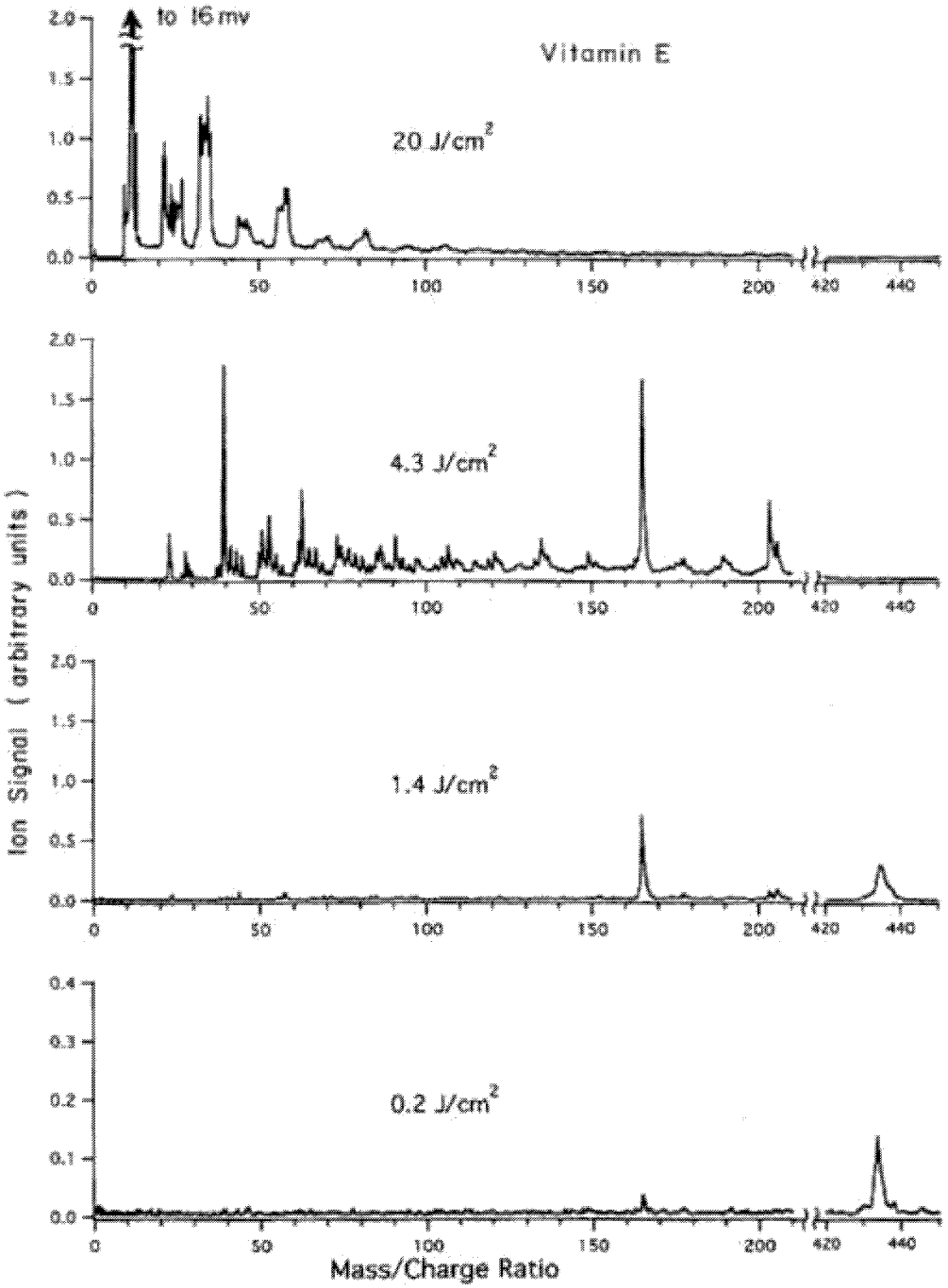

Abbildung 2.9: Massenspektren positiver Ionen von Vitamin E erzeugt durch Laser-Desorption/Ionisation bei verschiedenen Intensitäten (*Murphy und Thomson* [1995]).

bormessungen gemacht und werden in Kapitel 4 als Raumladungseffekte bezeichnet.

In einer neueren Studie von *Gross et al.* [2000] wird die Sensitivität der LDI für Alkalimetall- und Ammonium-Kationen angegeben, wobei auf den Na^+-Peak normiert wurde. So zeigten die erzielten Ergebnisse eine Streuung von 16 %, während die absoluten Werte 59 % streuten. Für die Alkalimetalle zeigte die relative Sensitivität eine gute Korrelation mit dem Ionisationspotential.

2.6 Flugzeitmassenspektrometer

Zum Nachweis der durch Laser-Desorption/Ionisation erzeugten Ionen wurde ein bipolares lineares Flugzeitmassenspektrometer TOF-MS (Time-of-Flight Mass Spectrometer) aufgebaut. Das Design wurde in Kooperation mit Dr. R. Flesch und Prof. E. Rühl von der Arbeitsgruppe für Experimental- und Umweltphysik am Fachbereich Physik der Universität Osnabrück entworfen. Als Vorlage diente ein lineares TOF-MS aus Osnabrück, das für mehrere Monate für Tests in Jülich zur Verfügung stand. Die technische Umsetzung erfolgte in Zusammenarbeit mit der mechanischen und der elektronischen Werkstatt des ICG-I am Forschungszentrum Jülich.

Das Prinzip der Flugzeitmassenspektrometrie beruht auf der Beschleunigung der Ionen entlang einer kurzen Strecke mit einem elektrischen Feld und einer langen Driftstrecke im feldfreiem Raum. Anschließend werden die Ionen an einem Detektor zeitlich aufgelöst nachgewiesen. Wobei leichtere Ionen den Detektor früher erreichen als schwerere, da sie bei gleicher Beschleunigungsspannung und somit gleicher kinetischer Energie die Driftstrecke schneller durchfliegen. Der erste Einsatz eines bipolaren TOF-MS (*Hinz et al.* [1996]) zur Untersuchung der Laser-Desorption/Ionisation von Aerosolpartikeln ist ausführlich in *Hinz* [1999] dokumentiert.

Abbildung 2.10 zeigt im unteren Teil eine Skizze des Aufbaus mit den entscheidenden Abmessungen. Im oberen Teil sind die anliegenden Hochspannungen dargestellt. Der Ionisationsbereich ist nach dem Prinzip von *Wiley und McLaren* [1955] aufgebaut. Wesentlich bei der Extraktion der Ionen ist ein geringer Gradient des elektrischen Feldes im Ionisationsbereich und einem sich anschließenden kurzen Bereich mit einem hohen Gradienten. Die richtige Wahl der anliegenden Spannungen bietet die Möglichkeit der Ortsfokussierung der Ionen gleicher Masse am Detektor (s. *Cotter* [1994]). Dies bewirkt eine wesentliche Verbesserung der Massentrennung gegenüber einem System mit einer einzigen Beschleunigungsstrecke, da unterschiedliche Anfangsbedingungen für den Ort und die Geschwindigkeit der gebildeten Ionen teilweise kompensiert werden. Die anliegenden Spannungen sind im Gegensatz zu den in *Wiley und McLaren* [1955] beschriebenem Instrument statisch, da die Ionenproduktion gepulst erfolgt. Außerdem ist die

Geometrie spiegelsymmetrisch verdoppelt, um gleichzeitig positive und negative Ionen nachweisen zu können.

Abbildung 2.11 zeigt den geöffneten Rezipienten mit dem vorderen Teil eines der beiden TOF-MS. Die Beschleunigungsgitter werden von Kupferringen gehalten, deren Innendurchmesser 20 mm beträgt. Die Kupferringe sind mit isolierenden Polyamid-Schrauben (PA66) an dem Aluminiumrohr befestigt, das die Driftstrecke der Ionen abschirmt. Die Verdrahtung der einzelnen Ionengitter erfolgt mit Teflon isolierten, Hochvakuum tauglichen Kabeln. Im Hintergrund erkennt man die Halterung für die Optik des Detektionslasers. Um diese zu zeigen wurde das zweite TOF-MS, das von rechts in den

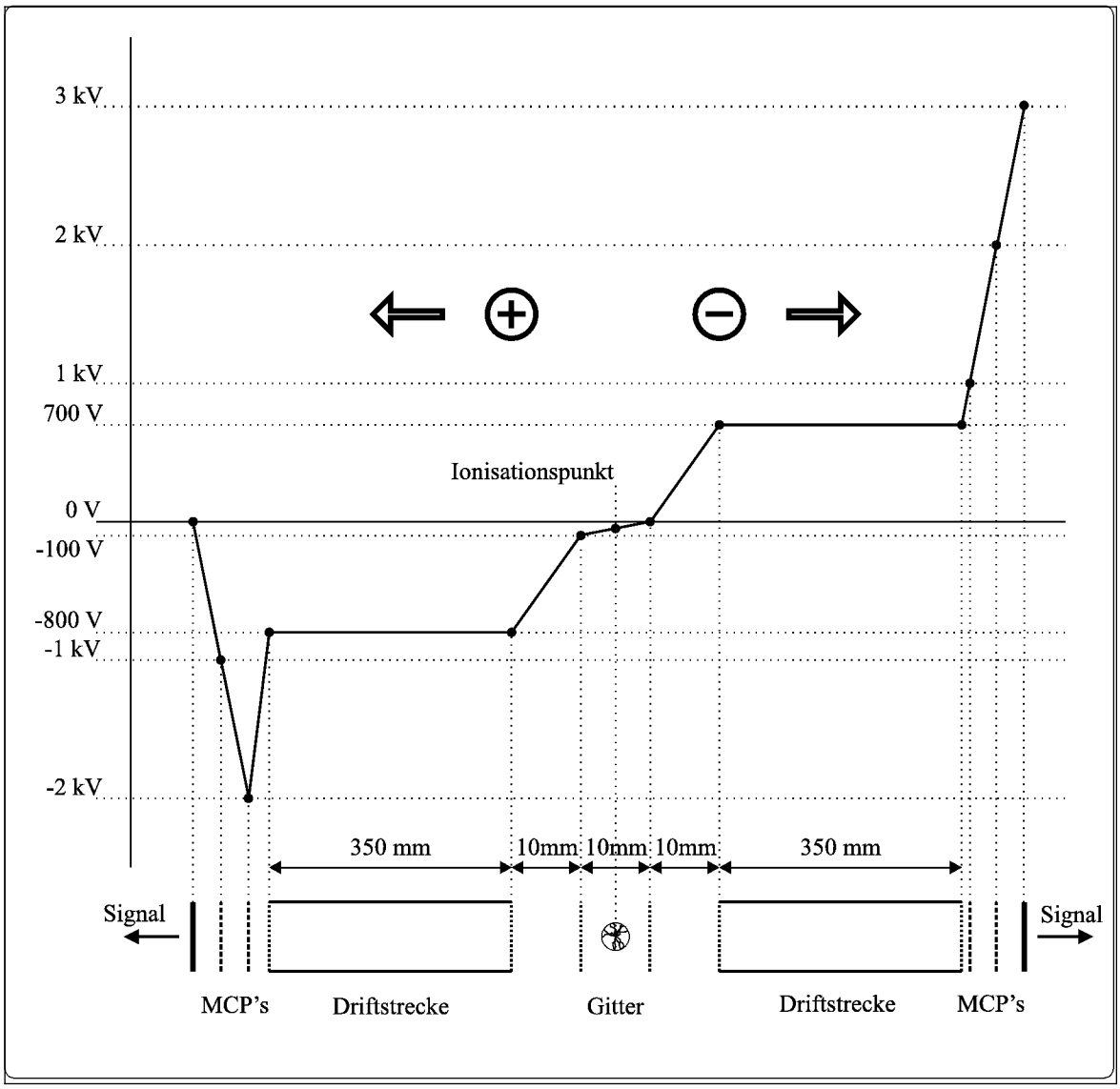

Abbildung 2.10: Schema des bipolaren linearen Flugzeitmassenspektrometers mit den verwendeten Hochspannungen.

Rezipienten ragt, für die Aufnahme entfernt. Im Zentrum erkennt man im Halbschatten die Blende in der Wand des Rezipienten, durch die die Partikel in die Hauptkammer gelangen.

Die im Ionisationsbereich erzeugten und beschleunigten Ionen treffen nach dem Durchlaufen der Driftstrecke auf den Detektor, der aus zwei hintereinander liegenden Mikrokanalplatten (MCP's, engl. Multichannel Plates) und einer gleich großen Messingplatte aufgebaut ist. Durch die anliegenden Hochspannungen (s. Abbildung 2.10) werden Elektronen, die durch die auf die MCP's auftreffenden Ionen herausgeschlagen werden, beschleunigt und erzeugen weitere Elektronen. Die so entstehende Elektronenlawine erzeugt auf der Messingplatte einen Ladungspuls. Dieser kann auf der Seite der positiven Ionen direkt über einen 50Ω-Messwiderstand, der die Messingplatte erdet, als Spannungspuls gemessen werden. Abbildung 2.12 zeigt eines der beiden TOF-MS mit dem Ende des Aluminiumrohres, das die Driftstrecke der Ionen abschirmt, dem Teflonblock, der die MCP's und die Messingplatte hält, und der Spannungsteilerschaltung für die Hochspannungsversorgung der MCP's, die auf einer Teflonplatte angebracht ist. Alle Komponenten sind über Gewindestangen an einen ISO-K 100 Bindflansch befestigt, in dem auch die Hochspannungs- und Signaldurchführungen befestigt sind.

Auf der Seite der negativen Ionen muss der Signalausgang unter anliegender Hochspannung an der Messingplatte erfolgen. Dazu ist vor den Messwiderstand ein Kondensa-

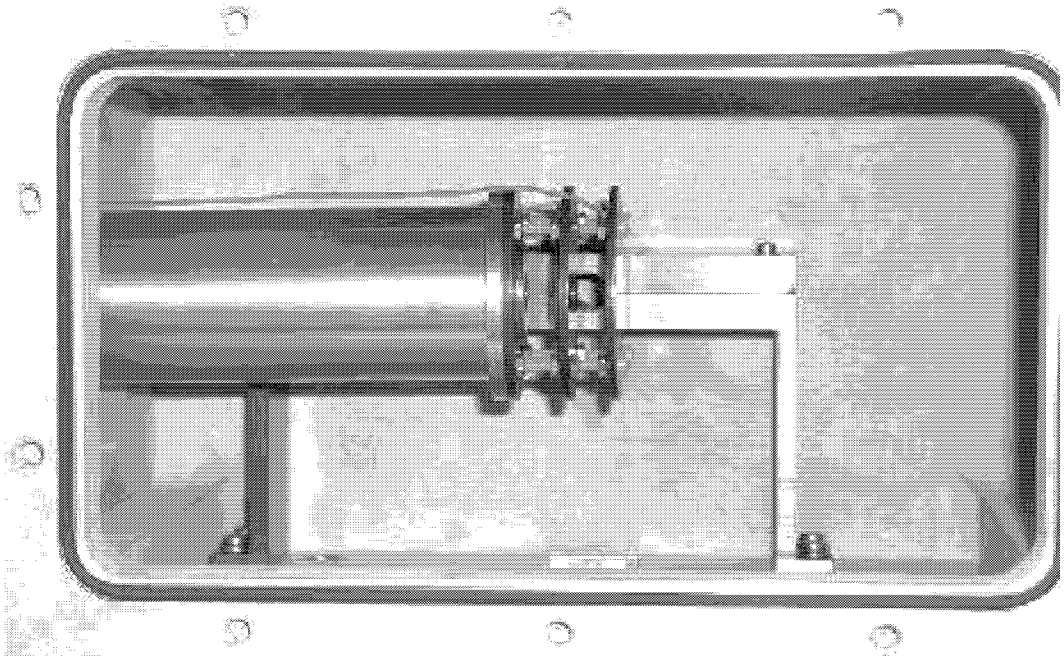

Abbildung 2.11: Der geöffnete Rezipient des SPLAT mit einem der beiden TOF-MS. Dahinter ist die Halterung der Optik für den Detektionslaser zu erkennen.

tor (33 pF) geschaltet, so dass nur der Spannungspuls ohne den Hochspannungsanteil als Signal ausgekoppelt wird. Parallel zum Messwiderstand ist auf beiden Signalausgängen als Schutz vor Hochspannungsüberschlägen eine Diodenschaltung angebracht, die aus zwei antiparallel eingebauten, schnellen Dioden (Typ 1N4151) und parallel einem 100 kΩ-Widerstand aufgebaut ist. Kommt es zu einem Hochspannungsüberschlag, kann dieser über die Dioden abfließen. Dies zerstört zwar mindestens eine der Dioden, schützt aber das angeschlossene Oszilloskop.

Zur Aufzeichnung der Signale wird eine Zweikanal-Oszilloskopkarte des Typs DC240 der Firma Acqiris verwendet. Diese kann mit einer maximalen Abtastrate von 2 GS/s (Giga Samples per Second) betrieben werden und bietet die ausreichende zeitliche Auflösung. Es können maximal 256.000 Punkte auf beiden Kanälen gleichzeitig aufgezeichnet werden. Dies ermöglicht zwei 256 μs lange Spektren mit einer zeitlichen Auflösung von 1 ns, was bei der gewählten Konfiguration des Massenspektrometers einer maximalen Masse von ca. 50000 amu entsprechen würde. Die Signalhöhe wird mit 8-bit, d.h. 256 Stufen, aufgezeichnet. Die Auflösung bzw. die maximale Spannung kann vor der Messung festgelegt werden. Dies kann zu Schwierigkeiten bei der Messung der stark schwankenden Signalhöhen führen, die bei der Laser-Desorption/Ionisation von

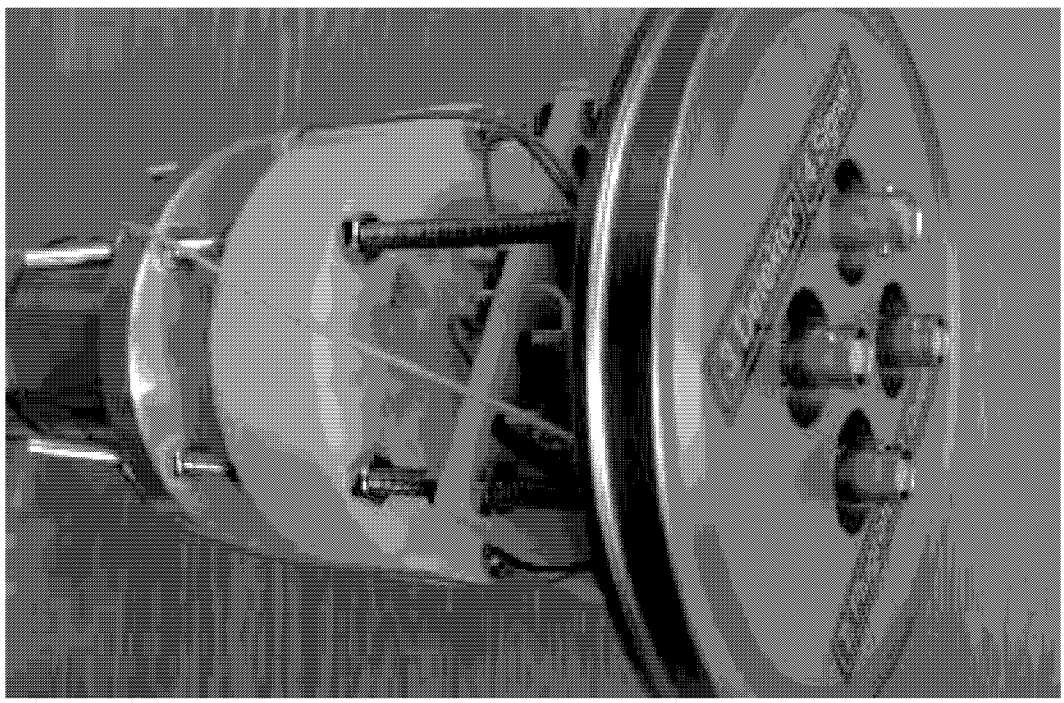

Abbildung 2.12: Ein ausgebautes TOF-MS mit Aluminiumrohr für die Driftstrecke, der Halterung und Spannungsteilerschaltung für den Detektor und den Hochspannungs- und Signaldurchführungen.

unbekannten Partikel auftreten. Zur Lösung dieses Problems wurde von *McKeown et al.* [1991] ein logarithmischer Verstärker verwendet. Eine entsprechender Erweiterung des SPLAT wäre vor dem Einsatz zur Messung atmosphärischer Partikel von einem Flugzeug aus sinnvoll.

Die eingesetzten MCP's vom Typ S18-10-D der Firma BURLE Electro-Optics haben einen aktiven Durchmesser von 18 mm. Die Verstärkung je MCP beträgt je nach anliegender Hochspannung zwischen 10^3 und 10^4. Sie können bei Drücken von höchstens 10^{-5} mbar betrieben werden und benötigen eine Versorgungsspannung von 0,7 bis 1 kV je MCP. Die Hochspannungsversorgung erfolgt über eine Spannungsteilerschaltung, die sich auf einer Teflonplatte im Vakuum befindet. Die Hochspannung für den gesamten Aufbau wird von jeweils zwei Geräten der drei Typen HW5/20N, HW1/100P und HW5/20P der Firma Applied Kilovolts geliefert. Diese wurden ausgewählt, da sie mit der im Flugzeug zur Verfügung stehenden Gleichspannung betrieben werden können und die für den Einsatz am Massenspektrometer nötige Spannungsstabilität bieten. Die in Abbildung 2.10 eingezeichneten Gitter wurden von der Firma E.A.Giessen GmbH bezogen. Es handelt sich um galvanisch abgeschiedene Kupfernetze mit der Bezeichnung MC-12. Sie bestehen aus 35 μm dicken Drähten, die im Abstand von 0,56 mm angeordnet sind, und besitzen laut Hersteller eine Transmission von 88 %.

In Abbildung 2.13 ist ein einzelnes unbearbeitetes Massenspektrum von positiven Ionen dargestellt, die durch Laser-Desorption/Ionisation aus einem Latexpartikel erzeugt wurden. Das Massenspektrum ist den in Abschnitt 4.2 durchgeführten Messungen entnommen. Es ist der zeitliche Verlauf der Spannungspulse zu sehen, die durch die am Detektor ankommenden Ionen verursacht werden.

Zur Bestimmung der Massen der Ionen aus deren gemessener Flugzeit ist ein Verständnis der kinetischen Prozesse notwendig. Dafür reicht eine Herleitung dieses Zusammenhangs für die einfachste Form eines Flugzeitmassenspektrometer aus: Ein Ion mit der Masse m und Ladung ze, mit der Elementarladung e wird von einem elektrischen Feld mit dem Potential U beschleunigt. Die potentielle Energie $E_{pot} = zeU$ wird vollständig in kinetische Energie $E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$ umgewandelt:

$$\frac{1}{2}mv^2 = zeU \tag{2.1}$$

Anschließend durchfliegt das Ion mit der Geschwindigkeit v eine feldfreie Driftstrecke d ohne irgendeine Wechselwirkung. Aus der Zeit $t = \frac{d}{v}$, die das Ion für die Strecke d benötigt, erhält man aus Gleichung (2.1) für das Verhältnis aus Masse zu Ladung:

$$\frac{m}{z} = \frac{2eU}{d^2}t^2 \tag{2.2}$$

Berücksichtigt man jetzt noch, dass das Flugzeitspektrum wie in Abbildung 2.13 nicht exakt zum Zeitpunkt $t = 0$ beginnt und setzt daher für die Kanäle x eine Korrektur b mit $t = x + b$ an, so erhält man für die Masse m:

$$m = a(x + b)^2 \tag{2.3}$$

Der Koeffizient a enthält für diese vereinfachte Herleitung alle Vorfaktoren aus Gleichung (2.2). Die Gleichung (2.3) behält mit einem wesentlich aufwändigerem Ausdruck für a auch ihre Gültigkeit bei Berücksichtigung der hier vernachlässigten Flugzeit im beschleunigenden Feld und beim Durchlaufen von zwei Beschleunigungsstrecken, wie im beschriebenen Aufbau. Eine Berechnung der Koeffizienten a und b aus den anliegenden Spannungen und den einzelnen Strecken wäre zwar theoretisch möglich, zeigt sich aufgrund der zahlreichen Faktoren und ihrer Fehler, die eingehen, als nicht praktikabel. Daher werden die Koeffizienten aus der Kenntnis von mindestens zwei Peaks bestimmt, die einer bekannten Masse zugeordnet werden können. Ein solches Vorgehen wird in Abschnitt 3.5 diskutiert. Bei Massenspektren wird die Y-Achse meistens umgekehrt aufgetragen, so dass Peaks positiv dargestellt werden. Oft wird in der Darstellung von Massenspektren auf den höchsten Peak normiert, darauf wurde in dieser

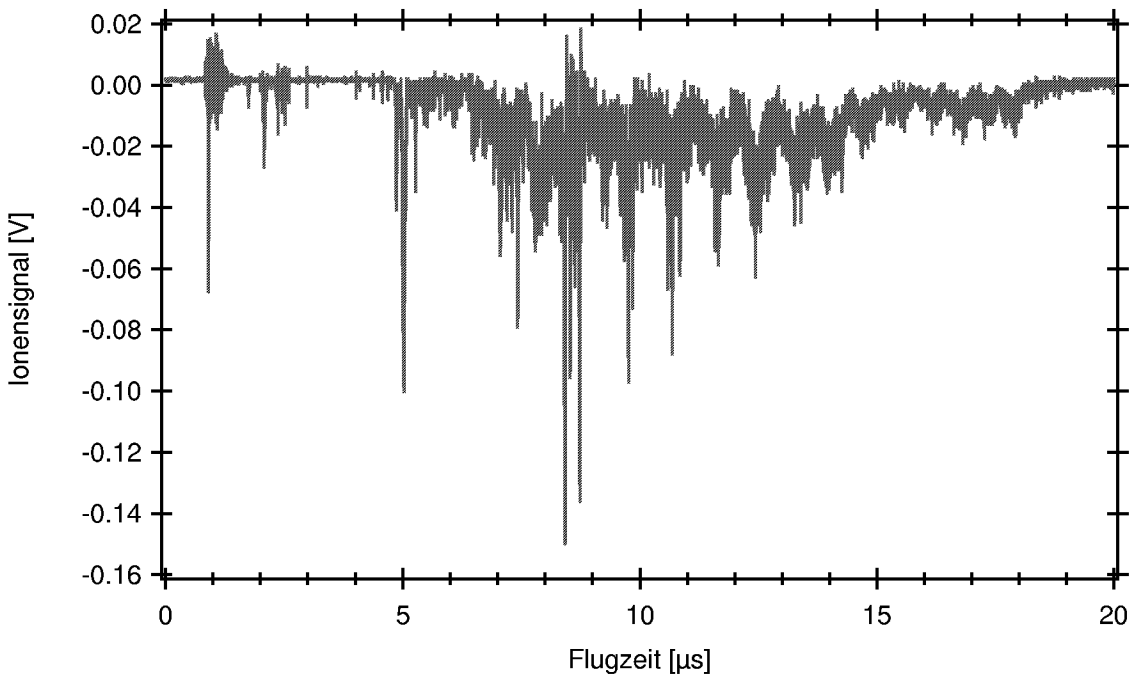

Abbildung 2.13: Rohdaten eines Massenspektrums positiver Ionen, die durch Laser-Desorption/Ionisation aus einem Latexpartikel erzeugt wurden: Auf der X-Achse ist die Flugzeit der Ionen durch das Massenspektrometer aufgetragen. Die Y-Achse zeigt die negativen Spannungspulse, die von den Ionen am Detektor nach dieser Zeit verursacht werden.

Arbeit verzichtet, um Spektren aus der gleichen Messreihen miteinander vergleichen zu können. Auf der X-Achse wird die Masse in atomaren Masseneinheiten amu (atomaic mass unit) angegeben, wobei 1 amu dem zwölften Teil der Masse eines Kohlenstoffatoms entspricht. Dabei wird vernachlässigt, dass genau genommen das Verhältnis aus Masse zur Ladung $\frac{m}{z}$ bestimmt wird. Bei der Laser-Desorption/Ionisation von Partikeln treten fast ausschließlich Ionen mit $z = 1$ auf, so dass diese Vereinfachung zulässig ist. In Abschnitt 3.5 werden Multiphotonenprozesse gezeigt, bei denen auch mehrfach geladene Ionen auftreten. Die Möglichkeit mehrfachgeladener Ionen sollte man bei der Analyse von Partikelspektren, besonders wenn mit hohen Laserstrahlintensitäten gearbeitet wird, nicht außer Acht lassen.

Ein wichtiges Charakteristikum eines Massenspektrometers ist seine Auflösung $\frac{m}{\Delta m}$. Sie wird als das Verhältnis der Masse m zu der an dieser Stelle gerade noch trennbaren Massendifferenz definiert (*Walter* [1989]). Dabei wird Δm mit der vollen Breite des Pulses auf seiner halben Höhe gleichgesetzt. Dafür wird oft die Abkürzung FWHM (Full-Width at Half-Maximum) verwendet. Für ein TOF-MS gilt in erster Näherung für Δm nach *Walter* [1989]

$$\Delta m = \left.\frac{dm(t)}{dt}\right|_{t_0} \cdot \Delta t, \tag{2.4}$$

mit Δt als FWHM zum Zeitpunkt t_0. In Gleichung (2.2) wurde eine quadratische Abhängigkeit der Masse $m(t) = at^2$ von der Flugzeit t hergeleitet. Daraus ergibt sich für die Auflösung einer TOF-MS

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2 \cdot \Delta t}. \tag{2.5}$$

Damit lässt sich die Auflösung von SPLAT bereits nach oben abschätzen. Da die Pulsdauer des Excimer-Lasers $\tau = 8\,\text{ns}$ ist und bei den angegebenen Hochspannungen Ionen der Masse $m = 20\,\text{amu}$ bzw. 100 amu etwa eine Flugzeit $t = 4\,\mu\text{s}$ bzw. $8\,\mu\text{s}$ haben, beträgt die maximale Auflösung $\frac{m}{\Delta m} = 250$ bei 20 amu und $\frac{m}{\Delta m} = 500$ bei 100 amu. Dies wäre für den angestrebten Einsatz ausreichend. Es kommen jedoch weitere Punkte hinzu, die die Auflösung reduzieren. Unter anderem sind dies die endliche Ausdehnung des Ionisationsbereichs und die Anfangsenergie der Ionen, die bei der Laser-Desorption/Ionisation auftreten. Diese beide Effekte lassen sich jedoch durch instrumentelle Verbesserungen beheben. Von *Murphy und Thomson* [1995] wurde einen zusätzliches gepulstes elektrisches Feld in der Driftstrecke eingeführt, das zur nach Beschleunigung zu langsamer Ionen dient. Dabei lässt sich jedoch nur die Auflösung eines beschränkten Massenbereichs verbessern. Später wurde auch von *Thomson et al.* [2000] sowie von anderen Gruppen (*Gard et al.* [1997]) ein Reflektron verwendet.

Kapitel 3

Charakterisierung der instrumentellen Parameter

In diesem Kapitel werden ausgewählte technische Komponenten des Single Particle Laser Ablation Time-of-flight Mass Spectrometer (SPLAT) eingehend beschrieben. Die Beschreibung der durchgeführten Experimente gibt einen tieferen Einblick in die Funktionsweise des Instruments. Der erste Abschnitt verdeutlicht das Prinzip des differentiellen Pumpens. Anschließend wird die Transmission des Einlasssystems bis zur Partikeldetektion für Partikel mit 2,5 μm Durchmesser bestimmt. Danach folgt die Dokumentation der Trefferwahrscheinlichkeit des Excimer-Lasers. Im Abschnitt 3.4 wird der Strahlengang des UV-Lichts vom Excimer-Laser bis zum Ionisationsraum näher erklärt und die Absorption der beteiligten optischen Elemente bestimmt. Zuletzt werden Massenspektren ionisierter Edelgase zur Kalibration und zur Verdeutlichung der Funktionsweise des Flugzeitmassenspektrometers herangezogen.

3.1 Differentielles Pumpsystem

Für den Betrieb des Flugzeitmassenspektrometers muss ein Druck von weniger als 10^{-5} mbar an den Detektoren erzeugt werden, um Rauschen und Hochspannungsüberschläge zu vermeiden. Dafür wurde das im Abschnitt 2.2 beschriebene differentielle Pumpsystem konzipiert. Wie sich jedoch während der ersten Messungen mit SPLAT gezeigt hat, reicht diese Mindestanforderung nicht aus. In den Abschnitten 4.1 und 5.3 wird deutlich, dass der Druck im Bereich der Ionisation der Partikel entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Massenspektren hat. Um den Druck zu reduzieren, wurde zunächst eine zusätzliche Turbomolekularpumpe der Firma Pfeiffer (Typ TMU 521 UP) an den Rezipienten angeschlossen. Dadurch reduzierte sich der Druck im Ionisationsbereich von $p_I = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar auf $p_I = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Zusätzlich wurde der Abstand x

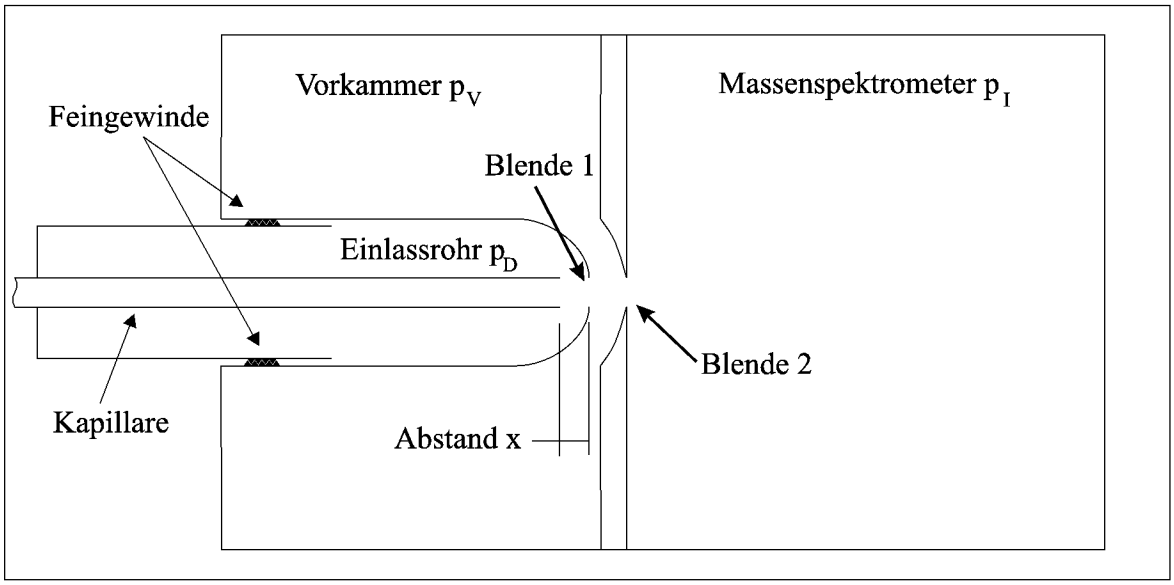

Abbildung 3.1: Veränderung der Position der Kapillare im Einlasssystem.

zwischen der Kapillare und der ersten Blende (s. Abbildung 3.1) vergrößert, damit mehr Gasmoleküle abgesaugt werden können. Dabei nimmt man jedoch höhere Verluste an Partikeln in Kauf (vergl. Abschnitt 3.2).

Das Einlasssystem ist so konstruiert, dass sich der Abstand der Kapillare zur ersten Blende von außen durch Drehen des Einlassrohres verändern lässt. In Abbildung 3.1 ist die Funktionsweise skizziert. Die Steigung des Feingewindes beträgt 0,75 mm pro Umdrehung. Vor dem Feingewinde befinden sich zwei O-Ringe (s. Technische Zeichnungen im Anhang B), so dass man, ohne den Rezipienten zu belüften, die Position der Kapillare verändern kann. Dabei darf die Kapillare nicht zu weit hinein gedreht werden, da sonst die Blende beschädigt wird. Da der Druck durch kleinste Lecks an den bewegten O-Ringen kurzzeitig ansteigen kann, muss die Hochspannung am Massenspektrometer während dieser Justage ausgeschaltet werden.

Abbildung 3.2 zeigt die Veränderung des Drucks in den einzelnen Pumpstufen in Abhängigkeit des Abstands x der Kapillare von der ersten Blende. Während der Druck im Einlassrohr p_D geringfügig steigt, da mehr Gasmoleküle, die aus der Kapillare kommen, abgesaugt werden, bevor sie durch die Blende gelangen können. Der Druck in der Vorkammer p_V und im Ionisationsbereich p_I sinkt dagegen um fast eine Größenordnung. Bei niedrigerem Druck im Ionisationsbereich lässt sich eine wesentlich bessere Qualität der Partikelspektren erzielen (s. Abschnitt 4.3).

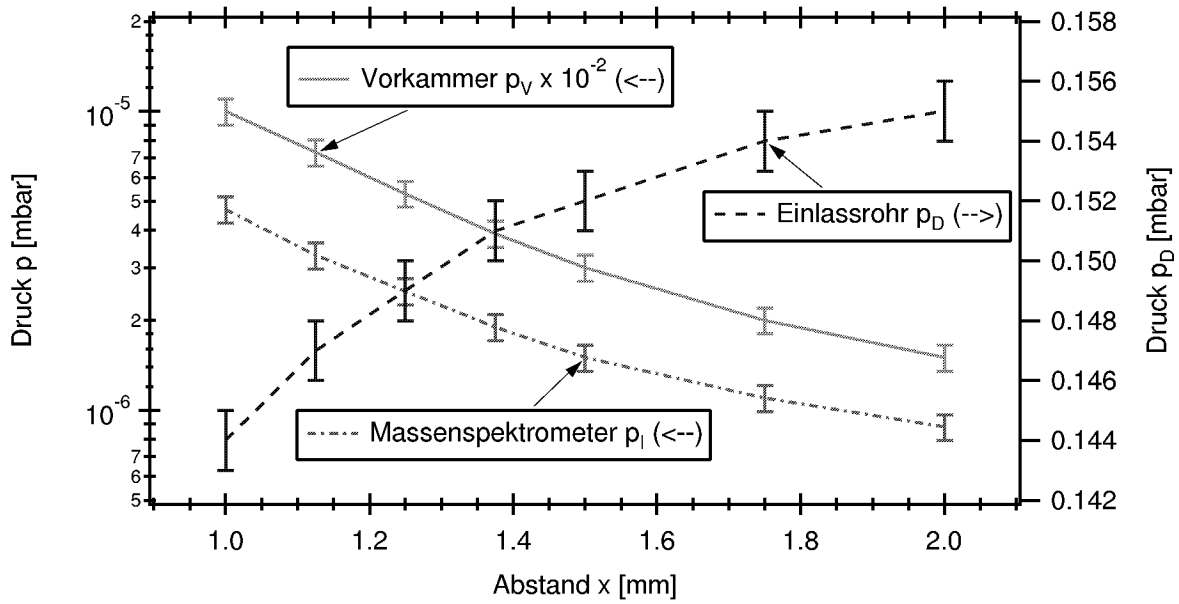

Abbildung 3.2: Drücke im differentiellen Pumpsystem in Abhängigkeit des Abstands x der Kapillare zur ersten Blende (vgl. Abbildung 3.1). Für den Druck in der Vorkammer p_V und im Ionisationsbereich p_I gilt die linke Skala, wobei die Werte p_V mit 10^{-2} multipliziert wurden. Der Druck im Einlassrohr p_D wurde nach der rechte Skala aufgetragen. Die angegebenen Fehler beziehen sich ausschließlich auf das Digitalisierungsrauschen der angezeigten Werte.

3.2 Transmission des Einlasssystems

Die Transmission des Einlasssystems wird als das Verhältnis der an den beiden Photomultiplier Tubes detektierten Partikeln zu den Partikeln definiert, die in die Kapillare eingesaugt wurden. Im folgenden Abschnitt wird deren Bestimmung am Beispiel von Latexpartikeln mit Durchmesser $d = 2{,}5\,\mu m$ ausführlich dargestellt. Wie in Abbildung 3.3 skizziert, werden die Latexpartikel mit Hilfe eines Dispensers (s. Anhang A.1) zerstäubt. Um die Konzentration des Testaerosols zu regeln, kann ein Teil der Probenluft direkt in einen Abzug geleitet werden, der Hauptstrom gelangt durch zwei Trocknungsstufen in eine Mischeinheit. Zur Bestimmung der Konzentration und Anzahlverteiltung wird von dort ein Teil des Testaerosols durch einen PCS-2000 Partikelzähler der Firma Palas [*Palas GmbH*, 1997] gepumpt (s. Anhang A.2). Gleichzeitig saugt das SPLAT durch die Kapillare partikelhaltige Luft an. Überschüssige Luft entweicht durch einen Partikelfilter in den Abzug. Mit diesem Aufbau kann die Konzentration und Verteilung der Partikel in der Mischeinheit geregelt werden und so bis zu einigen Stunden konstant gehalten werden.

Die Transmission des Einlasssystems bis zur Partikeldetektion wurde bereits von *Bläsner* [2001] für vier verschiedene Partikeldurchmesser bestimmt und das Verfahren

ausführlich diskutiert. Damals war jedoch das Flugzeitmassenspektrometer noch nicht im Einsatz, so dass bei höherem Druck gearbeitet wurde. In der vorliegenden Arbeit fließt zusätzlich die Trefferwahrscheinlichkeit des Excimer-Lasers und die Totzeit der Datenerfassung nach jedem Spektrum in die Effizienz des Gesamtsystems mit ein (s. Abschnitt 3.3).

In Abbildung 3.4 ist die Anzahlverteilung dN_P des Testaerosols gemessen mit dem PCS-2000 gegen den Partikeldurchmesser aufgetragen. Die Latexpartikel ($d = 2{,}5\,\mu m$) werden fast ausschließlich in den beiden Kanälen 2,054 - 2,371 μm bzw. 2,371 - 2,738 μm gezählt. Die Summe beider Kanäle ergibt die Partikelanzahlkonzentration

$$dN_P|_{d=2{,}5\,\mu m} = (50,8 \pm 1,3)\,cm^{-3}.$$

Da die gezählten Ereignisse Poisson verteilt sind, wird als Fehler die einfache Standardabweichung $\Delta N = \sqrt{N}$ der absolut gezählten Partikel $N = 1416 \pm 38$ angenommen. In der Anzahlverteilung (Abbildung 3.4) sind zusätzlich um 0,3 μm eine hohe Anzahl Residualpartikel[1] vorhanden, die jedoch keinen Einfluss auf die Messung hatten, da sie bei den gewählten Einstellungen nicht vom SPLAT detektiert wurden.

[1] Als Residualpartikel werden Partikel bezeichnet, die bei der Zerstäubung im Dispenser gebildet werden und keine Latexpartikel enthalten. Sie rühren von dem Stabilisator her, der der Latexpartikellösung zugefügt wird, um zu vermeiden, dass diese verklumpt.

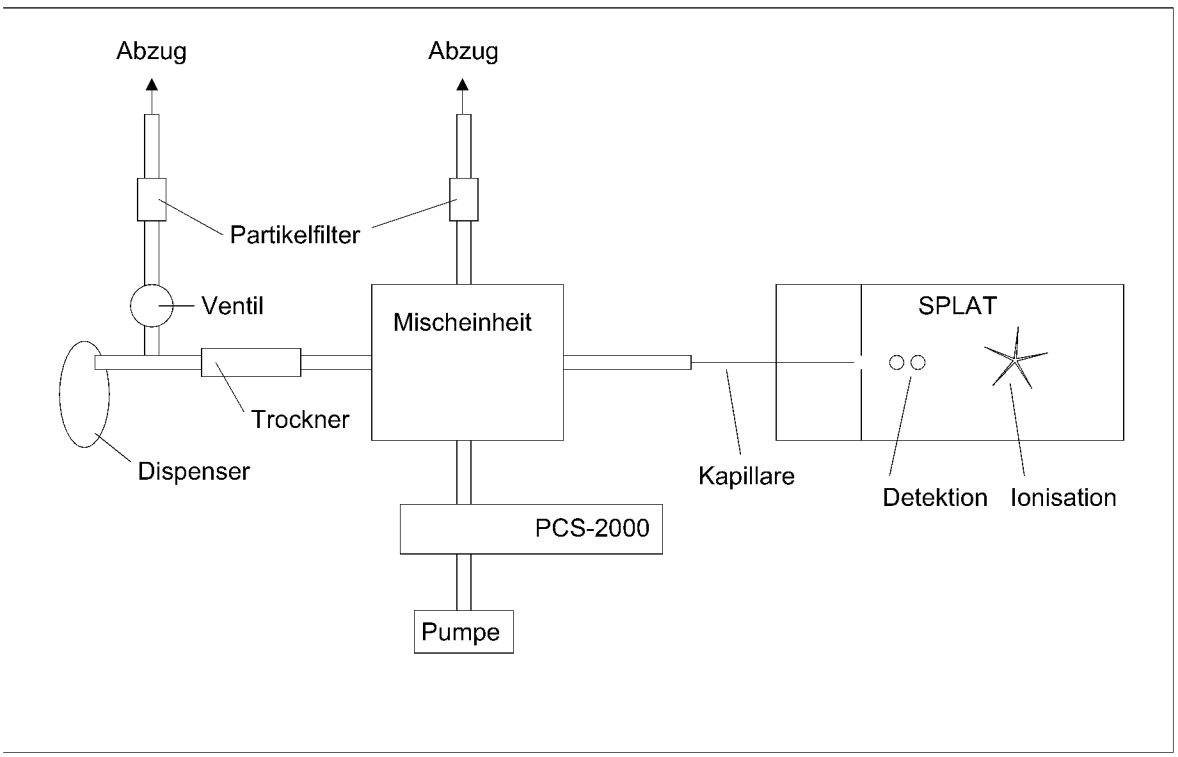

Abbildung 3.3: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Transmission von SPLAT.

Betrachtet man nun die Anzahlkonzentration dN_D, die mit SPLAT gemessen wurden, so ergibt sich aus dem Volumenstrom $\dot{V} = 85 \frac{cm^3}{min}$ durch die Kapillare und einer Messzeit von $T = 25\,min$ die in Abbildung 3.5 dargestellte Verteilung. Der Volumenstrom durch die Kapillare wurde in *Bläsner* [2001] bestimmt. Die gemessene Partikelanzahlkonzentration dN_D beträgt

$$dN_D|_{d=2,5\,\mu m} = (95 \pm 7) \cdot 10^{-3}\,cm^{-3}.$$

Der Fehler wird wiederum auf die Zählstatistik zurückgeführt ($N = 202 \pm 14$).

Aus dem Verhältnis der beiden bestimmten Partikelanzahlkonzentrationen erhält man die Transmission des Einlasssystems bis zur Detektionsoptik

$$\left.\frac{dN_D}{dN_P}\right|_{d=2,5\,\mu m} = (0,19 \pm 0,02)\,\%.$$

Lediglich jedes 500ste angesaugte Partikel wird von SPLAT detektiert. Im Vergleich mit der Reduktion der Gasphase von Umgebungsdruck auf $10^{-6}\,mbar$ im Massenspektrometer gelingt durch das differentielle Pumpsystem jedoch eine Anreicherung der Partikel um $2 \cdot 10^6$. Ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen in *Bläsner* [2001], bei denen bis zu 15% der Partikel detektiert werden konnten, ist nicht möglich, da bei den damaligen Messungen das Flugzeitmassenspektrometer nicht betrieben wurde und mit einem Druck im Detektionsraum von ca. $10^{-4}\,mbar$ gearbeitet werden konnte. Außerdem wurde zwi-

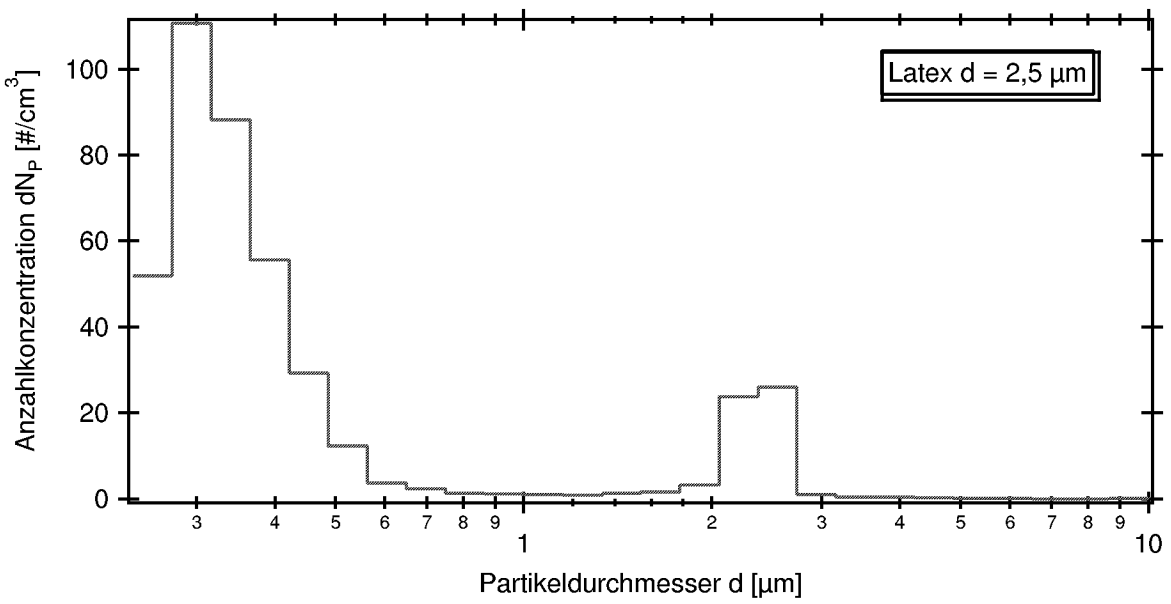

Abbildung 3.4: Partikelkonzentration dN_P des Latexaerosols mit Durchmesser $d = 2,5\,\mu m$ gemessen mit PCS-2000.

schenzeitlich auch der Abstand zwischen der Kapillare und der ersten Blende verändert (s. Abschnitt 3.1). Die beiden erzielten Ergebnisse scheinen soweit konsistent. Dass bei den vorliegenden Messungen mit wesentlich geringeren Aerosolkonzentrationen gearbeitet wurde, liegt an der Datenerfassung des Massenspektrometers, die die Detektionsrate bisher auf ca. 2 Partikel pro Sekunde beschränkt.

Ein Vergleich mit der Transmission anderer Aerosolmassenspektrometer ist in Tabelle 3.1 aufgelistet. Die anderen vier Instrumente wurden bei dem „1999 Atlanta Supersites Project" untereinander verglichen. Die Ergebnisse werden demnächst in einen Sonderband im *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* veröffentlicht (*Middlebrook et al.* [2002]). Im einzelnen handelt es sich um das PALMS (Particle Analysis by Laser Mass Spectrometrer) vom NOAA in Boulder, Colorado, USA, das ATOFMS (Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer) der University of California-Riverside, USA, das RSMS-II (Rapid Single-Particle Mass Spectrometer II) der University of Delaware, Newark, USA und das AMS (Aerosol Mass Spectrometer) der Firma Aerodyne Research Inc., Billerica, Massachusetts, USA. Das Einlasssystem der ersten drei Instrumente ist wie bei SPLAT differentiell bepumpt. Als einziges Instrument sticht das AMS mit einer Transmission von 100 % für runde Partikel mit Durchmesser zwischen 60 und 600 nm hervor. Das liegt an der verwendeten aerodynamischen Linse (*Liu et al.* [1995a] und *Liu et al.* [1995b]), die die Partikel mit Hilfe mehrerer Blenden auf eine enge Flugbahn fokussiert. Bei den differentiell bepumpten Einlasssystemen der übrigen Instrumente gehen bei jeder Pump-

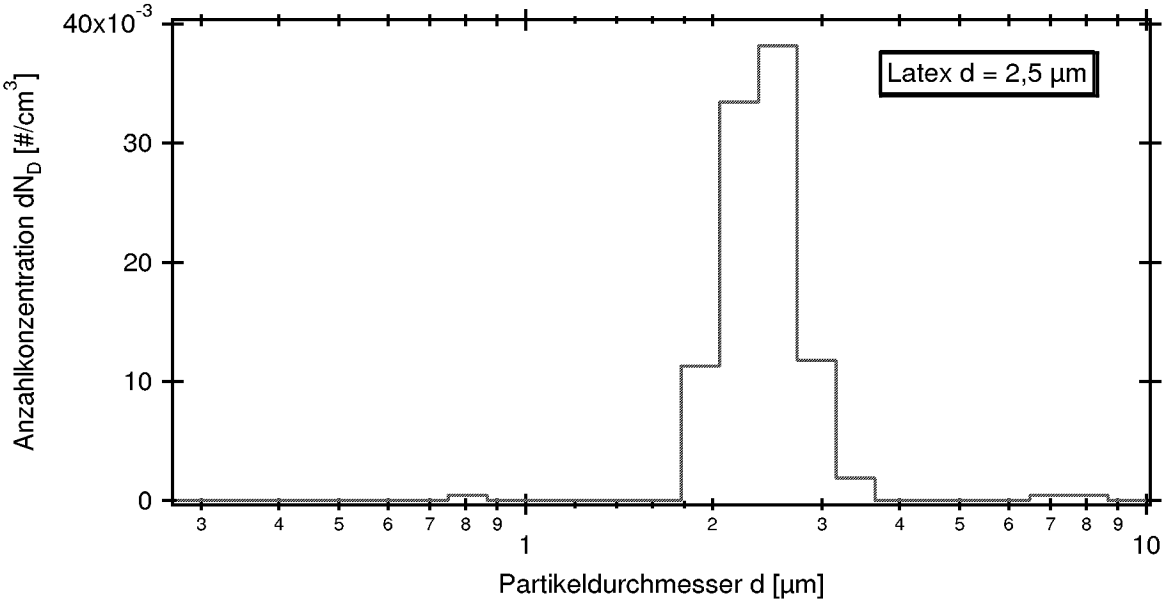

Abbildung 3.5: Partikelkonzentration dN_D des Latexaerosols mit Durchmesser $d = 2{,}5\,\mu m$ detektiert mit SPLAT.

stufe zahlreiche Partikel mit den Gasmolekülen verloren, was die Transmission senkt. Der Partikelverlust hängt stark vom Design des Einlasssystems und vom Partikeldurchmesser ab. Dies wird durch die theoretischen Arbeiten von *Kievit* [1995] erklärt. Darin wird gezeigt, dass sich solch ein System für eine Partikelgröße bis auf 100 % Transmission optimieren lässt, diese aber zu kleineren und größeren Partikeln schnell abnimmt. Das könnte auch erklären, warum bei dem derzeitigen Aufbau von SPLAT fast keine Partikel mit 1μm Durchmesser nachgewiesen werden konnten. Diese Partikel werden durch die Veränderung bei dem Abstand zwischen Kapillare und erster Blende (s. Abschnitt 3.2) wohl soweit fokussiert, dass sie knapp an der Detektionsoptik vorbei fliegen und nicht mehr detektiert werden. Die Möglichkeit der kontinuierlichen Veränderung der Position der Laserstrahlen relativ zum Partikelstrahl ist geplant.

Instrument	Transmission	Partikeldurchmesser [μm]	Quelle
PALMS	2 %	0.8	*Middlebrook et al.* [2000]
	$2 \cdot 10^{-5}$	0.22	
ATOFMS	0.1 % - 20 %	1.8	*Allen et al.* [2000] *
	$5 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-4}$	0.4	
RSMS-II	$6 \cdot 10^{-6}$	0.1	*Mallina et al.* [2000]
	$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.02 - 0.055	
AMS	100%	0.06 - 0.6	*Jayne et al.* [2000] #
SPLAT	$(0,19 \pm 0,02)$ %	2.5	*diese Arbeit*

Tabelle 3.1: Vergleich der Transmission des Einlasssystems unterschiedlicher Aerosolmassenspektrometer. (* Berechnet mit der angegebenen Trefferwahrscheinlichkeit von 10 %, vgl. Abschnitt 3.3; # dieser Wert gilt für sphärische Partikel)

3.3 Trefferwahrscheinlichkeit

Die Trefferwahrscheinlichkeit gibt den Anteil der detektierten Partikel wieder, bei dem die Massenspektren eindeutig Ionensignale zeigen, die von einem Partikel stammen (vgl. Kapitel 4). Dies ist nur dann erfüllt, wenn

- die Detektionsoptik das Partikel richtig erkennt,
- die Steuerelektronik die Flugzeit des Partikels akzeptiert,
- der Excimer-Laser getriggert wird,
- der Laserpuls das Partikel trifft,
- die Energiedichte des UV-Strahls ausreichend ist, um Ionen zu produzieren,
- die beiden Massenspektren aufgezeichnet werden.

Zur Bestimmung der Trefferwahrscheinlichkeit lassen sich die Daten aus Abschnitt 3.2 weiter analysieren. Dies geschieht in zwei Schritten: Zunächst werden alle Partikel ermittelt, zu denen überhaupt Massenspektren aufgezeichnet wurden. Hier fließen insbesondere die Auswahlkriterien der in Abschnitt 2.4 beschriebenen Triggerelektronik und die Dauer des Speichervorgangs der Massenspektren mit ein. Im zweiten Schritt werden dann aus den gespeicherten Massenspektren die Partikeltreffer bestimmt. Um ein Signal von einem Partikel im Massenspektrum zu erkennen, muss das Partikel einerseits vom UV-Puls des Excimer-Lasers getroffen werden, andererseits muss die Energiedichte des UV-Strahls ausreichend sein, um genügend Ionen zu produzieren.

Als erstes wird also die Anzahlkonzentration dN_D der detektierten Partikel aus Abbildung 3.5 verglichen mit der Konzentration dN_S, die sich ergibt, wenn nur die Partikel berücksichtigt werden, zu denen die Massenspektren der beiden Polaritäten aufgezeichnet wurden. Abbildung 3.6 zeigt beide Kurven. Partikel, die länger als 140 μs für die Strecke zwischen den beiden Detektionslasern brauchen, d.h. größer als 6 μm sind, werden durch die in Abschnitt 2.4 beschriebene Steuerelektronik verworfen und es wird kein Triggersignal an den Excimer-Laser gegeben. Diese Einstellung wurde gewählt, da ausschließlich mit Latexpartikel von 2,5 μm Durchmesser gearbeitet wurde. Bei kleineren Partikeln erfolgt immer ein Trigger-Puls an den Excimer-Laser. Es kann jedoch vorkommen, dass zwei Partikel so kurz hintereinander die Detektionsoptik durchfliegen,

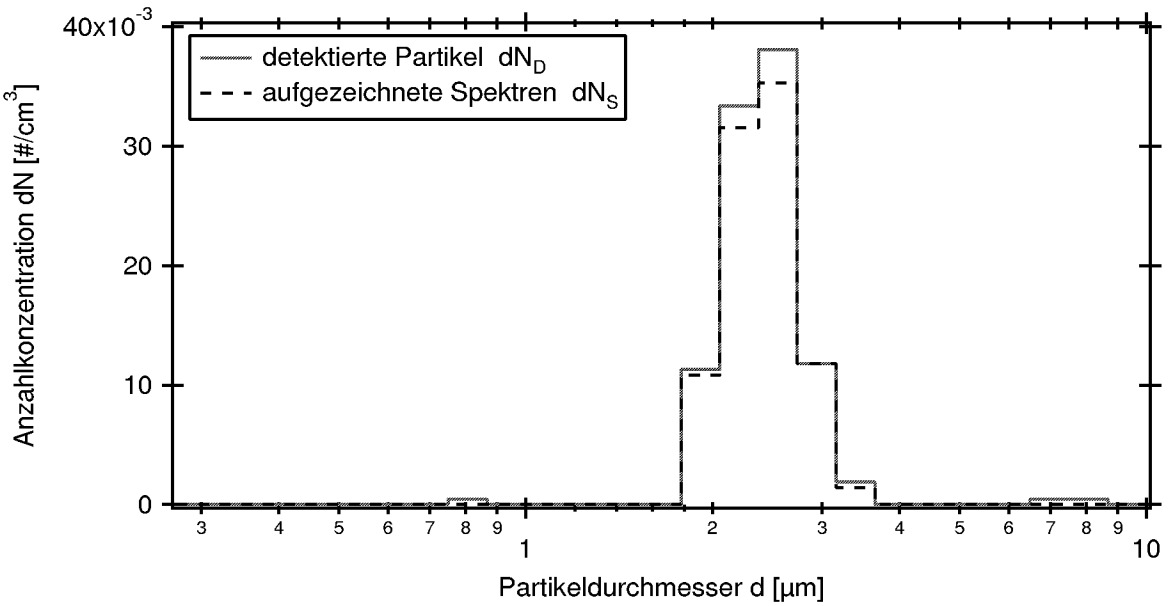

Abbildung 3.6: Partikelkonzentration dN_D der detektierten Partikel (wie in Abb. 3.5); Partikelkonzentration dN_S bezogen auf Partikel, zu denen Spektren aufgezeichnet wurden.

dass die Datenerfassung noch die beiden Massenspektren des ersten Partikels abspeichert, während der Excimer-Laser bereits den UV-Puls auf das nächste Partikel abgibt. In diesem Fall verpasst die Datenerfassung das Startsignal für das zweite Partikel und dessen Massenspektren werden nicht aufgezeichnet. Die Zeit, bis das Massenspektrometer für das nächste Partikel bereit ist, wird als Totzeit bezeichnet. Eine Überlagerung zweier Partikelspektren ist jedoch systembedingt ausgeschlossen, da selbst Ionen der Masse 500 amu nur 20 μs von der Ionenquelle bis zum Detektor benötigen, während ein Partikel mindestens 50 μs für die Strecke zwischen den beiden Detektionslaser benötigen (s. *Bläsner* [2001]). Zu weiteren Überlegungen sei auf die Abschnitte 2.3 und 2.6 verwiesen.

Aus Abbildung 3.6 kann man den Anteil der detektierten zu den Partikeln ermitteln, deren Massenspektren aufgezeichnet wurden:

$$\left.\frac{\mathrm{dN}_S}{\mathrm{dN}_D}\right|_{d=2{,}5\,\mu m} = (94,6 \pm 6,8)\,\%.$$

Dieser Wert hängt, wie oben beschrieben, von der Detektionsrate, also der Anzahlkonzentration des untersuchten Aerosols ab. In diesem Fall wurden 202 Partikel in 25 Minuten detektiert, d.h. durchschnittlich alle 7,4 Sekunden ein Partikel. Mit ca. 95 % der aufgezeichneten Spektren ergibt sich eine Totzeit von 430 ms. Auf Grund der großen Fehlerspanne sollte man besser nur einen oberen Wert von 960 ms angeben. Für verlässlichere Angaben müssen längere Messungen mit besserer Zählstatistik durchgeführt werden. Auch mit einer schnelleren Datenerfassung ist die Totzeit nach unten durch die Flugdauer der Partikel zwischen den beiden Detektionslasern beschränkt. Bei den untersuchten Latexpartikeln mit $\mathrm{d} = 2{,}5\,\mu$m beträgt diese ca. $(97 \pm 4)\mu$s. In *Middlebrook et al.* [2000] wird für PALMS eine Totzeit von 250 ms angegeben.

In Abbildung 3.7 ist neben der Anzahlverteilung dN_S, wie oben definiert, die Partikelverteilung dN_T dargestellt, wobei nur noch Partikel einfließen, deren Spektren eindeutig Massenlinien zeigen, die aus der Ablation und Ionisation des Partikels stammen. Bei der durchgeführten Messung wurden 16 Partikel als Treffer identifiziert. Die Anzahlkonzentration dN_T bei $\mathrm{d} = 2{,}5\,\mu$m ist somit

$$\mathrm{dN}_T|_{d=2{,}5\,\mu m} = (7,5 \pm 1,9) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-3}.$$

Die Trefferwahrscheinlichkeit für Latexpartikel des Durchmessers $\mathrm{d} = 2{,}5\,\mu$m beträgt danach

$$\left.\frac{\mathrm{dN}_T}{\mathrm{dN}_S}\right|_{d=2{,}5\,\mu m} = (8,4 \pm 2,2)\,\%.$$

Dies gibt den bestmöglichen Wert für die Trefferwahrscheinlichkeit, so wie sie zu Beginn des Abschnitts als Verhältnis zwischen detektierten und getroffenen Partikel definiert wurde und bei *Middlebrook et al.* [2002] benutzt wird. Aus den Überlegung zur Totzeit des Massenspektrometers ist dieser Quotient $\frac{\mathrm{dN}_T}{\mathrm{dN}_D}$ abhängig von der Anzahlkonzentration des untersuchten Aerosols. Für kleine Zählraten, d.h. große Zeiten zwischen zwei detektierten Partikeln, sind beide Werte gleich. Für die betrachtete Messung ist $\frac{\mathrm{dN}_T}{\mathrm{dN}_D}|_{d=2{,}5\,\mu m} = (7,9 \pm 2,1)\,\%$.

Ein Vergleich mit den in Abschnitt 3.2 genannten Geräten, kann nur mit den beiden Instrumenten gezogen werden, die wie SPLAT über zwei unabhängige Methoden zum Partikelnachweis verfügen, also die Partikel zunächst optisch detektieren und dann ein charakteristisches Signal in einem bzw. zwei Massenspektren beobachten. Die Werte in Tabelle 3.2 zeigen, dass das ATOFMS und SPLAT auf ähnliche Trefferwahrscheinlichkeiten kommen, während PALMS bei guter Justierung (s. *Middlebrook et al.* [2002]) alle detektierten Partikel analysieren kann. Der wesentliche instrumentelle Unterschied zu den Geräten liegt im Abstand der Detektionslaserstrahlen zu dem Ionisationspunkt. Während das ATOFMS ähnlich aufgebaut ist wie SPLAT, verwendet PALMS nur einen Detektionslaser, wobei der Abstand zwischen Detektion und Ionisationspunkt weniger als 1 mm beträgt. Dies bietet zwar den Vorteil einer hohen Trefferwahrscheinlichkeit, birgt jedoch Schwierigkeiten bei der Größenbestimmung der Partikel. Die verwendete

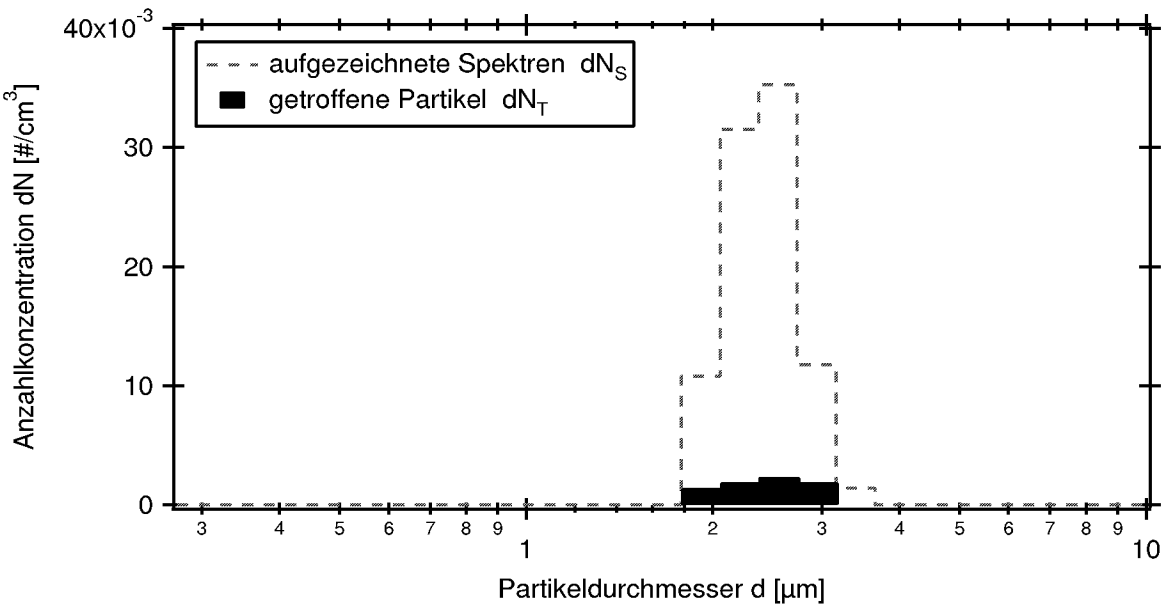

Abbildung 3.7: Partikelkonzentration dN_S (wie in Abb. 3.6); Partikelkonzentration dN_T der getroffenen und ionisierten Partikel (s. Text).

Instrument	Trefferwahrscheinlichkeit	Durchmesser [μm]	Quelle
PALMS	14 - 100 %	0,35 - 2,5	*Middlebrook et al.* [2002]
ATOFMS	8,6 %	0,2 - 7	*Gard et al.* [1997]
	10 %	0,32 - 1,8	*Allen et al.* [2000]
	5 - 30 %	0,2 - 2,5	*Middlebrook et al.* [2002]
SPLAT	$(8,4 \pm 2,2)$ %	2,5	*diese Arbeit*

Tabelle 3.2: Vergleich der Trefferwahrscheinlichkeit unterschiedlicher Aerosolmassenspektrometer.

Streulichtintensität ist nicht eindeutig (dazu s. a. *Bläsner* [2001]).

Das Produkt der in Abschnitt 3.2 bestimmten Transmission des Einlasssystems und der hier angegebenen Trefferwahrscheinlichkeit liefert die Transmission des Gesamtsystems. Für die hier untersuchten Latexpartikel des Durchmessers d = 2,5 μm erhält man für SPLAT eine Gesamttransmission von

$$\left.\frac{\mathrm{dN}_T}{\mathrm{dN}_P}\right|_{d=2,5\,\mu m} = (16 \pm 5) \cdot 10^{-5}.$$

Tabelle 3.3 gibt einen Überblick der Transmission für die in Abschnitt 3.2 genannten Systeme. Dabei sind die Werte für RSMS-II und AMS die gleichen wie in Tabelle 3.1, da bei diesen beiden Geräten Detektion und Analyse der Partikel in einem Schritt erfolgt. In die Tabelle wurde zusätzlich das LAMPAS (Laser Mass Spectrometry of Ambient Aerosols in Real Time) der Arbeitsgruppe von B. Spengler und K.-P. Hinz an der Universität Gießen aufgenommen. Zu diesem Gerät liegen keine getrennten Angaben der Transmission des

Instrument	Gesamttransmission	Durchmesser [μm]	Quelle
PALMS	0,28 - 2 %	0,35 - 2,5	*Middlebrook et al.* [2002] *
ATOFMS	10^{-4} - 0,02	1,8	*Allen et al.* [2000]
	$5 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-5}$	0,4	
RSMS-II	$6 \cdot 10^{-6}$	0.1	*Mallina et al.* [2000] #
	$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.02 - 0.055	
AMS	100%	0.06 - 0.6	*Jayne et al.* [2000] #
LAMPAS	10^{-3}	0,8	*Hinz et al.* [1996]
	$2 \cdot 10^{-5}$	0,2	
SPLAT	$(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	2,5	*diese Arbeit*

Tabelle 3.3: Vergleich der Transmission des Gesamtsystems unterschiedlicher Aerosolmassenspektrometer. (* Berechnet aus Tabelle 3.1 und 3.2; # aus Tabelle 3.1 übernommen (s. Text).) Lediglich das ATOFMS, das LAMPAS und das SPLAT sind in der Lage gleichzeitig Massenspektren von positiven und negativen Ionen aufzuzeichnen.

Einlasssystems und der Trefferwahrscheinlichkeit vor. Die große Streuung liegt besonders an den unterschiedlichen Einlasstechniken. Dies wurde bereits ausführlich in Abschnitt 3.2 diskutiert. Die drei Geräte ATOFMS, LAMPAS und SPLAT, die man vom Aufbau recht gut vergleichen kann, zeigen in diesem Bereich eine ähnliche Charakteristik.

3.4 Strahlengang des Ionisationslaserstrahls

Zur Ionisation der Partikel kommt bei SPLAT ein mit Argon-Fluorid betriebener gepulster Excimer-Laser des Typs Optex von Lambda Physik zum Einsatz. Eine genaue Darstellung der Kenndaten und der Auswahlkriterien findet sich bei *Bläsner* [2001]. In Tabelle 3.4 sind die für den Ionisationsprozess entscheidenden Größen zusammengefasst. Zur Größenbestimmung des Fokus wurde ein Objektträger im Rezipienten in den Ionisationspunkt gebracht und der Laserstrahl darauf fokussiert. Nach kurzer Zeit schmilzt die Oberfläche an der entsprechenden Stelle. Der Objektträger kann anschließend im Mikroskop untersucht werden. Die Abmessungen des beobachteten Flecks betragen $(150 \pm 50)\,\mu$m mal $(350 \pm 50)\,\mu$m, was einer Fläche von $(4,5 \pm 1,7) \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^2$ entspricht.

Die abgegebene Laserenergie ist abhängig von der Thyratronspannung im Excimer-Laser und von der Güte der Gasfüllung. Nach einigen Zehntausend Schüssen oder spätestens einem Tag muss der Laser neu gefüllt werden, wenn man die maximale Laserenergie nutzen möchte. Der Laser verfügt über einen internen Energiemonitor, über den man die Energie kontrollieren und erfassen kann. Dieser muss regelmäßig mittels eines externen Energiemonitors kalibriert werden. Dazu steht der Field Master GS der Firma Coherent mit dem Messkopf LMP-10i zur Verfügung. Damit kann auch der Energieverlust entlang des UV-Strahls vermessen werden. In Abbildung 3.8 ist der Strahlengang im SPLAT dargestellt. Außerdem sind dort die Messpunkte der durchgeführten Energiemessungen markiert, deren Ergebnisse in Tabelle 3.5 aufgelistet sind (s. Seite 40). Der Messkopf

Wellenlänge	193 nm
Photonenenergie	6,4 eV
max. Pulsenergie	12 mJ
Pulsbreite	8 ns
Strahlquerschnitt	$0{,}32\,\mathrm{cm}^2$
Intensität	$4,7 \cdot 10^6\,\mathrm{W/cm}^2$
Fokus	$4,5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^2$
Intensität im Fokus	$3,3 \cdot 10^9\,\mathrm{W/cm}^2$

Tabelle 3.4: Kenndaten des Excimer-Lasers.

ist jeweils an Stelle des optischen Elements in den Strahlengang gestellt worden. Bei Messpunkt 3 und 4 wurde er direkt vor bzw. hinter dem Fenster zum Rezipienten gehalten. Die Messung am Punkt 1', die bei entferntem Spiegel durchgeführt wurde, diente als Referenz, um die Absorption entlang des Strahls in der Luft mit der Absorption an den optischen Elementen zu vergleichen. Da der Strahl vom Excimer-Laser bis zum Fenster am Rezipienten 40 cm durch Luft zurücklegt, kann die Absorption von ca. 5 % gegenüber der Abschwächung an den optischen Elementen vernachlässigt werden. Diese ist auf die Spaltung von Sauerstoffmolekülen unter Bildung von zwei $O(^3P)$-Atomen zurückzuführen, die mit einem weiteren O_2 direkt zu Ozon reagieren. Mit dem Absorptionsquerschnitt $\sigma = 8 \cdot 10^{-23}\text{cm}^2/\text{Molekül}$ bei 193 nm (*DeMore et al.* [1997]) und der Sauerstoffkonzentration $n = 5 \cdot 10^{18}\text{Moleküle/cm}^3$ erhält man den Absorptionskoefficienten $b_a = \sigma \cdot n = (24\,\text{m})^{-1}$ für die Absorption von UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 193\,\text{nm}$ durch Sauerstoff (*Seinfeld und Pandis* [1998]). Der Kehrwert des Absorptionskoeffizienten ${b_a}^{-1} = 24\,\text{m}$ gibt die Strecke an, nach der die Intensität des eingestrahlten Lichts auf 1/e abfällt. Dies ergibt mit $I = I_0 \exp(-b_a \cdot x)$ ein Abschwächung von ca. 2 % auf 40 cm. Hinzukommt das UV-Licht zusätzlich von Ozon und anderen Spurengasen absorbiert wird und der Fehler der Energiemessung etwa 10 % beträgt.

Bevor SPLAT nach der Feldmesskampagne MINOS im Labor wieder aufgebaut wurde, ist das untere Fenster (MgF_2) zum Rezipienten ausgetauscht worden. Abbildung 3.9 zeigt deutlich, wie sich der Laserstrahl in das Fenster gebrannt hat. Dies führt zu einem abgeschwächten und inhomogenen Strahl. Nach weiteren Betriebsstunden von

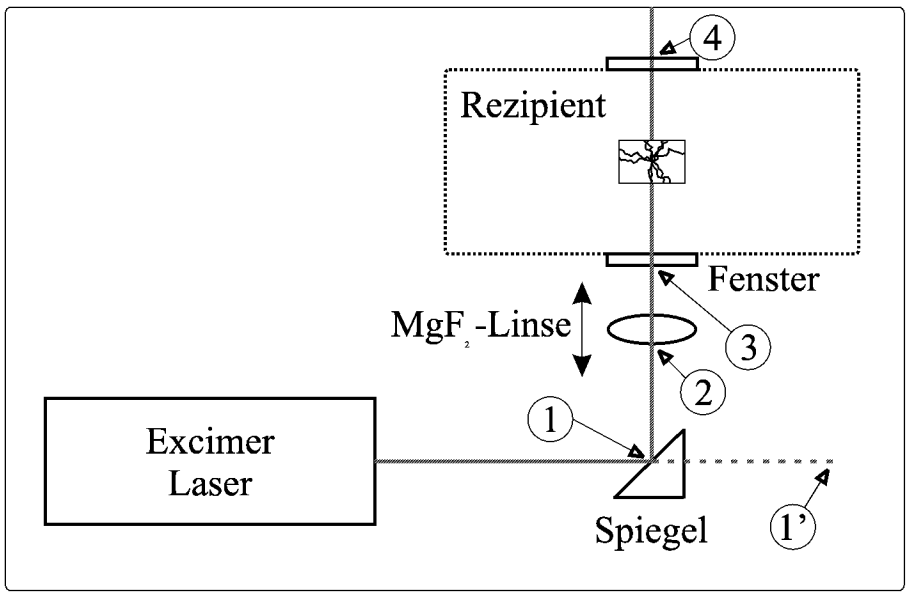

Abbildung 3.8: Messpunkte im Strahlengang zur Messung der Pulsenergie des Ionisationslaserstrahls (ergänzt nach *Bläsner* [2001]).

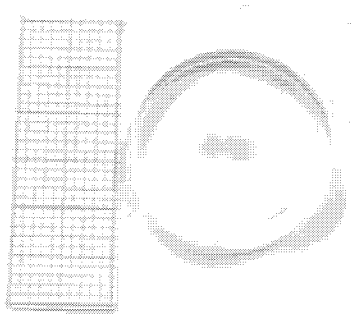

Abbildung 3.9: Ausgetauschtes Fenster zum Rezipienten mit eingebranntem Laserprofil.

SPLAT im Labor mit mehr als Hunderttausend Laserschüssen wurde die in Tabelle 3.5 aufgelistete Energiemessung durchgeführt. Deutlich ist der Energieverlust an den optischen Komponenten zu erkennen. Nachdem der Spiegel und das obere Fenster (MgF_2) gewechselt wurden, waren die Energiewerte etwa wieder so wie vor MINOS. Sowohl der Spiegel als auch das Fenster hatten, wie das untere Fenster in Abbildung 3.9, eine deutliche Trübung im sichtbaren Wellenlängenbereich gezeigt, die von der intensiven Beanspruchung durch das UV-Licht herrühren. Auf einen erneuten Austausch des unteren Fensters wurde verzichtet, da dies im momentanen Entwicklungsstand von SPLAT mit einem hohen technischen Aufwand verbunden ist. Im Zuge weiterer technologischer Verbesserungen ist ein vereinfachter Austausch geplant. Die Transmission des oberen Fensters wurde vor dem Einbau mit 85 % bestimmt. Daraus ergibt sich eine Laserenergie am Ionisationspunkt von 3,3 mJ bei 9,1 mJ eingestrahlter Energie. Das bedeutet, bei der durchgeführten Messung haben ca. 35 % der am internen Energiemonitor angezeigten Energie den Ionisationspunkt erreicht.

Der Fehler der angegebenen Werte liegt bei 10 % und rührt hauptsächlich von den beiden Energiemonitoren her. Bei den Messungen wurde jeweils über 10 Laserpulse ge-

Messpunkte		Pulsenergie [mJ]		
		nach MIONS	neuer Spiegel	neues Fenster oben
1	vor Spiegel	9,1		
1'	25 cm hinter 1	8,8		
2	vor Linse	2,6	5,8	
3	vor Rezipient	2,3	5,3	
4	hinter Rezipient	0,6	1,4	2,8

Tabelle 3.5: Pulsenergie des Excimer-Lasers gemessen an den in Abbildung 3.8 gezeigten Punkten.

mittelt. Genauere Angaben sind nicht hilfreich, da die Energie im normalen Betrieb von SPLAT von Puls zu Puls bis zu 20 % schwankt. Dies hängt an den stark schwankenden Puls zu Puls Abständen. Dabei konkurrieren zwei unterschiedliche Prozesse im Laser. Zum Einen beobachtet man eine Zunahme der Energie je länger die Zeit zwischen zwei Pulsen ist, da sich das Gas im Laser regeneriert. Zum Anderen entlädt sich die Hochspannung am Thyratron, wodurch die Laserenergie abnimmt. Der erste Prozess spielt bei Puls zu Puls Abständen von wenigen Sekunden eine Rolle, während der zweite bei Wartezeiten von Minuten bemerkbar wird. Die Zeit zwischen zwei detektierten Partikeln kann je nach Anzahlkonzentration des untersuchten Aerosols einige Minuten betragen. Den Effekt der Hochspannungsentladung kann man reduzieren, indem man in der Steuerelektronik einen Entlastungspuls nach etwa 30 Sekunden vorsieht. Eine entsprechende Technik kommt bei dem im Kapitel 3.2 erwähnten PALMS zum Einsatz. Wie in *McKeown et al.* [1991] beschrieben, musste bei der damaligen Lasertechnik alle 80 ms ein Entlastungspuls abgegeben werden.

Die Erfahrungen mit der Trübung der optischen Elemente im Strahlengang und die Überlegung zur Schwankung der Laserenergie legen nahe, eine kontinuierliche Energiemessung am Messpunkt 4 (s. Abbildung 3.8) vorzusehen.

Für die im Kapitel 4 durchgeführten Laborstudien war es notwendig, die Intensität des UV-Strahls am Ionisationspunkt gezielt zu variieren. Dies war zunächst mittels Veränderung der Linsenposition (s. Abbildung 3.8) bzw. der Thyratronspannung am Excimer-Laser geplant. Beide Prozesse führen jedoch zur Verschiebung der Strahlposition, was sowohl die Massenspektren als auch die Trefferwahrscheinlichkeit beeinflusst. Bei *Weiss* [1997] werden diese Probleme ebenfalls beschrieben. Als Lösung werden dort mehrere Quarzglasfenster in den Strahlengang gebracht, die als Absorber dienen. Dabei wurde jedoch ein Excimer-Laser mit einer Wellenlänge $\lambda = 308\,\text{nm}$ verwendet, so dass gewöhnliches Quarzglas als Absorber geeignet war. Bei SPLAT würde dieses zur vollständigen Absorption des 193 nm-Strahls führen. Kommerziell erhältliche Graufilter sind für die auftretenden Intensität ungeeignet, da die Beschichtung innerhalb kurzer Zeit verdampfen würde.

Die verwendeten Gläser sollen bei der Wellenlänge $\lambda = 193\,\text{nm}$ also stärker absorbieren als MgF_2 oder CaF_2, dürfen aber nicht wie die meisten Gläser im UV Totalabsorption aufweisen. Außerdem sollten sie nach Möglichkeit länger halten als die MgF_2-Fenster. Zur Auswahl stehen unter anderem die beiden synthetischen Quarze Herasil und Infrasil der Firma Heraeus sowie Saphir, ein synthetisches, monokristallines Aluminiumoxid. Die Transmission in Abhängigkeit der eingestrahlten Wellenlänge finden sich im Anhang D. Abbildung 3.10 zeigt die Absorption des UV-Strahls beim Durchgang durch Herasil und Saphir. Bei Herasil wurden bis zu fünf Fenster mit 2 mm Dicke verwendet. Es stand nur

ein Saphir-Fenster mit einer Dicke von 4 mm zur Verfügung. Beim Durchgang des UV-Strahls zeigt es eine charakteristische blau-violett Fluoreszenz. Infrasil-Fenster standen zum Zeitpunkt der Messungen nicht zur Verfügung. Ein Vergleich ist geplant. Die durchgeführte Messung zeigt, dass Herasil zur Abschwächung des Laserstrahls innerhalb einer Größenordnung geeignet ist. Infrasil sollte den Laserstrahl stärker abschwächen. Weitere Möglichkeiten zur Variation der Strahlintensität am Ionisationspunkt werden im Abschnitt 4.2 diskutiert.

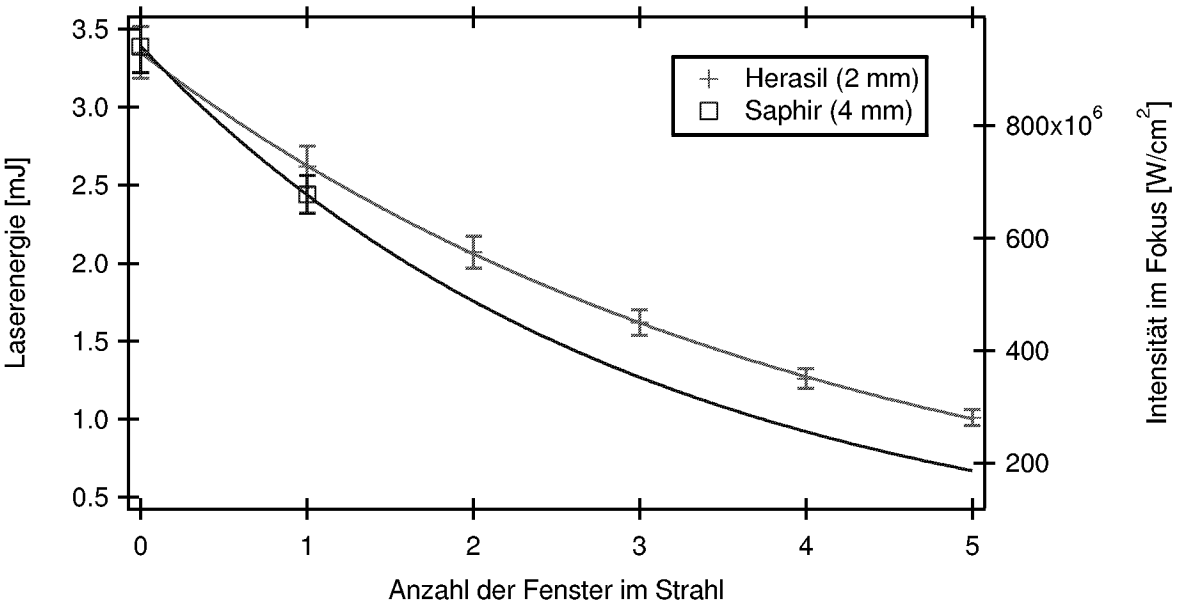

Abbildung 3.10: Absorption von UV-Licht ($\lambda = 193$ nm) durch Herasil (d = 2 mm) und Saphir (d = 4 mm). Für die Regression wurde ein exponentieller Abfall angenommen. Die Intensität wurde für den fokussierten Laserstrahl berechnet.

3.5 Multiphotonenionisation von Edelgasen

Das Flugzeitmassenspektrometer wurde mit Hilfe ionisierter Edelgase getestet. Dabei war man nicht auf die Partikeldetektion und das Timing der Triggerelektronik angewiesen, was eine unabhängige Untersuchung ermöglichte. Mit diesen Messungen konnte die Massenskala kalibriert werden. Zunächst wird der Ionisationsprozess am Beispiel von Xenon kurz erklärt. Eine ausführliche Diskussion von Multiphotonenprozessen in Atomen findet sich in *Delone und Krainov* [1994]. Anschließend werden die erzielten Ergebnisse gezeigt und zuletzt wird das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers bestimmt.

Bestrahlt man freie Atome mit Laserlicht hoher Intensität, kommt es zur Absorption von Photonen. Ist die Intensität groß genug, so kann ein Atom mehrere Photonen absorbieren, bevor es die Energie durch Strahlung oder Stoß wieder abgibt. Übersteigt

die absorbierte Energie die Ionisationsenergie des Atoms, entsteht unter Abgabe eines Elektrons ein einfach geladenes Ion. Abbildung 3.11 zeigt den Prozess für Xenon im Grundzustand $Xe(^1S_0)$, das durch Absorption von zwei bzw. drei Photonen ionisiert wird. Die Ionisationsenergie von $Xe(^1S_0)$ beträgt 12,13 eV, die Energie der absorbierten Photonen 6,4 eV ($\lambda = 193\,\text{nm}$). Anschließend kann das Xe^+-Ion durch Absorption von vier Photonen weiter ionisiert werden. In *Johann et al.* [1986] wurden diese Prozesse ausführlich untersucht. Diese stufenweise Ionisation kann theoretisch bis zur Abspaltung aller Elektronen fortgesetzt werden und wurde bei *Delone und Krainov* [1994] und den dort angegebenen Referenzen bis Xe^{11+} beobachtet. Neben dem Prozess der stufenweisen Ionisation kommt es bei noch höheren Intensitäten zur gleichzeitigen Abspaltung von mehreren Elektronen. In dem betrachteten Beispiel würden von $Xe(^1S_0)$ aus 6 Photonen absorbiert, bevor gleichzeitig zwei Elektronen emitiert werden und ein Xe^{2+}-Ion

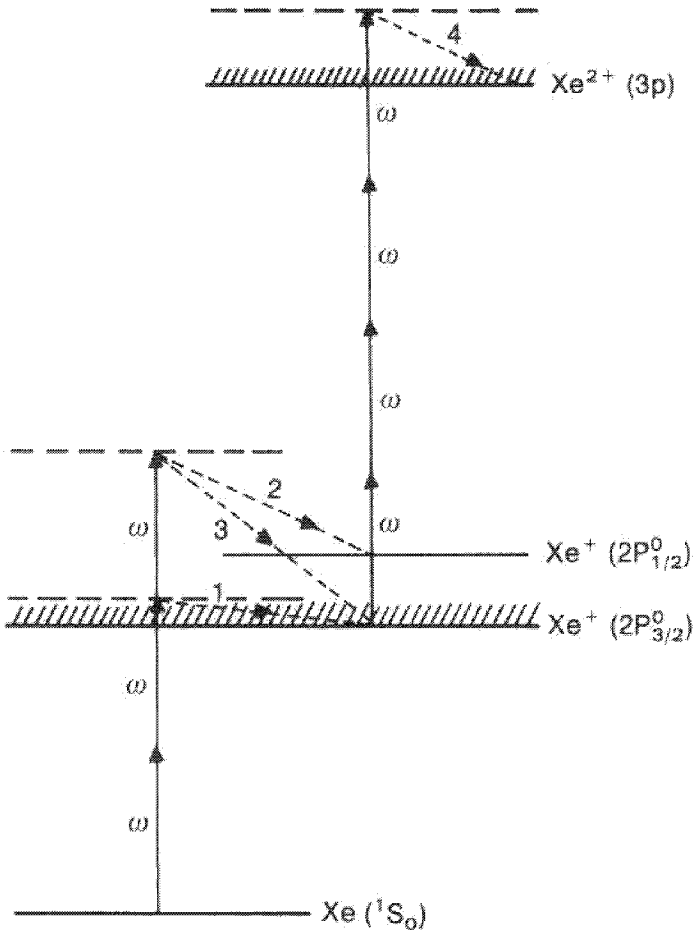

Abbildung 3.11: Schema der Multiphotonenionisation von Xenon (*Delone und Krainov* [1994]).

entsteht. Bei diesem Prozess gibt es keinen stabilen Xe^+ Zwischenschritt.

Zur Durchführung der im folgenden beschriebenen Messungen wurde SPLAT leicht modifiziert. Die Kapillare blieb während der gesamten Messungen von außen verschlossen. Statt der Drehschieberpumpe wurde an der ersten Pumpstufe ein Dosierventil befestigt, über welches die Edelgase eingelassen werden konnten. Bei geschlossenem Ventil stellte sich im Rezipienten ein Restdruck von ca. 10^{-6} mbar ein. Mit Hilfe des Dosierventils wurden die Edelgase in den Rezipienten eingelassen und der Druck an den Detektoren auf $5 \cdot 10^{-6}$ mbar eingestellt. Dies entspricht einem Druck in Ionisationsbereich von ca. 10^{-5} mbar. Der UV-Strahl wurde leicht defokusiert, um eine möglichst homogene Intensität im Ionisationsraum zu erreichen. In dem Bereich, in dem Ionen vom Flugzeitmassenspektrometer detektiert werden, weitete sich der Strahlquerschnitt von ca. $2\,\mathrm{mm}^2$ auf $4\,\mathrm{mm}^2$ auf. Das ergibt eine Intensität von $3{\cdot}10^7\ \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{cm}^2}$ bis $6{\cdot}10^7\ \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{cm}^2}$. Der Excimer-Laser wurde mit einer Frequenz von 5 Hz betrieben. Es wurden jeweils über 100 Spektren gemittelt.

Bei den in Abbildung 3.12 und 3.13 gezeigten Massenspektrum der positiven Ionen von Xenon und Argon wurde jeweils das Hintergrundspektrum (s. Abbildung 3.14) subtrahiert, das vor dem Einlassen der Edelgase aufgezeichnet wurde. Die negativen Spektren zeigen aufgrund des Ionisationsprozesses ausschließlich einen Elektronenpeak. Die Massenkalibration wurde anhand der $^{129}Xe^+$ und $^{40}Ar^+$ Peaks durchgeführt, die weiter unten im Zusammenhang mit der Auflösung genauer betrachtet werden.

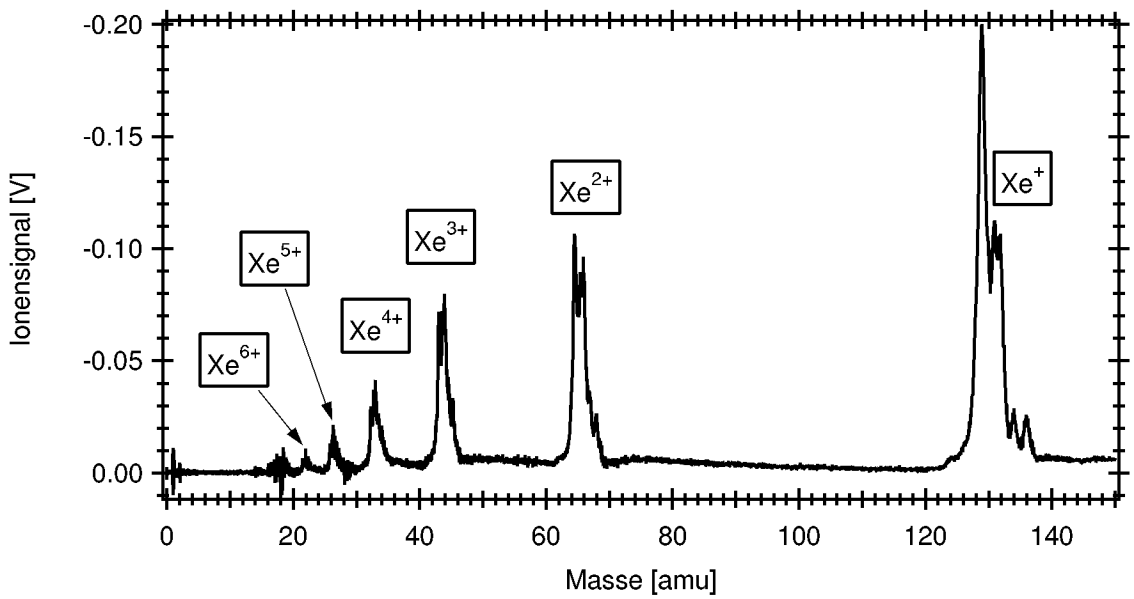

Abbildung 3.12: Xenon-Massenspektrum nach Multiphotonenionisation durch UV-Laser ($\lambda = 193\,\mathrm{nm}$).

Im Massenspektrum Abbildung 3.12 erkennt man deutlich die Massenlinien der bis zu sechsfach ionisierten Xenonatome. In Tabelle 3.6 sind die Masse-zu-Ladung Verhältnisse der stabilen Xenonisotope bis zu einer Ladung z = 7 aufgeführt. Außerdem sind dort deren relative Häufigkeiten zu finden. Das Verhältnis der einfach ionisierten Isotope ist nicht korrekt (s. a. Vergrößerung in Abbildung 3.16). Dies liegt wahrscheinlich daran, dass der Detektor nach dem 0,2 Volt Peak des $^{129}Xe^{+}$ Isotops nicht mehr so empfindlich ist und sich erst nach einigen Nanosekunden regenerieren. Durch Reduktion der Hochspannung am Detektor lässt sich dieser Effekt vermeiden, was aber auch eine geringere Empfindlichkeit bei kleinen Peaks zur Folge hat. Bei anderen Massenkalibrationen mit Xenon wurde mit geringeren Hochspannungen gearbeitet, dabei wurde das natürliche Isotopenverhältnis besser wiedergegeben. Diese Daten zeigen jedoch die Mehrfachionisation nicht so deutlich, wie die hier dokumentierten. Die bei den Massen 18 und 28 in Abbildung 3.12 zu beobachtende Unterschreitung der Nulllinie rührt ausschließlich von der Subtraktion des Hintergrundspektrums (s. Abbildung 3.14) her und taucht in den Rohdaten nicht auf.

	Häufigkeit [%]	$\frac{m}{z}$ [amu]						
z		1	2	3	4	5	6	7
^{124}Xe	0,10	123,91	61,96	41,30	30,98	24,78	20,65	17,70
^{130}Xe	0,09	125,90	62,95	41,97	31,48	25,18	20,98	17,96
^{131}Xe	1,92	127,90	63,95	42,63	31,98	25,58	21,32	18,27
^{129}Xe	26,44	128,91	64,46	42,97	32,23	25,78	21,49	18,42
^{130}Xe	4,08	129,90	64,95	43,30	32,48	25,98	21,65	18,56
^{131}Xe	21,18	130,91	65,46	43,64	32,73	26,18	21,82	18,70
^{132}Xe	26,89	131,90	65,95	43,97	32,98	26,38	21,98	18,84
^{134}Xe	10,44	133,91	66,96	44,64	33,48	26,78	22,32	19,13
^{136}Xe	8,87	135,91	67,96	45,30	33,98	27,18	22,65	19,42

Tabelle 3.6: Relative Häufigkeit der stabilen Xenonisotope und deren Masse-zu-Ladung Verhältnis für Ionen mit Ladung z = 1 bis 7.

Vergleicht man die gewonnenen Ergebnissen mit der in *Delone und Krainov* [1994] dargestellten Theorie, so kann das Massenspektrum durch stufenweise Multiphotonenionisation erklärt werden. In *Johann et al.* [1986] wird jedoch bei sonst vergleichbarer experimenteller Situation ein Schwellwert für die Multiphotonenionisation von Xenon von $10^{10}\,\frac{W}{cm^2}$ angegeben, während, wie oben abgeschätzt, bei den vorliegenden Messungen maximale Intensitäten von $6{\cdot}10^{7}\,\frac{W}{cm^2}$ auftreten. Ein möglicher Unterschied liegt beim höheren Druck im Ionisationsbereich, der bei den durchgeführten Messungen ca. 10^{-5} mbar betrug. Bei *Johann et al.* [1986] betrug der Xenonpartialdruck $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Falls jedoch Wechselwirkungen zwischen den Atomen eine Rolle spielen, sollten diese

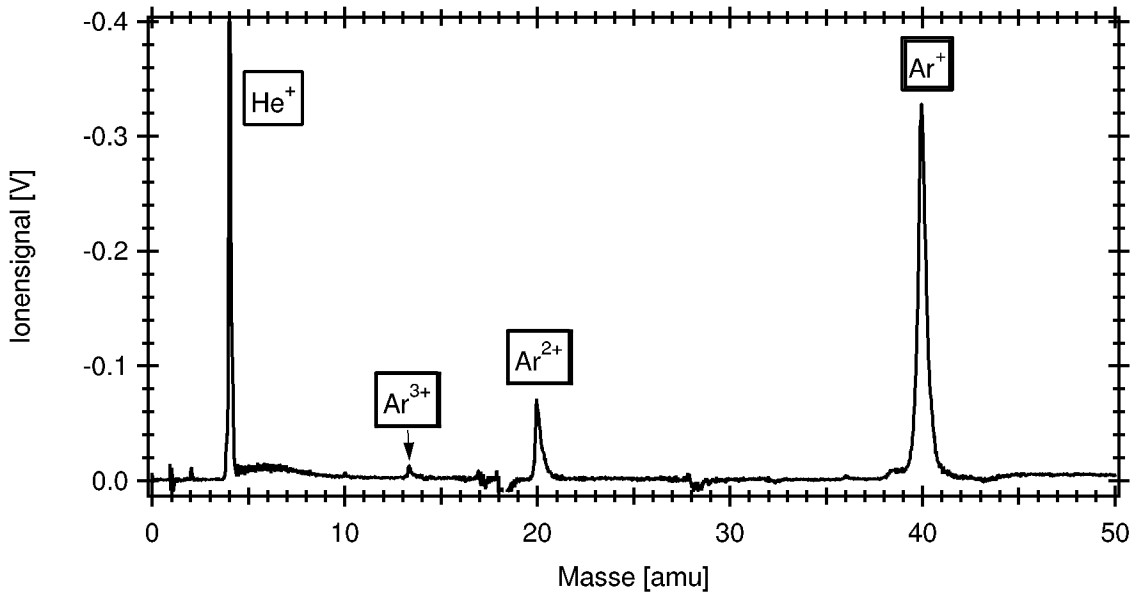

Abbildung 3.13: Argon-Massenspektrum nach Multiphotonenionisation durch UV-Laser ($\lambda = 193\,\mathrm{nm}$).

durch eine stimulierte Emission von Photonen den umgekehrten Effekt haben und eine Multiphotonenionisation erschweren. Eine andere Fehlerquelle ist die Intensität selbst, deren Unsicherheit bei *Johann et al.* [1986] mit einem Faktor 3 angegeben wird und die bei den vorliegenden Messungen eher größer ist. Dies reicht zur Erklärung jedoch nicht aus. Das räumliche und zeitliche Strahlprofil des UV-Pulses sollte genauer untersucht werden, da es durch Inhomogenitäten schnell zu starken Unterschieden der Intensität kommen kann. Die notwendigen Messinstrumente zur Analyse des Strahlprofils standen während der Messungen nicht zur Verfügung. Ein inhomogener Strahl des Ionisationslasers hätte jedoch großen Einfluss auf die Untersuchung von Partikeln.

Unter den gleichen Bedingungen wurden auch Helium, Neon und Argon untersucht. In Abbildung 3.13 sieht man das Massenspektrum der Argonionen. Außerdem erkennt man das He^+-Ion. Aufgrund des schlechten Saugvermögens der Turbomolekularpumpen

	Häufigkeit [%]	$\frac{m}{z}$ [amu]			
z		1	2	3	4
^{36}Ar	0,34	34,97	17,48	11,66	8,74
^{38}Ar	0,06	37,96	18,98	12,65	9,49
^{40}Ar	99,6	39,96	19,98	13,32	9,99

Tabelle 3.7: Relative Häufigkeit der stabilen Argonisotope und deren Masse-zu-Ladung Verhältnis für Ionen mit Ladung $z = 1$ bis 4.

für Helium bleibt dieses sehr lange im Rezipienten und ist als Hintergrund zu erkennen. Die Ionisationsenergie von Argon beträgt 15,76 eV, so dass mindestens drei Photonen (6,4 eV bei $\lambda = 193\,\text{nm}$) absorbiert werden müssen. Das Masse-zu-Ladung Verhältnis der stabilen Argonisotope ist in Tabelle 3.7 aufgelistet. Aus der relativen Häufigkeit erkennt man, dass Argon vorwiegend als ^{40}Ar vorliegt, was auch gut im Spektrum zu sehen ist. Bei Masse 18 und 28 ist wiederum der Effekt der Subtraktion des Hintergrundspektrums zu erkennen, der hier noch stärker ist als bei Xenon, da mit zunehmender Messdauer das Hintergrundgas immer mehr zurück geht und die in Abbildung 3.14 gezeigte Messung nur einmal zu Beginn der Messreihe durchgeführt wurde.

Es konnte auch bei Helium, Neon und Argon stufenweise Multiphotonenionisation beobachtet werden. Wobei Helium aufgrund der hohen Ionisationsenergie von 24,58 eV nur einfach ionisiert wurde (s. Abbildung 3.13). Diese Beobachtung widerspricht den Untersuchungen bei *Johann et al.* [1986], die mit einen 10 ns ArF-Laser bei Intensitäten zwischen $10^{10}\,\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ und $10^{12}\,\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ keine Ionisation beobachtet haben. Erst mit einem 5 ps-Puls mit bis zu $10^{15}\,\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ Intensität wurden die leichten Edelgase ionisiert. Die Ionisationsschwellen wurden mit über $10^{13}\,\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ angegeben. Wie im Fall von Xenon diskutiert, spricht dies für eine genauere Analyse des Strahlprofils des Excimer-Lasers.

Eine kurze Betrachtung des Hintergrundspektrums in Abbildung 3.14 veranschaulicht die zusätzlichen Phänomene, die bei der Multiphotonenionisation von Molekülen gegenüber Atomen eine Rolle spielen. Neben der größten Linie, die dem ionisierten Was-

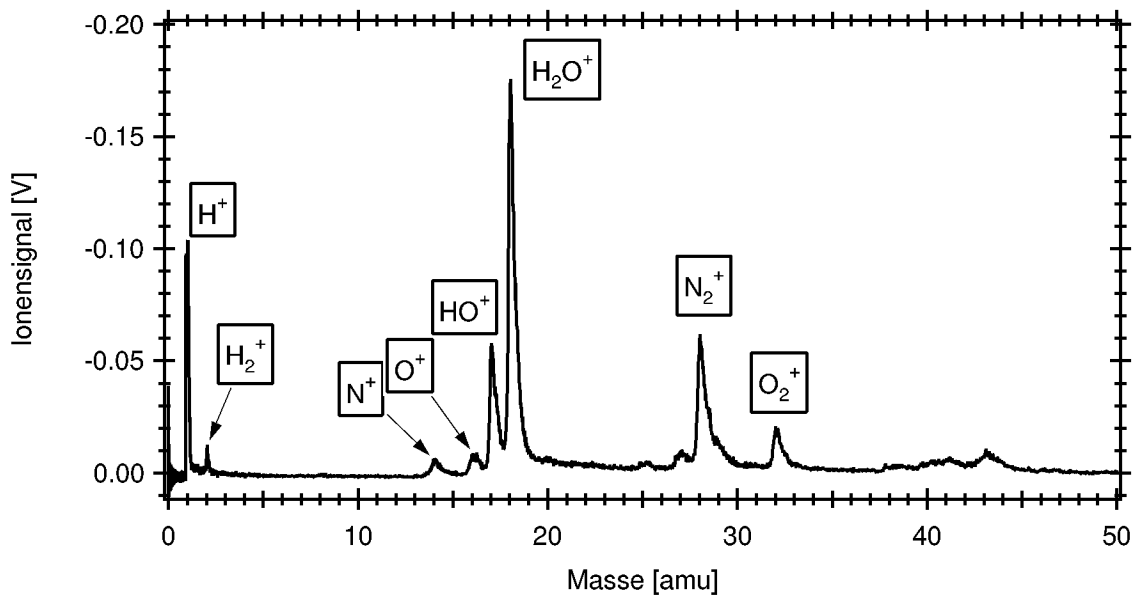

Abbildung 3.14: Restgas-Massenspektrum nach Multiphotonenionisation durch UV-Laser ($\lambda = 193\,\text{nm}$).

sermolekül zugeordnet werden kann, finden sich verschiedene ionisierte Fragmente (HO^+, O^+, H_2^+ und H^+). Diese können durch verschiedene Prozesse entstehen:

- Direkte Spaltung des angeregten Moleküls bei ungleicher Verteilung der Ladung auf die Fragmente.
- Ionisation eines neutralen Fragments nach der Spaltung.
- Spaltung eines bereits ionisierten Moleküls

Der gleiche Effekt ist bei den ionisierten Stickstoff- und Sauerstoffmolekülen zu sehen, die zu ihren jeweiligen Atomionen fragmentieren. Bei dem O^+-Ion zeigt sich eine weitere Schwierigkeit, die auch bei der Analyse von Partikelspektren auftaucht. Es ist dem Ion nicht anzusehen, ob es aus einem Wasser- oder Sauerstoffmolekül kommt. Für eine weitergehende Betrachtung der stufenweisen Multiphotonenionisation von Molekülen sei auf die sehr anschauliche Diskussion der Fragmentation von Benzol in *Letokhov* [1987] verwiesen.

Abschließend wird die Auflösung $\frac{\mathrm{m}}{\Delta \mathrm{m}}$ des Massenspektrometers aus den vorliegenden Daten bestimmt. Dazu wurde versucht den $^{40}Ar^+$-Peak sowohl durch eine Gauß- als auch durch eine Lorentz-Verteilung zu beschreiben. Bei der Gauß-Verteilung wurde eine Verschiebung y_0 auf der Y-Achse berücksichtigt:

$$g(x) = y_0 + G_0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{x - x_0}{w}\right)^2\right]. \tag{3.1}$$

Die Halbwertsbreite $\Delta \mathrm{m}_g$ der Gauß-Verteilung ergibt sich aus

$$\Delta \mathrm{m}_g = 2 \cdot \sqrt{\ln 2} \cdot w.$$

Die Lorentz-Verteilung lautet

$$l(x) = y_0 + \frac{A}{(x - x_0)^2 + B} \tag{3.2}$$

mit der Halbwertsbreite

$$\Delta \mathrm{m}_l = 2 \cdot \sqrt{\mathrm{B}}.$$

Als Güteparameter für den Fit dient das zu minimierende

$$\chi^2 = \sum_i \left(\frac{y - y_i}{\sigma_i}\right)^2.$$

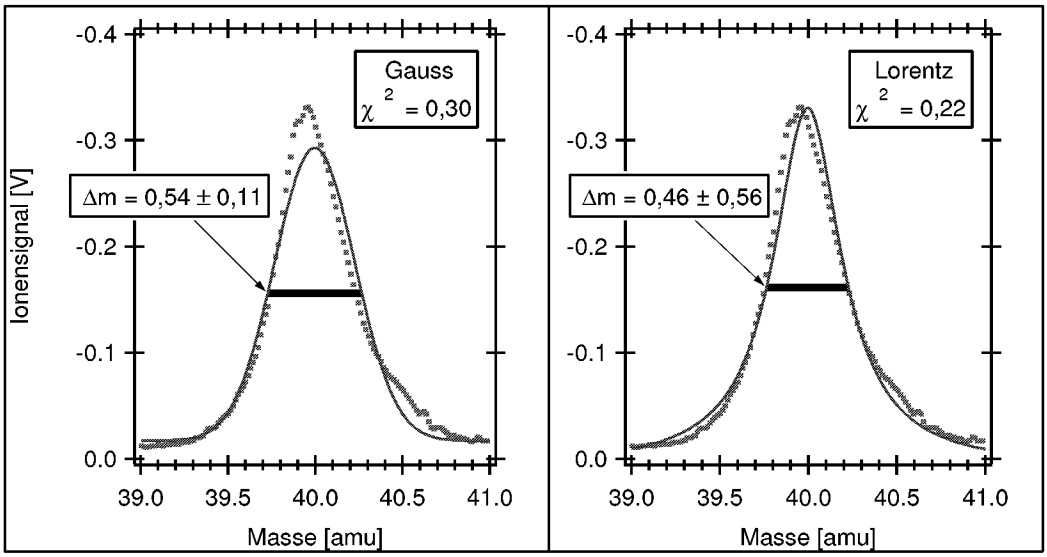

Abbildung 3.15: Fit an den $^{40}Ar^{+}$-Peak mit einer angenommenen Gauß-Verteilung (links) und einer Lorentz-Verteilung (rechts).

Dabei sind y_i und σ_i die vorgegebenen Werte mit ihrer Standardabweichung, hier die Wurzel der Zählrate, und y der jeweils gefittete Wert.

Abbildung 3.15 zeigt den $^{40}Ar^{+}$-Peak mit den Ergebnissen der beiden Fits. Obwohl die Gauß-Verteilung die physikalisch sinnvolle ist, zeigt die Lorentz-Verteilung das bessere Ergebnis. Die Schwierigkeit liegt wohl an der asymmetrischen Form des Peaks. Dies könnte von der, bereits bei den Xenonlinien erwähnten, Sättigung des Detektors herrühren. Ein weiterer Grund könnte das große Volumen sein, in dem die Ionen produziert werden. Ein sinnvoller Fit müsste aus der Summe einer Gauß-Verteilung für den Hauptpeak und einer Dreiecksfunktion für die abklingende Flanke zusammengesetzt werden. Auf eine weitere Untersuchung des Effektes wurde verzichtet, da diese Feinheiten in den bei der Partikelanalyse betrachteten Einzelspektren nicht zu erkennen sind. Aus den Ergebnissen lässt sich eine Auflösung $\frac{m}{\Delta m}$ von 80 für die Masse $m = 40$ angeben.

Um die Auflösung auch bei größeren Massen zu bestimmen, wurde ein Fit für die Isotope der Xe^{+}-Linie gerechnet. Dabei wurde aus den oben genannten Gründen eine Lorentz-Verteilung angenommen und das Isotopenverhältnis nicht vorgegeben, sondern die Höhe der einzelnen Isotope als freier Parameter A_i genutzt. Die Massen m_i wurden fest vorgegeben und aus Tabelle 3.6 entnommen. Nur eine einheitliche Korrektur für die Masse Δx wurde zugelassen. Der Parameter für die Linienbreite B war für alle sechs Linien identisch, außerdem wurde ein Offset y_0 addiert. Danach ergibt sich folgende Fit-Formel:

$$l(x) = y_0 + \sum_{i=1}^{9} \frac{A_i}{(x - \mathrm{m}_i - \Delta x)^2 + B}. \tag{3.3}$$

Abbildung 3.16 zeigt das Ergebnis des Fits. Neben der Summe aus Gleichung (3.3), die in blau dargestellt ist, wird auch die Verteilung der einzelnen Isotope in schwarz gezeigt. Aus der Halbwertsbreit $\Delta \mathrm{m} = 1{,}1 \pm 1{,}6$ erhält man eine ungefähre Auflösung $\frac{\mathrm{m}}{\Delta \mathrm{m}} = 120$ bei Masse 130.

Die geringe Auflösung könnte bei der Untersuchung von Partikeln ein Hindernis darstellen, da auch Moleküle und Fragmente mit einigen Hundert amu beobachtet werden können. Neben anderen Möglichkeiten hat sich in der Aerosolmassenspektrometrie das Reflektron durchgesetzt (*Suess und Prather* [1999]). Dabei laufen die Ionen nach einer bestimmten Driftstrecke gegen ein sich langsam steigerndes Potential an und werden so umgelenkt. In ungefähr der gleichen Entfernung zum Reflektron wie der Ionisationsbereich befindet sich der Detektor. Durch dieses Verfahren werden neben verschiedenen Anfangspositionen der Ionen vor allem unterschiedliche Anfangsenergien ausgeglichen. Dies bietet einen großen Vorteil bei der Partikelanalyse mit Laser-Desorption/Ionisation, da dort die entstehenden Ionen sehr große unterschiedliche Energien erhalten. Ein weiterer Vorteil z.B. gegenüber einer Verlängerung der Driftröhren ist der geringere Platzbedarf, der bei dem geplanten Einsatz im Flugzeug eine Rolle spielt. Im Rahmen weiterer Entwicklungen ist die Erweiterung des SPLAT um je ein Reflektron bei beiden Polaritäten anzustreben.

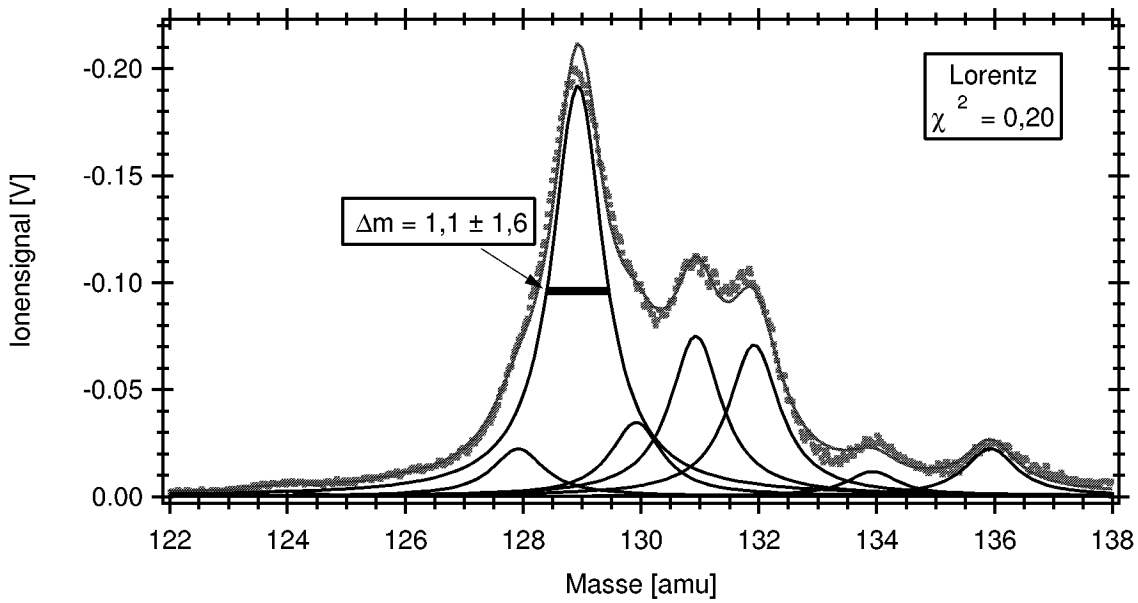

Abbildung 3.16: Fit an die Xe^+-Isotope mit einer angenommenen Lorentz-Verteilung nach Gleichung (3.3) in blau und den einzelnen Peaks in schwarz.

Kapitel 4

Laborstudien zur Geräteoptimierung

In diesem Kapitel werden Messungen mit dem **S**ingle **P**article **L**aser **A**blation **T**ime-of-Flight Mass Spectrometer (SPLAT) vorgestellt, die im Aerosollabor des ICG-I im Forschungszentrum Jülich durchgeführt wurden. Sie dienen der Verdeutlichung der Leistungsfähigkeit des SPLAT und dessen Verbesserung. Alle Messungen wurden mit dem im Abschnitt 3.2 vorgestellten Versuchsaufbau durchgeführt. Im ersten Abschnitt werden Massenspektren von Partikeln aus Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ bei drei verschiedenen Drücken im Ionisationsbereich diskutiert. Dabei wird beispielhaft die gewählte Vorgehensweise bei der Bearbeitung der Massenspektren erläutert. Im Abschnitt 4.2 werden zunächst die Möglichkeiten der Variation der Intensität des Ionisationslaserstrahls diskutiert und anschließend Massenspektren von Latex-Partikeln bei verschiedenen Intensitäten gezeigt. Zum Abschluss werden repräsentative Massenspektren von Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat NH_4NO_3, beides typische anorganische Aerosolkomponenten in der Troposphäre, und Latex als langkettige Kohlenstoffverbindung gezeigt.

4.1 Variation des Druckes im Ionisationsbereich

Fokussiert man den Strahl des Excimer-Lasers genau in den Ionisationsbereich des bipolaren Flugzeitmassenspektrometers, so wird auch bei Abwesenheit von Partikeln das Restgas ionisiert. Das daraus resultierende Massenspektrum wird als Hintergrundspektrum bezeichnet. Wie in Abschnitt 3.5 beschrieben werden bei dieser Multiphotonenionisation, Atome und Moleküle durch einen Laserstrahl hoher Intensität angeregt und geben ein oder mehrere Elektronen ab. Moleküle werden zusätzlich fragmentiert. Die Rohdaten der Massenspektren, die nach der Laser-Desorption/Ionisation eines Partikels aufgezeichnet werden, enthalten sowohl die Signale der Ionen aus dem Partikel, als auch das Hintergrundspektrum. Die Spektren, die durch Subtraktion des Hintergrund-

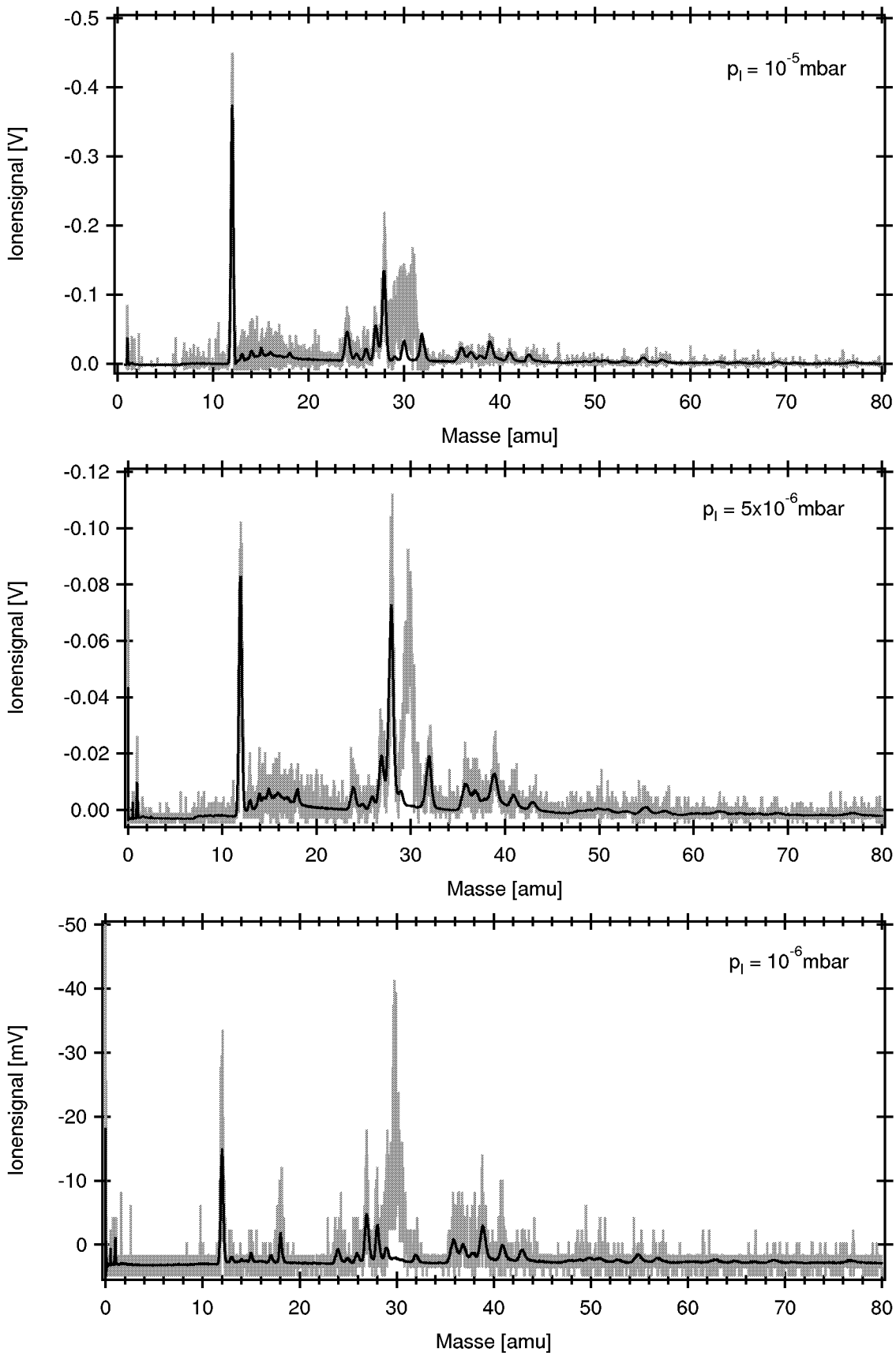

Abbildung 4.1: Hintergrundspektren positiver Ionen (schwarz) bei drei verschiedenen Drücken bei der Laserintensität im Fokus $I \approx 10^8\,W/cm^2$. Zum Vergleich wurden jeweils die nicht geglätteten Rohdaten eines beobachteten Partikelspektrums geringer Intensität dargestellt.

spektrums von diesen Rohdaten entstehen, werden im folgenden als Partikelspektren bezeichnet. Das genauere Vorgehen wird auf Seite 54 erläutert.

Je nach Zusammensetzung des Restgases, Druck und Intensität des Laserstrahls treten unterschiedliche Hintergrundspektren auf. Abbildung 4.1 zeigt drei Hintergrundspektren positiver Ionen bei unterschiedlichen Drücken. Der Fokus des Laserstrahls befindet sich jeweils in der Mitte des Ionisationsbereichs. Ein Hintergrundspektrum negativer Ionen gibt es aufgrund des Bildungsprozesses im eigentlichen Sinne nicht. Wie in Abbildung 4.2 beobachtet man jedoch einen sehr großen Peak, der durch die frei werdenden Elektronen verursacht wird. Anschließend geht die Detektorspannung nur langsam wieder auf Null zurück. Die Situation hängt nur gering vom Druck und der Energie des Laserstrahls ab, da der Detektor stehts in Sättigung geht. Es ist jedoch möglich, auf der abklingenden Kurve negative Ionen, die von Partikeln herrühren, zu detektieren. In *Thomson et al.* [1997] wird der Einsatz von zwei Permanentmagneten zum Schutz des Detektors vor Sekundärelektronen beschrieben, die in einem Reflektron gebildet werden und bei der Messung negativer Ionen auf den Detektor beschleunigt werden. Dieses Verfahren, das auf der wesentlich stärkeren Ablenkung der leichten und schnellen Elektronen im Magnetfeld beruht, ließe sich auch einfach bei dem bis jetzt im SPLAT eingesetzten linearen TOF-MS realisieren.

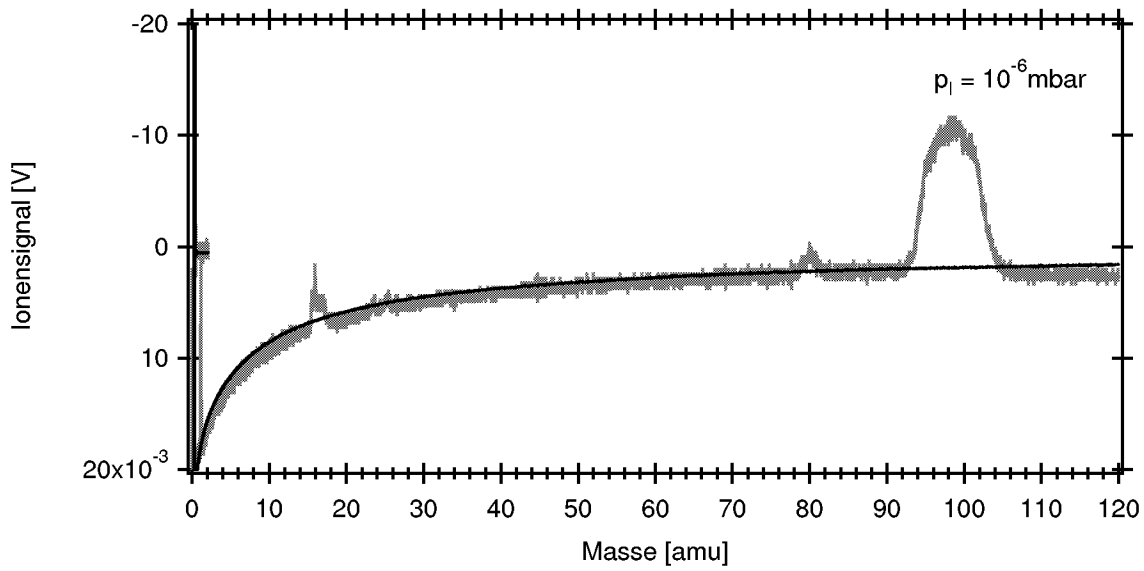

Abbildung 4.2: Hintergrundspektrum negativer Ionen (schwarz) beim Druck im Ionisationsbereich $p_I = 10^{-6}$ mbar im Fokus $I = 1,4 \cdot 10^8$ W/cm^2. Zum Vergleich ist das unterste negative Partikelspektrum (gepunktet) aus Abbildung 4.5 dargestellt (nicht geglättete Rohdaten).

In den Abbildungen 4.1 und 4.2 ist neben den Hintergrundspektren jeweils das Spektrum eines Partikels dargestellt. Die Peakhöhen des Hintergrundspektrums allein sind

kein Maß für die Güte das Vakuums. Sie hängen sowohl vom Druck im Rezipienten und der Pulsenergie, als auch von der Verstärkung des Detektors ab. Während die Energie des Laserstrahls bei allen drei Messungen vergleichbar war, nimmt die Verstärkung der MCP's mit der Zeit ab und muss zu Beginn jeder Messung mit der Hochspannung eingestellt werden. Zum Vergleich wurden bei den positiven Hintergrundspektren jeweils die Rohdaten des obersten Massenspektrums positiver Ionen aus den in Abbildung 4.3 bis 4.5 gezeigten Partikelspektren aufgenommen. Bei dem negativen Hintergrundspektrum wurden zum Vergleich die Rohdaten des untersten Partikelspektrums aus Abbildung 4.5 ausgewählt. Dieser Vergleich macht auch die Streuung innerhalb der Einzelspektren deutlich.

Auf den in Abbildung 4.1 zu sehenden Hintergrundspektren positiver Ionen sieht man zum einen die bereits im Abschnitt 3.5 in Abbildung 3.14 besprochenen Luftkomponenten O_2^+, N_2^+, H_2O^+ und ihre Fragmente. Zum anderen erkennt man zahlreiche Kohlenstofflinien $C_XH_Y^+$ mit dem besonders dominanten C^+-Peak. Der Unterschied zwischen den Hintergrundspektren in Abbildung 4.1 und 3.14 liegt in der Position des Fokus des Excimer-Laserstrahls. Bei den Messungen zur Multiphotonenionisation der Edelgase war der Fokus nicht im Ionisationsbereich des TOF-MS und nur im Fokus werden die vorhandenen Kohlenstoffverbindungen in ausreichenden Maße ionisiert und fragmentiert, um sie nachweisen zu können. Ob es sich dabei um organische Verbindung aus der benutzten Druckluft im Labor oder Ausgasungen der eingesetzten Kondensatoren und Widerstände in der Hochspannungsschaltung oder der Viton-O-Ringe handelt, bleibt zu untersuchen. Eine weitere potentielle Quelle sind Dämpfe der ölgedichteten Drehschieberpumpe, die an der ersten Pumpstufe des Einlasssystems angeschlossen ist. Besonders vor dem Öffnen der Kapillare, wenn das im Ruhezustand geschlossene Ventil zur Drehschieberpumpe geöffnet wird, entsteht unvermeidlich ein kurzzeitiger Fluss Richtung Vorkammer, die unter Hochvakuum steht. Erst wenn die Kapillare geöffnet ist, stellt sich die gewünschte Strömungsrichtung ein. Die einfachste Quelle der beobachteten Kohlenstoffsignatur, wären natürliche und anthropogene organische Verbindungen in der Atmosphäre.

Um die Hintergrundspektren zu erhalten, wurde jeweils der Mittelwert von mindestens 100 Einzelspektren gebildet. Bei Partikelspektren ist dies nicht sinnvoll, da selbst bei bekannten gleichen Partikeln die beobachtete Verteilung der Ionenpeaks und deren Intensität stark schwankt. Bei der Untersuchung atmosphärischer Partikel, bei denen externe Mischungen auftreten, würde durch Mittelung über mehrere Partikelspektren ein Teil der gesuchten Information Verloren gehen. Daher wurden die Massenspektren mit einer zeitlichen Auflösung von einer Nanosekunde pro Kanal aufgezeichnet und können so anschließend über zehn Kanäle geglättet werden. Diese ist im Vergleich zu einer Peakbreite $\Delta t \geq 50\,\text{ns}$ bei der halben Peakhöhe (FWHM) ab der Masse 12 amu ohne die

Peakform entscheidend zu verändern möglich. In diesem und im nächsten Kapitel wurde bei allen gezeigten Partikelspektren das zugehörige Hintergrundspektrum abgezogen. In besonderen Situationen werden die Rohdaten zusammen mit dem Hintergrundspektrum gezeigt.

Die folgenden Partikelspektren von Ammoniumsulfat-Partikeln wurden bei drei verschiedenen Drücken im Ionisationsbereich aufgezeichnet. Dazu waren die im Abschnitt 3.1 beschriebenen Veränderungen am SPLAT notwendig. Daher lagen zwischen den einzelnen Messungen teilweise mehrere Monate und nicht alle Rahmenbedingungen waren identisch. Die Intensität des Excimer-Laserstrahls wurde aus den protokollierten Werten des internen Energiemonitors und den in Abschnitt 3.4 gemachten Überlegungen zur Absorption an den optischen Elementen rekonstruiert. Ammoniumsulfat wurde verwendet, da es unkompliziert mit dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Versuchsaufbau zerstäubt werden kann, und kaum Probleme im Einlasssystem des SPLAT verursacht. Im Vergleich dazu lagern sich Ammoniumnitrat oder Schwefelsäure sehr schnell am vakuumseitigen Ende der Kapillare an und führen zu deren Verstopfung. Außerdem liegen im Gegensatz zu Latex-Partikel Messungen bei allen drei Drücken vor. Daher werden, trotz der später diskutierten geringen Ablationseffizienz von Ammoniumsulfat und der damit verbundenen schlechten Qualität der Spektren, die aufgezeichneten Massenspektren auf die Abhängigkeit vom Druck untersucht.

Abbildung 4.3 zeigt typische Partikelspektren positiver und negativer Ionen, die durch Laser-Desorption/Ionisation aus Ammoniumsulfat-Partikeln erzeugt wurden. Es wird jeweils das simultan aufgezeichnete Massenspektrum positiver und negativer Ionen eines Partikels nebeneinander gezeigt. Wie oben erläutert wurden die Spektren jeweils über 10 Kanäle geglättet und das Hintergrundspektrum subtrahiert. Lediglich bei den unteren beiden positiven Spektren werden die geglätteten Rohdaten mit dem Hintergrundspektrum verglichen. Die Intensität im Fokus betrug $I = 2,7 \cdot 10^8\,\mathrm{W/cm^2}$ und der Druck im Ionisationsbereich $p_I = 1 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mbar}$. Die dargestellten Partikelspektren wurden aus mehreren Hundert ausgewählt, die bei unterschiedlichen Hochspannungen zur Optimierung der Auflösung der negativen Ionen aufgezeichnet wurden. Die beobachteten Massen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Das oberste Spektrum zeigt den häufig auftretenden Fall, dass nur positive Ionen der Masse 30 amu und seltener einige andere, aber keine negativen Ionen produziert werden. Wahrscheinlich werden nur wenige Ionen von der Oberfläche des Partikel verdampft und ionisiert. Bei *Kievit* [1995] wurden Partikelspektren positiver Ionen gezeigt, die durch Laser-Desorption/Ionisation von Ammoniumsulfat-Partikeln mit einem Nd:YAG-Laser ($\lambda = 266\,\mathrm{nm}$) erzeugt wurden. Zur Interpretation der ebenfalls beobachteten Masse 30 amu wird dort NO^+ oder $(N_2H_2)^+$ vorgeschlagen. In späteren Studien von *Kane*

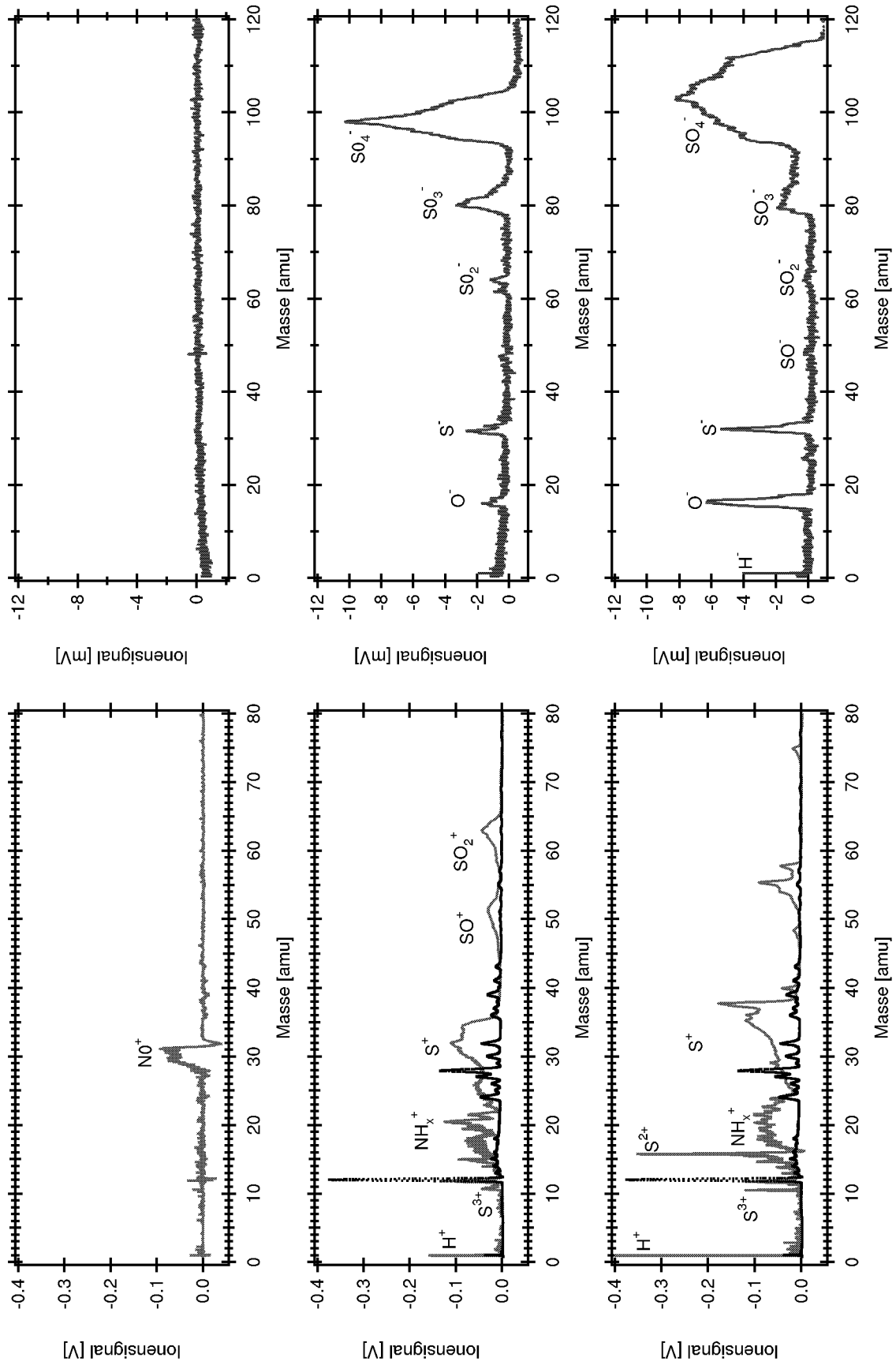

Abbildung 4.3: Partikelspektren positiver (links) und negativer (rechts) Ionen von drei verschiedenen $(NH_4)_2SO_4$-Partikeln bei $p_I = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar und $I = 2,7 \cdot 10^8\,W/cm^2$. Bei den beiden unteren Spektren positiver Ionen wurden die gegelätteten Rohdaten mit dem Hintergrundspektrum (schwarz) verglichen.

und Johnston [2000] wurde nur noch NO^+ genannt. Bei Masse 32 amu erkennt man die Schwierigkeiten mit der Subtraktion des Hintergrundspektrums. Das resultierende Partikelspektrum zeigt ein durchgehen des Signals unter die Nulllinie. Dieses wurde jedoch erst durch die Subtraktion des Hintergrundspektrums erzeugt. In den Rohdaten (oberstes Spektrum in Abbildung 4.1) ist lediglich die Peakhöhe des $O_2{}^+$-Peaks (32 amu) geringer als im Hintergrundspektrum.

Neben diesen Partikelspektren mit geringer Ionenausbeute beobachtet man zahlreiche Partikelspektren mit sehr hohen Signalen. Dabei zeigen die Partikelspektren negativer Ionen, wie bei den beiden unteren Partikelspektren in Abbildung 4.3 zusehen, ein sehr regelmäßiges Muster. *Johnston* [2000] nennt negative Ionen für $SO_4{}^{2+}$-haltige Partikel, die in Tabelle 4.1 aufgelistet sind. Diese lassen sich sehr gut den beobachteten Partikelspektren zuordnen. Dabei war es jedoch bei den negativen Ionen notwendig die Massenkalibration, die nicht wie die Massenskala der positiven Ionen durch das Hintergrundspektrum festgelegt ist, für jedes Partikel einzeln festzulegen. Sie unterscheidet sich bei den untersuchten Partikel um bis zu 5 amu bei dem $SO_4{}^-$-Peak. Da der Nullpunkt durch den Elektronenpeak festgelegt ist und neben dem am besten detektierten $SO_4{}^-$-Peak bis zu fünf weitere Peaks, die eindeutig einer bestimmten Masse zugeordnet werden können, zu sehen sind, scheint dieses Vorgehen gerechtfertigt. Die Verbreiterung besonders des $SO_4{}^-$-Peaks wird auf den im folgenden Abschnitt diskutierten Raumladungseffekt zurückgeführt.

Die Tatsache, dass die Massenskala verschoben ist, wird in den Partikelspektren der positiven Ionen deutlich. Da sich die Peaks des Hintergrundspektrums nicht in den Spek-

Masse [amu]	positive Ionen	Masse [amu]	negative Ionen
1	H^+	1	H^-
10,7	S^{3+}	16	O^-
14	N^+	32	$O_2{}^-$, S^-
15	NH^+	48	SO^-
16	NH_2^+, O^+, S^{2+}	64	SO_2^-
17	NH_3^+	80	SO_3^-
30	NO^+	96	SO_4^-
32	S^+, O_2^+	97	HSO_4^-
34	$^{34}S^+$		
48	SO^+		
64	SO_2^+		

Tabelle 4.1: Durch Laser-Desorption/Ionisation aus $(NH_4)_2SO_4$-Partikeln erzeugte Ionen (teilweise nach *Kievit* [1995], *Kane und Johnston* [2000] und *Johnston* [2000]). Die vorgeschlagenen S^{2+}- und S^{3+}-Ionen wurden bisher nicht bei der Laser-Desorption/Ionisation von Partikeln dokumentiert.

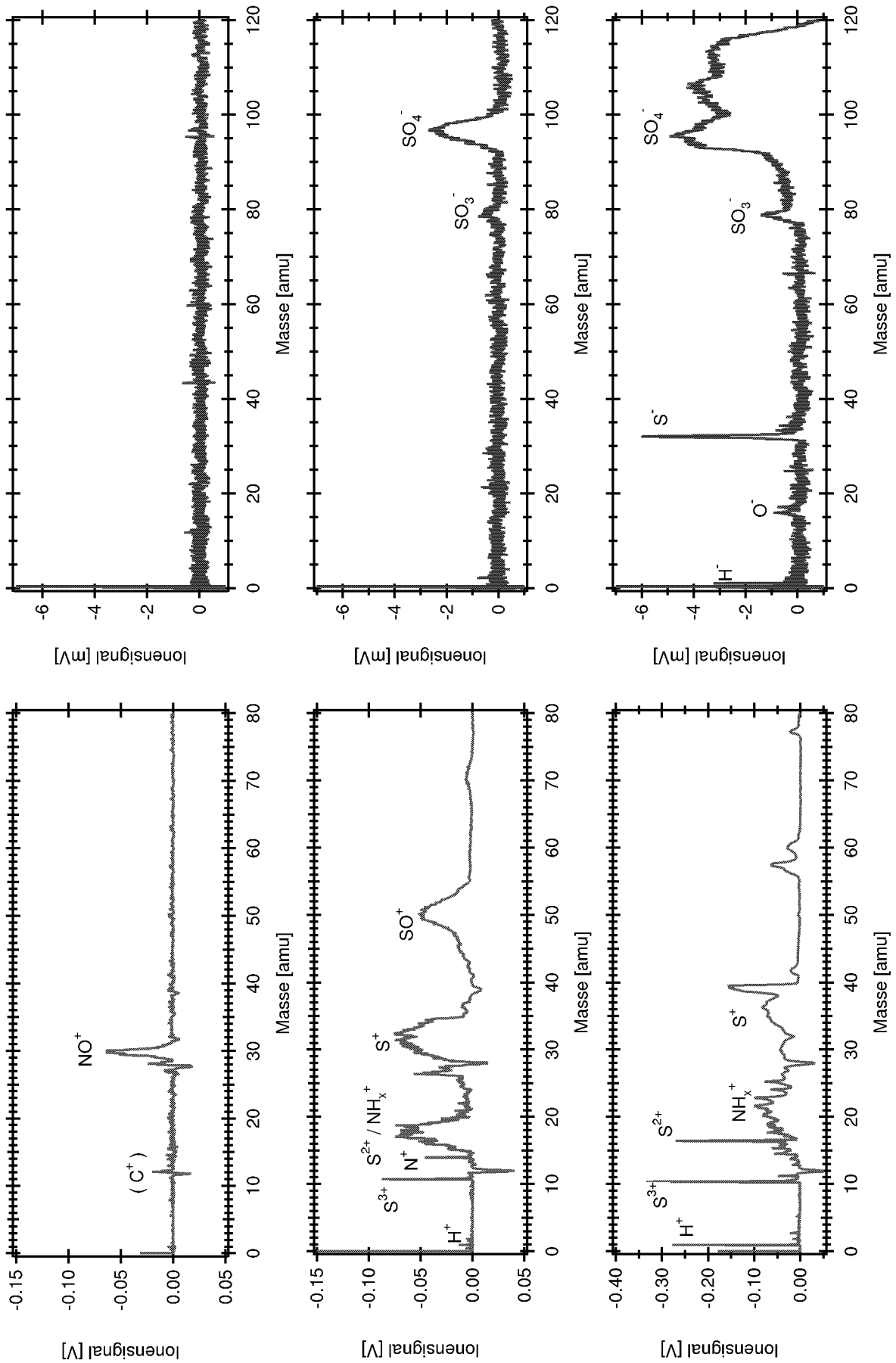

Abbildung 4.4: Partikelspektren positiver (links) und negativer (rechts) Ionen von drei verschiedenen $(NH_4)_2SO_4$-Partikeln bei $p_I = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar und $I = 2,2 \cdot 10^8\,W/cm^2$. Die nebeneinander dargestellten Partikelspektren wurden simultan bei der Laser-Desorption/Ionisation eines Partikels aufgezeichnet.

tren finden, wurden die Rohdaten über 10 Kanäle gemittelt und mit dem Hintergrundspektrum zusammen dargestellt. Bei hohen Intensitäten des Ionisationslasers beobachten *Thomson et al.* [1997] das Zusammenbrechen des Partikelspektrums und bezeichnen dies als Plasmaeffekt. Wie bereits in Abschnitt 2.6 diskutiert, ist im obersten Spektrum in Abbildung 2.9 und Seite 19 ein solcher Effekt zusehen. Er könnte sich auch durch hohen Ionenkonzentrationen erklären lassen, die zwischen den Beschleunigungsgittern und in der Driftstrecke auftreten und so zu einer Abschirmung der Beschleunigungsspannung und einer gegenseitigen Abstoßung der Ionen führen. Dies wird im weiteren als auftreten einer Raumladung bezeichnet. Weitere Untersuchungen diese Phänomens scheinen sinnvoll. Es sind technischen Lösungen denkbar, die die Gesamtionenkonzentration beschränken, aber dennoch die Möglichkeit bieten schwer zu ionisierende Substanzen nachzuweisen. Desweiteren ist es notwendig die Hochspannungsversorgung der Beschleunigungsgitter auf ihre Stabilität bei hohen Ionenkonzentrationen zu prüfen.

In den beiden unteren Partikelspektren positiver Ionen aus Abbildung 4.3 sind sehr schmale Peaks zuerkennen, die den Ionen S^{3+} (10,7 amu) und S^{2+} (16 amu) zugeordnet werden können. Danach ist die Massenskala des Partikelspektrums offensichtlich gegenüber dem Hintergrundspektrum verzerrt. Dies wird auf den eben beschriebenen Raumladungseffekt zurückgeführt, der ebenfalls für die starke Verbreiterung der als S^+, SO^+ und SO_2^+ interpretierten Peaks verantwortlich gemacht wird.

Abbildung 4.4 zeigt drei Partikelspektren von Ammoniumsulfat-Partikeln bei einem Druck im Ionisationsbereich $p_I = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar und der Intensität im Fokus des Ionisationslaserstrahls von $I = 2,2 \cdot 10^8\,W/cm^2$. Die Situation ist im wesentlich die Gleiche wie in Abbildung 4.3. Der in Klammern angegebene C^+-Peaks rührt von der Subtraktion des Hintergrundspektrums her (vgl. mittleres Spektrum aus Abbildung 4.1). Durch den geringeren Druck im Ionisationsbereich sind die auftretenden Fehler bei der Subtraktion des Hintergrundspektrums gegenüber $p_I = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar bereits reduziert und das gewählte Verfahren scheint sinnvoll zu sein, da sich das Unterschreiten der Ionensignale durch die Nulllinie verringert hat.

Die Partikelspektren, die in Abbildung 4.5 dargestellt sind, wurden bei einem Druck im Ionisationsbereich $p_I = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar und der Laserintensität im Ionisationspunkt $I = 1,4 \cdot 10^8\,W/cm^2$ aufgenommen. Sie zeigen wiederum die gleiche Situation wie die Abbildungen 4.3 und 4.4, wobei durch die nochmalige Reduktion des Druck im Ionisationsbereich und somit des Hintergrundspektrums (vgl. unterstes Spektrum in Abbildung 4.1) die Fehler durch die Subtraktion des Hintergrundspektrums fast nicht mehr auftreten. Durch die geringere Ionenkonzentration könnte auch der beschriebene Raumladungseffekt reduziert worden sein. Bei dem Partikelspektrum der negativen Ionen in der unteren Reihe ist trotz hoher Ionenkonzentration die Verbreiterung des SO_4^--Peaks nicht mehr

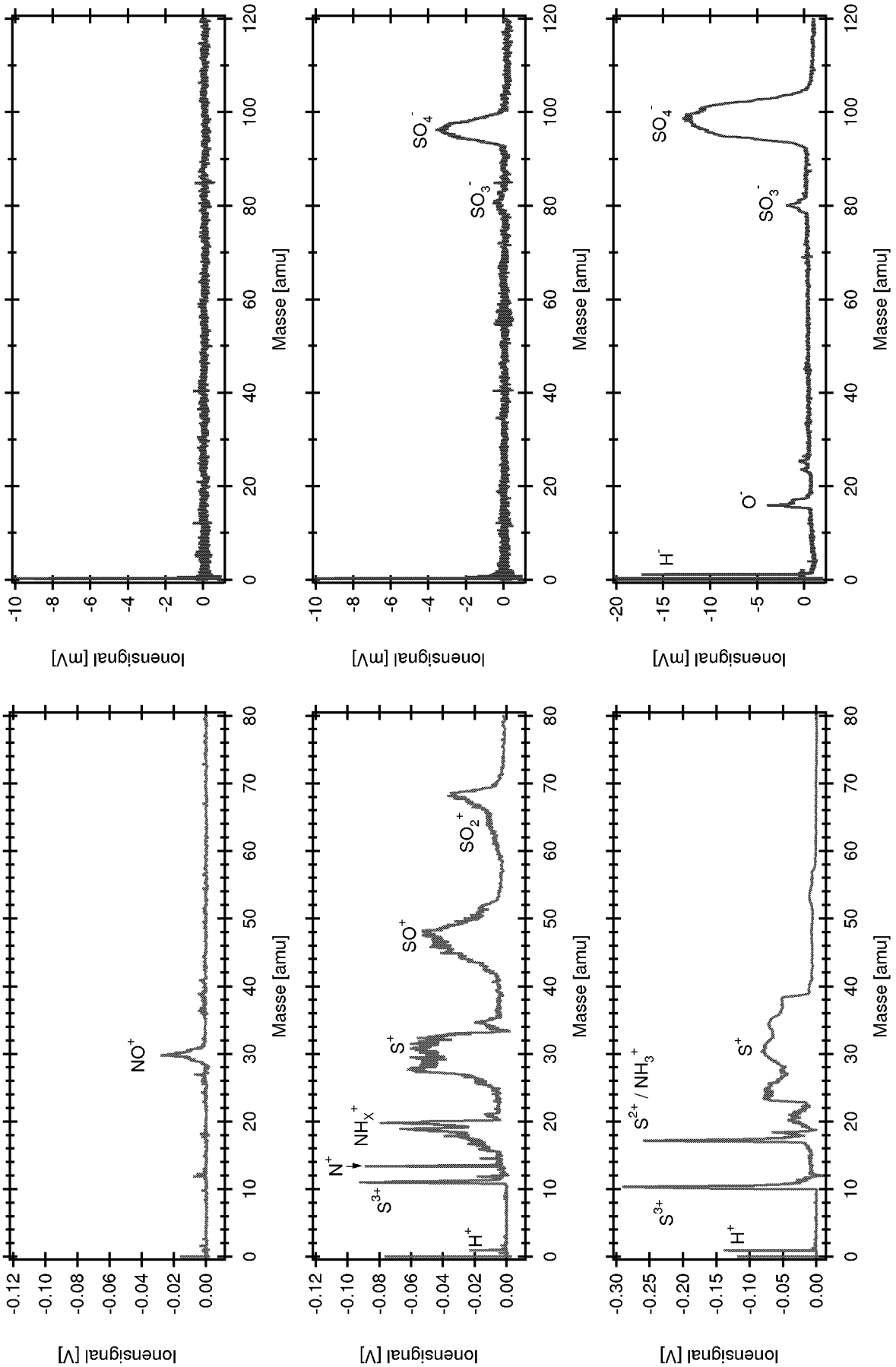

Abbildung 4.5: Partikelspektren positiver (links) und negativer (rechts) Ionen von drei verschiedenen $(NH_4)_2SO_4$-Partikeln beim Druck im Ionisationsbereich $p_I = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar und der Laserintensität im Fokus $I = 1,4 \cdot 10^8$ W/cm^2. Die nebeneinander dargestellten Partikelspektren wurden simultan bei der Laser-Desorption/Ionisation eines Partikels aufgezeichnet.

zu extrem wie bei den höheren Drücken p_I. Das positive Spektrum zeigt sehr scharf begrenzte Peaks, die S^{3+} (10,7 amu) und S^{2+} (16 amu) Ionen zugeordnet wurden, wobei eine leichte Verschiebung des Spektrums am Ende des S^{3+}-Peaks angenommen wird. Der S^{+}-Peak, bei dem anzunehmen ist, dass er größer als die mehrfach ionisierten Schwefelatome ist, wäre somit über die Massen 24-39 amu verbreitert und hätte somit eine höhere Ignalintensität. Dies könnte sich ebenfalls durch den auf Seite 59 beschriebene Raumladungseffekt erklären lassen. Weitere Studien besonders mit kleineren Partikeln, bei denen weniger Ionen produziert werden scheinen an dieser Stelle angebracht.

Die schlechte Nachweiswahrscheinlichkeit für Ammoniumsulfat wurde bereits von *Thomson et al.* [1997] festgestellt. In einer kürzlich erschienenen Arbeit beschreiben *Kane und Johnston* [2001] ein Verfahren zur Steigerung der Ablationseffizienz[1] von Ammoniumsulfat. Es wurde ein dünner Film auf die Partikel aufgedampft, der eine bessere Absorption des Laserstrahls bewirkt.

In diesem Abschnitt konnten Partikelspektren positiver und negativer Ionen, die mit dem SPLAT aufgezeichnet wurden, gezeigt werden. Diese wurden durch Laser-Desorption/Ionisation aus einzelnen Ammoniumsulfat-Partikeln bei drei verschiedenen Drücken im Ionisationsbereich erzeugt. Die charakteristische chemische Signatur von $(NH_4)_2SO_4$ konnte nachgewiesen werden. Es wurde erklärt, wie durch Subtraktion des Hintergrundspektrums und anschließender Mittelung über je 10 Kanäle die Partikelspektren aus den Rohdaten generiert wurden. Durch die Reduktion des Druckes im Ionisationsbereich konnten die Ionensignale des Hintergrundspektrums stark verringert werden, wodurch die Qualität der Partikelspektren verbessert wurde. Es scheint sinnvoll Messungen zur Laser-Desorption/Ionisation bei einem Druck im Ionisationsbereich von 10^{-6} mbar oder besser durchzuführen.

4.2 Variation der Intensität des Ionisationslaserstrahls

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Laser-Desorption/Ionisation von Einzelpartikeln von der eingesetzten Intensität des Ionisationslaserstrahls ist es notwendig die Intensität um mehrere Größenordnungen variieren zu können ohne andere Parameter zu verändern (*Thomson et al.* [1997]). Daher werden in diesem Abschnitt zunächst verschiedene Möglichkeiten der Variation der Intensität des Ionisationslaserstrahls diskutiert. Als

[1] Als Ablationseffizienz definieren *Kane und Johnston* [2001] die Wahrscheinlichkeit, dass aus einem vom Laserpuls getroffenen Partikel ein nachweisbares Ionensignal produziert wird. Weitergehende Informationen zur Ionisationsschwelle von Ammoniumsulfat und anderen Stoffen finden sich bei *Thomson und Murphy* [1993], *Thomson et al.* [1997] und *Kane und Johnston* [2000]

Indikator für die Intensität im Fokus wird der C^+-Peak des Hintergrundspektrums verwendet. Anschließend werden Partikelspektren von Latex-Partikeln vorgestellt, die bei zwei verschiedenen Intensitäten des Ionisationslaserstrahls aufgenommen wurden. Die gewonnenen Spektren werden in vier Gruppen eingeteilt und die Konsequenzen für die Untersuchung unbekannter Partikel werden diskutiert. Abschließend wird die maximale beobachtete Auflösung für Partikelspektren bestimmt.

Die Pulsenergie des Ionisationslaserstrahls wird durch die Hochspannung am Thyratron des Excimer-Lasers und die Güte des ArF-Gasgemischs festgelegt. Bei optimaler Lasereinstellung kann die vom Hersteller angegebene maximale Pulsenergie von 12 mJ erreicht werden. Durch Reduktion der Thyratronspannung kann die Pulsenergie um ca. 30 % abgeschwächt werden. Bei einem Strahlquerschnitt von $32\,\mathrm{mm}^2$ reicht die Intensität des Laserstrahls $I = 5 \cdot 10^6\,\mathrm{W/cm}^2$ jedoch nicht aus, um Laser-Desorption/Ionisation -Experimente an Partikeln durchzuführen. Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, wird eine MgF_2-Linse mit 20 mm Brennweite eingesetzt, um den Strahl auf ca. $4,5 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{mm}^2$ zu fokussieren und eine maximale Intensität[2] $I = 3 \cdot 10^9\,\mathrm{W/cm}^2$ zu erreichen.

Zur Variation der Intensität an Ionisationspunkt kann diese bei den gegebenen experimentellen Bedingungen maximale Intensität durch verschiedene Methoden reduziert werden:

- Über die **Hochspannung am Thyratron** kann, wie oben beschrieben, die **Pulsenergie des Ionisationslaserstrahls des Excimer-Lasers** reduziert werden. Dadurch wird jedoch die Position des Fokus relativ zum Partikelstrahl verschoben, was die Trefferwahrscheinlichkeit ändert. Im Extremfall werden keine Partikel mehr getroffen. Dies könnte an der Erzeugung des Laserstrahls liegen. Die Hochspannungsentladung zur Anregung des Excimergases findet vermutlich bei unterschiedlichen Hochspannungen an verschiedenen Stellen statt, so dass sich die Position des Laserstrahls ändert. Daher sollte bei der Untersuchung von Partikeln stets mit gleicher Thyratronspannung gearbeitet werden.

- Durch die **Verschiebung der MgF_2-Linse** entlang des Laserstrahls kann der **Fokus des Ionisationslaserstrahls** aus den Ionisationsbereich verschoben werden. So lässt sich der Fokus vom Partikelstrahl wegbewegen und die Intensität verringern, mit der die Partikel erfasst werden. Bei diesem Vorgehen ist zum Einen die Quantifizierung der auftretenden Intensität schwierig. Und zum Anderen sollte, um eine gute Auflösung im Partikelspektrum zu erreichen, der Ionisationsbereich

[2] In Abschnitt 3.5 wurden Massenspektren von Multiphotonenionisation von Edelgasen gezeigt. Diese Messungen deuten darauf hin, dass zumindest in einem Teil des Laserstrahls Intensitäten auftreten, die um mehrere Größenordnungen höher sind.

möglichst klein gewählt werden. Andernfalls werden die aus dem Partikel verdampften neutralen Moleküle in einem größeren Volumen ionisiert. Ionen gleicher Masse, die dann stark unterschiedliche Anfangsbedingungen haben, lassen sie nicht mehr zeitlich am Detektor fokussieren.

- Mittels einer **Blende** kann ein Teil des **Ionisationslaserstrahls abgeschattet** werden. Dies bietet zusätzlich den Vorteil, dass bei einem inhomogenen Strahlprofil Bereich niedriger Intensität am Rand ausgeblendet werden können. Dieses Verfahren lässt sich mit der eingesetzten mechanischen Irisblende jedoch schlecht quantifizieren und nur bedingt reproduzieren.

- Es bleibt die teilweise **Absorption des Ionisationslaserstrahls** zur Reduktion der Intensität. Dadurch werden die bei den anderen Methoden beschriebenen Probleme vermieden. Wie in Abschnitt 3.4 besprochen, sind bei der eingesetzten Intensität und der Wellenlänge von $\lambda = 193\,\mathrm{nm}$ Gläser aus Herasil und Infrasil dafür besonders gut geeignet[3]. Da bei der folgenden Messung diese beiden Gläser noch nicht zur Verfügung standen, wurden zur Absorption mehrere MgF_2-Fenster benutzt, die bereits durch längeren Gebrauch eine Trübung aufwiesen und eine höhere Absorption zeigten als unbenutzte Gläser.

Abbildung 4.6 zeigt das Ionensignal des C^+-Peaks aus dem Hintergrundspektrum in Abhängigkeit von der Pulsenergie, die nach dem Durchgang des Laserstrahls durch den Ionisationsbereich hinter dem oberen Fenstern mit einem externen Energiemonitor gemessen wurde (Punkt 4 in Abbildung 3.8 auf Seite 39). Der C^+-Peaks wird als Maß für die im Fokus auftretenden Intensität des Ionisationslaserstrahls angesehen. Der Bildungsprozess ist analog zu der im Abschnitt 3.5 vorgestellten Multiphotonenionisation von Edelgasen, wobei es sich hier, wie auf Seite 54 diskutiert, um das Fragment einer unbekannten Verunreinigung handelt.

Die gezeigten Messungen wurden bei einem Druck im Ionisationsbereich $p_I = 5 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{mbar}$ durchgeführt. Die Verstärkung des Detektor wurde gezielt erhöht, um den Peak über den gesamten Energiebereich klar zu können. Es wurde jeweils über ca. 100 Hintergrundspektren gemittelt, so dass der Fehler der bestimmten Signalhöhe nur wenige mV beträgt. Die Messung der Pulsenergie erfolgte mit dem bereits im Abschnitt 3.4 verwendeten Messkopf LMP-10i der Firma Coherent und dem zugehörigen Field Master GS. Der absolute Fehler wird vom Hersteller mit ca. 10 % angegeben. Relativ schwanken die gemessenen Werte bei Mittelung über mindestens 10 Laserpulse lediglich um

[3]Ein entsprechendes Vorgehen wurde von *Weiss* [1997] für Laserlicht der Wellenlängen $\lambda = 308\,\mathrm{nm}$ beschrieben. Dabei konnte jedoch einfaches Quarzglas verwendet werden, das bei der im SPLAT auftretenden Wellenlänge Totalabsorption zeigt.

ca. 0,02 mJ. Somit sind die relativen Fehler je Messpunkt bzgl. beider Achsen kleiner als die verwendeten Symbole.

Die Pulsenergie wurde durch eine variable Irisblende und mehrere in den Strahlengang gebrachte MgF_2-Fenstern variiert. Die Messpunkte bei gleicher Blendenöffnung und Fensterzahl wurden bei unterschiedlichen Hochspannungen am Thyratron des Excimer-Lasers aufgenommen. Durch die vollständig geöffnete Blende ($b = 10\,mm$) wird der Laserstrahl nicht geschwächt. Man erkennt eine stetige Zunahmen des Ionensignals des C^+-Peaks und somit der Intensität im Fokus mit steigender Pulsenergie. Mit Hilfe eines „Least-Square-Fits" wurde eine Exponentialfunktion durch die Messdaten gelegt. Die Abweichung vom erwarteten linearen Zusammenhang ist wahrscheinlich auf die Sättigung des Detektors zurückzuführen.

Reduziert man nun die Öffnung der Irisblende auf $b = 5\,mm$ so geht die Pulsenergie zurück. Das Ionensignal des C^+-Peaks wird jedoch nicht im gleichen Maße verringert. Dies spricht dafür, dass die Intensität im Fokus für gleiche Pulsenergien beim Einsatz der Blende größer ist. Dies könnte daran liegen, dass Anteile am Rande des Laserstrahls mit geringerer Intensität, die auch ohne Blende nicht in den Fokus gelangen, ausgeblendet werden. Verringert man den Durchmesser der Blende weiter auf $b = 2\,mm$, so ist der

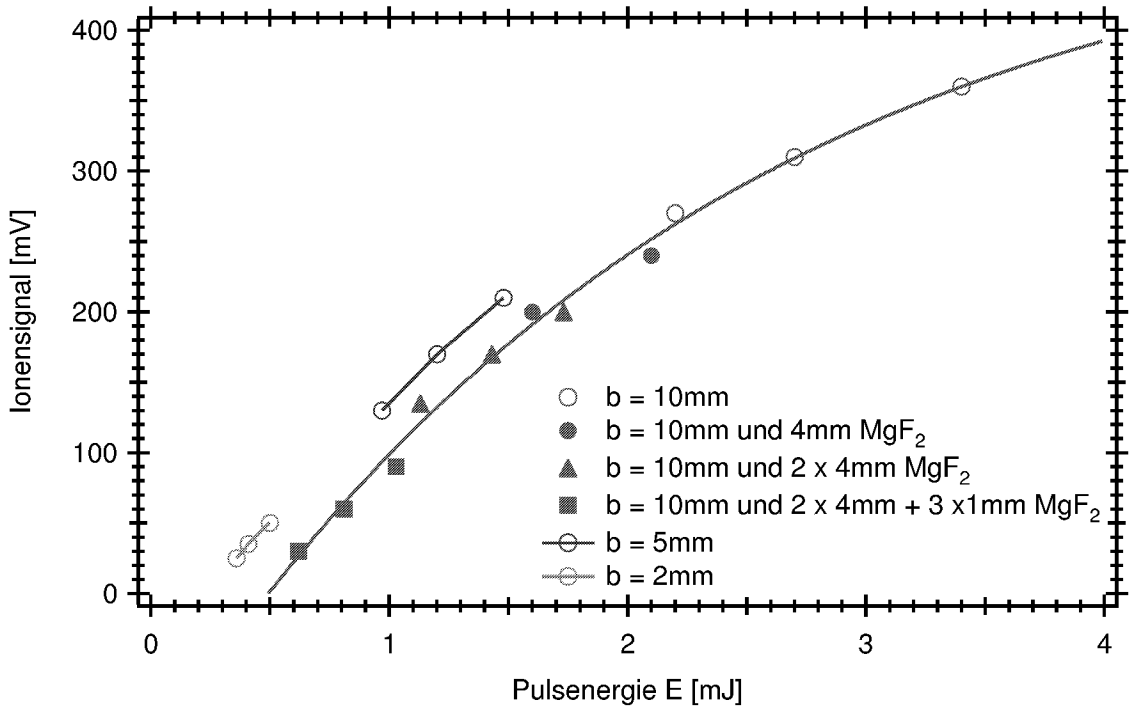

Abbildung 4.6: Peakhöhe des C^+-Peaks im Hintergrundspektrum in Abhängigkeit der Pulsenergie des Ionisationslaserstrahls nach Durchgang durch den Ionisationsbereich als Maß für die Intensität im Fokus. Mit einer variablen Irisblende mit Durchmesser b wurde wurde ein Teil des Strahls ausgeblendet. Zusätzlich wurden MgF_2-Fenstern mit 1 mm bzw. 4 mm Dicke in den Strahlengang gebracht. Die auftretenden Fehler sind kleiner als die verwendeten Symbole.

Effekt noch stärker. Der absolute Verlust der Intensität liegt dann jedoch bei etwa einer Größenordnung, was nicht anzustreben ist.

Auf Grund dieser Messungen und der zuvor geführten allgemeinen Diskussion über die Möglichkeiten der Variation der Intensität im Ionisationsbereich bleibt festzuhalten, dass beim Einsatz des SPLAT eine Blende im Strahlengang des Excimer-Laserstrahls eingesetzt werden sollte. Zur Reduktion der Intensität am Ionisationspunkt sollten bei Bedarf Herasil und/oder Infrasil-Gläser verwendet werden.

Im Folgenden werden Messung von Latex-Partikel mit dem SPLAT vorgestellt, die bei zwei verschiedenen Intensitäten des Ionisationslaserstrahls durchgeführt wurden. Es wurde der in Abbildung 3.3 auf Seite 30 beschriebenen Aufbau verwendet. Abbildung 4.7 zeigt je ein Partikelspektrum positiver und negativer Ionen, die bei der Laser-Desorption/Ionisation eines Partikels mit einer Intensität $I_1 = 8,3 \cdot 10^7\,W/cm^2$ erzeugt wurden. In Abbildung 4.8 ist die gleiche Situation bei $I_2 = 4,4 \cdot 10^8\,W/cm^2$ dargestellt. Auffällig sind große Unterschiede zwischen einzelnen Partikelspektren selbst bei gleicher Intensität. Um weiter gehende Aussagen treffen zu können, wurden die Partikelspektren in vier Gruppen eingeteilt, die in Tabelle 4.2 definiert werden.

Bei beiden Intensitäten konnten Partikelspektren aus allen vier Gruppen beobachtet werden. Beiden ersten beiden Gruppen wurden ausschließlich positive Ionen nachgewiesen. Als Nachweisgrenze wurde eine Peakhöhe von 1 mV festgelegt. Peaks dieser Höhe können bei dem auftretenden Rauschen von ca. 0,5 mV eindeutig erkannt werden. In Gruppe drei und vier wurden Partikelspektren zusammengefasst, die auch negative Ionen aufweisen. Bei den Spektren positiver Ionen der Gruppe drei sind Ionen bis zu einer Masse größer 200 amu zu beobachten. In Gruppe vier sind alle Spektren zusammengefasst, die ab Masse 150 amu keine nachweisbaren Signale mehr zeigen. Die Einteilung wurde willkürlich festgelegt, wobei charakteristische Unterschiede zwischen den einzelnen

negative Ionen	positive Ionen	Gruppe	Anteil [%]	
			I_1	I_2
nicht nachweisbar	nicht nachweisbar		92,7	83,7
nicht nachweisbar	max. Peakhöhe < 15 mV	1	1,4	6,2
	max. Peakhöhe > 15 mV	2	1,7	5,1
vorhanden	Peaks auch bei m > 150 amu	3	3,5	3,9
	keine Peaks bei m > 150 amu	4	0,7	1,7

Tabelle 4.2: Aufteilung der Partikelspektren von Latex aus Abbildung 4.7 und 4.8 in vier Gruppen. Für $I_1 = 8,3 \cdot 10^7\,W/cm^2$ konnten bei insgesamt 7,3 % der detektierten Partikel Ionensignale beobachtet werden. In 65 Minuten wurden $N = 287$ Partikel detektiert. Für $I_2 = 4,4 \cdot 10^8\,W/cm^2$ lag der Anteil der Massenspektren, die Ionensignale enthielten, bei 16,3 % der $N = 178$ detektieren Partikel, die in 23 Minuten aufgezeichnet wurden.

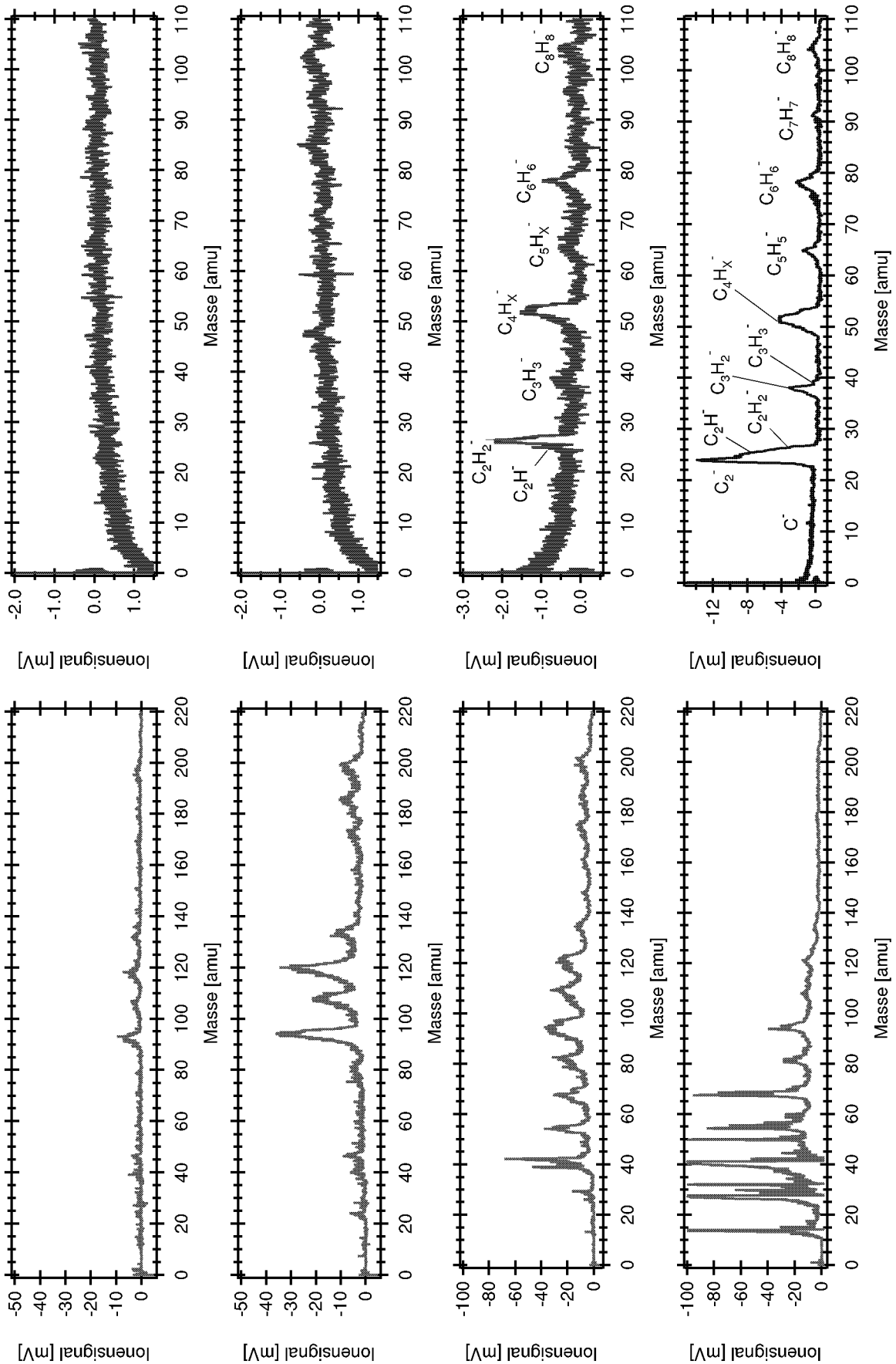

Abbildung 4.7: Partikelspektren positiver (links) und negativer (rechts) Ionen von jeweils einem Latex-Partikel ($d = 2{,}5\,\mu m$) aus den in Tabelle 4.2 definierten vier Gruppen bei der Laserintensität im Fokus $I_1 = 8{,}3 \cdot 10^7\,W/cm^2$ ($p_I = 10^{-6}\,mbar$).

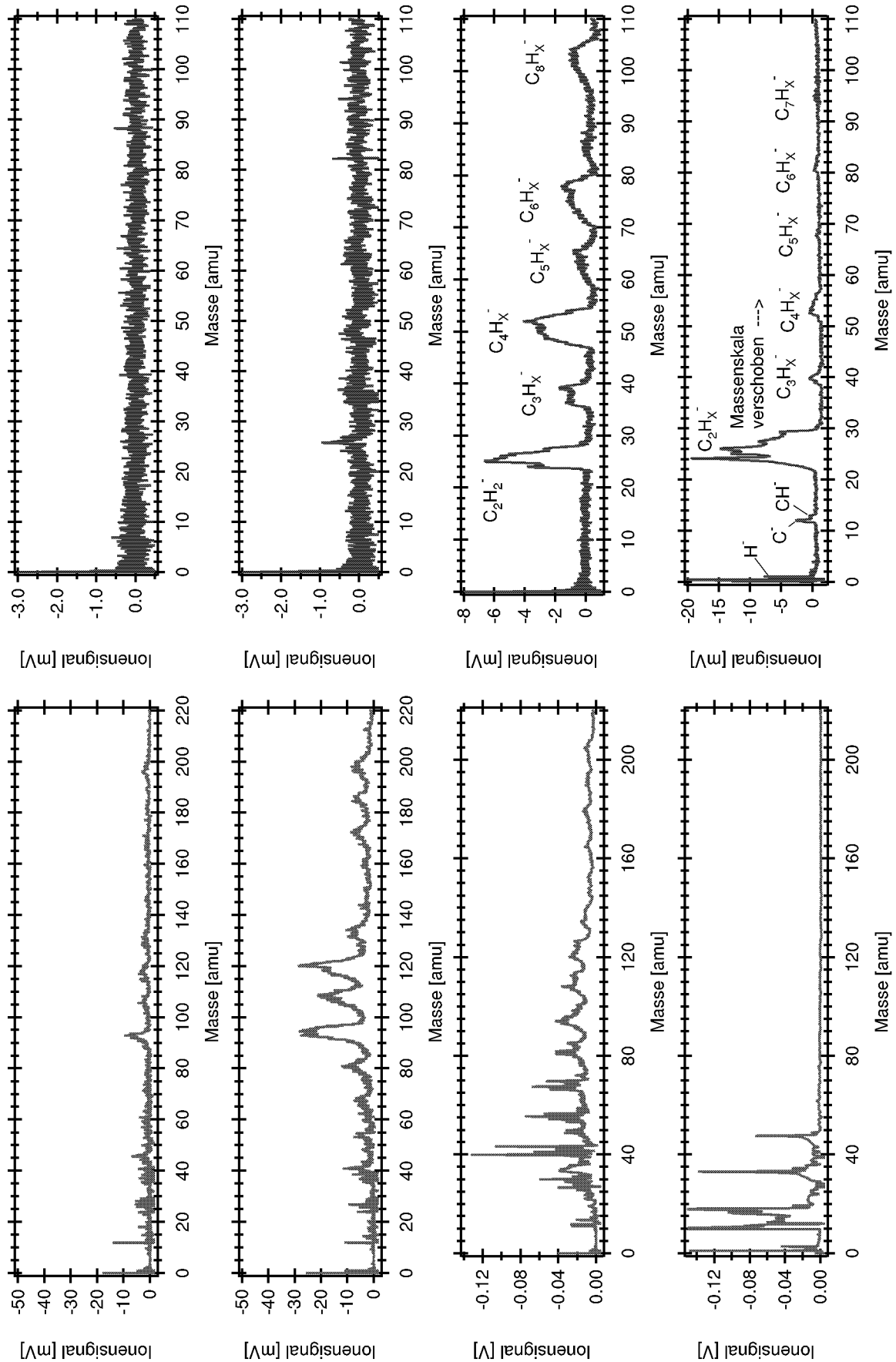

Abbildung 4.8: Partikelspektren positiver (links) und negativer (rechts) Ionen von jeweils einem Latex-Partikel ($d = 2{,}5\,\mu m$) aus den in Tabelle 4.2 definierten vier Gruppen) bei der Laserintensität im Fokus $I_2 = 4,4 \cdot 10^8\,W/cm^2$ ($p_I = 10^{-6}$ mbar).

Gruppen beachtet wurden.

Die starke Variation zwischen den einzelnen Gruppen könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Partikel in einem anderen Bereich des Ionisationslaserstrahls getroffen wurden und so bei unterschiedlichen Intensitäten verdampft und ionisiert werden. Bei dieser Messung wurde noch keine Blende verwendet, wie sie bei der Diskussion der Methoden zur Variation der Intensität des Laserstrahls zu Beginn diese Abschnittes vorgeschlagen wurde. Dies würde auch die Unterschiede zwischen den Partikelspektren bei den beiden Intensitäten erklären. Bei der höhere Intensität im Ionisationslaserstrahl wurden bei mehr als doppelt so vielen detektierten Partikeln Ionenbildung beobachtet. Dies geht hauptsächlich zugunsten der ersten beiden Gruppen. Das könnte daran liegen, dass am Rand des Laserstrahls ein größerer Bereich vorliegt, in dem der Schwellwert der Intensität, bei dem Ionen produziert werden, überschritten wird. Bei Gruppe 4 beobachtet man bei höherer Intensität stärkere Fragmentierung und auch das Auftreten von Peakverbreiterungen und Verschiebung der Massenskala, wie sie in Abschnitt 4.1 bei Partikelspektren von Ammoniumsulfatdiskutiert wurde. Teilweise übersteigen die Peakhöhen den gewählte Spannungsbereich (100 mV bei I_1 und 150 mV bei I_2), was wiederum verstärkt bei I_2 auftritt.

Bei den hier als Latex bezeichneten Partikeln handelt es sich um Polystyrol. Dessen Monomer Styrol (C_8H_8) besteht aus einem Benzol-Ring und einer Vinylgruppe (C_2H_3). Aufgrund der geringen Auflösung, die bisher mit dem SPLAT erreicht wurde, konnten die entstehenden C_XH_Y-Peaks vor allem bei den positiven Ionen nicht aufgelöst werden. Grundsätzlich erkennt man die sich wiederholenden CH-Gruppen im Abstand von 13 amu. Lediglich bei kleinen Massen ($X = 1, 2, 3$) konnten Einzelpeaks beobachtet werden. In den auf Seite 70 diskutierten Abbildungen 4.10 und 4.11 sind Ausschnitte einzelner Partikelspektren gezeigt, in denen Einzelpeaks zu sehen sind. Bei den Partikelspektren negativer Ionen erkennt man die chemische Struktur besser. Besonders auffällig ist das Verhältnis der einzelnen $C_nH_n^-$-Peaks in den Partikelspektren der Gruppe 3, die das typisches Fragmentierungsschema von Benzol zeigen.

Die in Abbildung 4.9 gezeigten Partikelspektren von Ionen, die mit Laser-Desorption/Ionisation bei einer Wellenlänge $\lambda = 266$ nm aus einem Latex-Partikels mit $d = 0{,}08\,\mu$m Durchmesser erzeugt wurden, stammen von *Gälli et al.* [2001] und wurden mit dem bereits in Abschnitt 3.2 erwähnten ATOFMS der Gruppe um K. Prather an der University of California-Riverside aufgenommen. Sie weißen wesentlich stärkere Fragmentierung auf als die mit SPLAT aufgezeichneten Partikelspektren. Das lässt auf einen höhere Intensität des Ionisationslaserstrahls schließen. Dies wurde von *Gälli et al.* [2001] nicht angegeben. Durch den Einsatz eines Reflektrons bei beiden Polaritäten konnte, wie am Ende von Abschnitt 2.6 erläutert, eine hohe Auflösung erreicht

werden, so dass alle beobachteten Peaks eindeutig getrennt werden konnten. Bei den gezeigten Messungen eines sehr kleinen Partikels ist jedoch zu erwarten, dass wesentlich weniger Ionen produziert werden und es nicht zu Problemen durch Raumladungseffekte und der daraus resultierenden Verschiebung in der Massenskala kommt. Die identischen Signalhöhen der größten Peaks lassen darauf schließen, dass diese Signale den eingestellten Spannungsbereich überschritten haben. Eine Aussage über das relative Auftreten der einzelnen Fragmente ist dadurch nicht möglich.

Zum Abschluss dieses Abschnitts werden in den Abbildungen 4.10 und 4.11 werden Deailausschnitten aus dem jeweils dritte Partikelspektrum positiver Ionen aus Abbildung 4.7 bzw. 4.8 gezeigt. Sie zeigen, dass es mit SPLAT möglich ist benachbarte Kohlenwasserstoffpeaks ($\Delta m = 1\,\text{amu}$) auch in Partikelspektren zu trennen. Die Auflösung in Abbildung 4.11 beträgt $\frac{\text{m}}{\Delta\text{m}} = 130$ und ist somit sogar besser als die im Abschnitt 3.5 bei der Multiphotonenionisation von Edelgasen bestimmte. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits von *Prather et al.* [1994] beim Vergleich von Partikel- und Hintergrundspektren dokumentiert. Die Ursache könnten in dem wesentlich kleineren Ionisationsbereich um

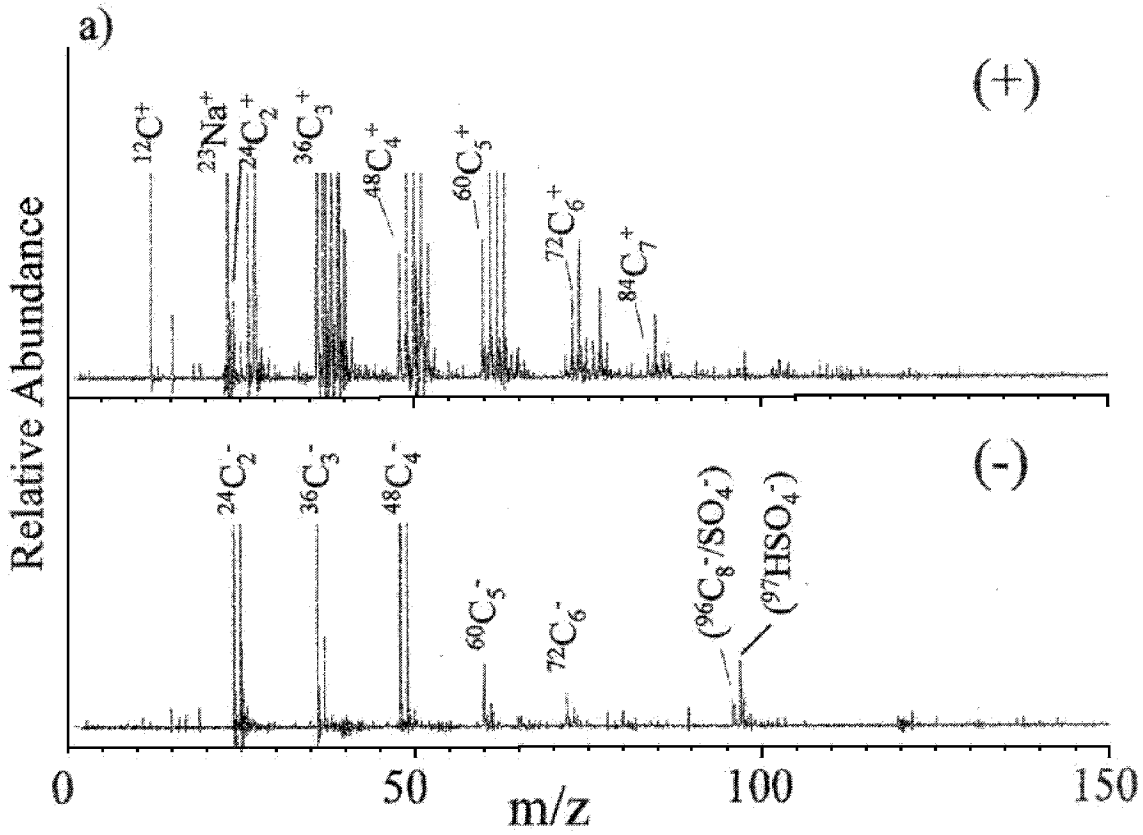

Abbildung 4.9: Partikelspektren positiver (+) und negativer (-) Ionen erzeugt durch Laser-Desorption/Ionisation bei $\lambda = 266\,\text{nm}$ aus einem Latex-Partikel ($\text{d} = 0{,}08\,\mu\text{m}$) nach *Gälli et al.* [2001].

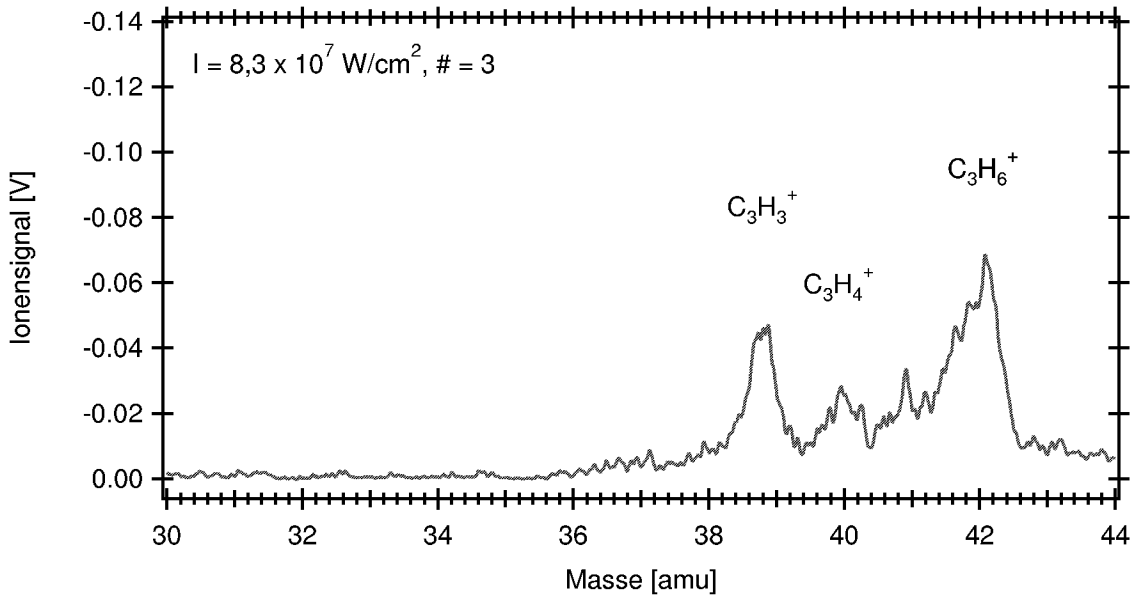

Abbildung 4.10: Detail aus dem dritten Partikelspektrum der positiven Ionen in Abbildung 4.7, das bei $I_1 = 8,3 \cdot 10^7\,W/cm^2$ aufgenommen wurde. Mindestens die drei Peaks der Masse 39 amu ($C_3H_3^+$), 40 amu ($C_3H_4^+$) und 42 amu ($C_3H_6^+$) sind deutlich getrennt.

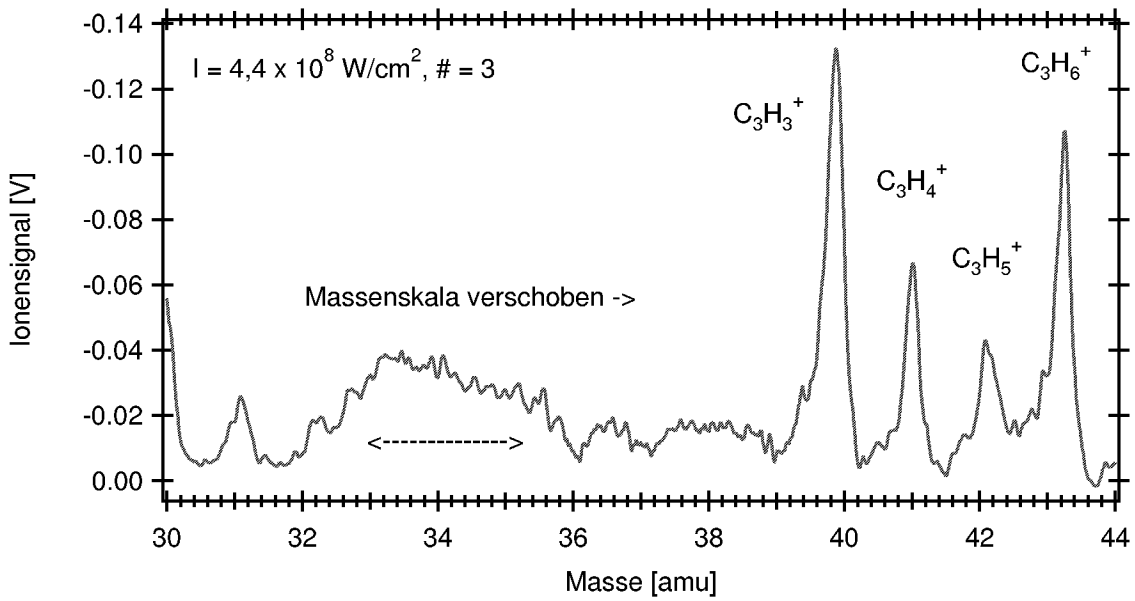

Abbildung 4.11: Detail aus dem dritten Partikelspektrum der positiven Ionen in Abbildung 4.8, das bei $I_2 = 4,4 \cdot 10^8\,W/cm^2$ aufgenommen wurde. Die beobachteten Peaks sind gegenüber den in Abbildung 4.10 dargestellten besser aufgelöst. Die Massenskala ist jedoch ab m = 34 amu leicht verschoben (s. Text).

das Partikel (wenige μm) gegenüber dem gesamten Strahlprofil von über 100 μm liegen, in dem das Restgas ionisiert wird.

Abbildung 4.11 zeigt um Masse 34 amu eine Verschiebung der Massenskala. Dieser Effekt trat besonders bei Partikelspektren auf, die mit der höhere Intensität I_2 aufgezeichnet wurden. Neben der bereits geführten Diskussion über Raumladungseffekte konnte aus den vorliegenden Daten keine Erklärung gefunden werden das diese Phänomen bei Partikelspektren der Gruppe 3 überwiegend bei dieser Masse auftrat. Dass es sich eindeutig um eine Verschiebung der Massenskala handelt, konnte auch im Vergleich mit den hier nicht gezeigten Hintergrundspektren überprüft werden. Zusätzliche Untersuchungen bei unterschiedlichen Intensitäten im Ionisationslaserstrahls und kleineren Latex-Partikeln, bei denen weniger Ionen entstehen und ein vermeintlicher Raumladungseffekt erst mit größerer Intensität am Ionisationspunkt auftreten sollte, sind in Zukunft durchzuführen.

Im vorliegenden Abschnitt konnten Partikelspektren, die mit dem SPLAT aufgenommen wurden, von positive und negativer Ionen gezeigt werden, die durch Laser-Desorption/Ionisation bei unterschiedlichen Intensitäten aus jeweils einem Latex-Partikel erzeugt wurden. Durch die Reduktion des Druckes im Ionisationsbereich, die im Abschnitt 4.1 dokumentiert wurden, und die zu Beginn dieses Abschnitts diskutierte gezielte Variation der Intensität am Ionisationspunkt konnten in den Partikelspektren die charakteristische chemische Signatur von Polystyrol-Latex beobachtet werden. Es wurde gezeigt, das mit SPLAT in Partikelspektren eine Auflösung $\frac{m}{\Delta m} > 100$ erreicht werden kann. Häufig trat der Fall auf, dass positive aber keine negativen Ionen nachgewiesen werden konnten, was auf geringere Intensitäten am Ionisationspunkt zurückgeführt wurde. Dies deckt sich mit den von *Thomson et al.* [1997] durchgeführten Untersuchungen, die bei zahlreichen Substanzen eine höhere Intensitätsschwelle für die Bildung von negativen Ionen als bei positiven Ionen festgestellt haben.

4.3 Massenspektren verschiedener Testaerosole

Abbildung 4.12 zeigt Partikelspektren von drei Ammoniumnitrat-Partikeln, die bei der Laserintensität $I = 2,8 \cdot 10^8\,W/cm^2$ und dem Druck $p_I = 10^{-5}$ mbar im Ionisationsbereich aufgezeichnet wurden. Die Messungen wurden bei den gleichen Bedingungen durchgeführt, die auch bei den im Abschnitt 4.1 in Abbildung 4.3 gezeigten Partikelspektren von Ammoniumsulfatvorlagen. Wie dort bereits besprochen, bereiten auch hier die hohen Ionensignale des Hintergrundspektrums Probleme bei der Subtraktion. Es treten wiederum auch Raumladungseffekte (s. Seite 59) auf, die zu einer Verschiebung der Massenskala führen. Entsprechende Messungen nach der in Abschnitt 4.1 dokumentierten Druckreduktion auf $p_I = 10^{-6}$ mbar sind vorgesehen. Trotz allem lassen sich die bereits

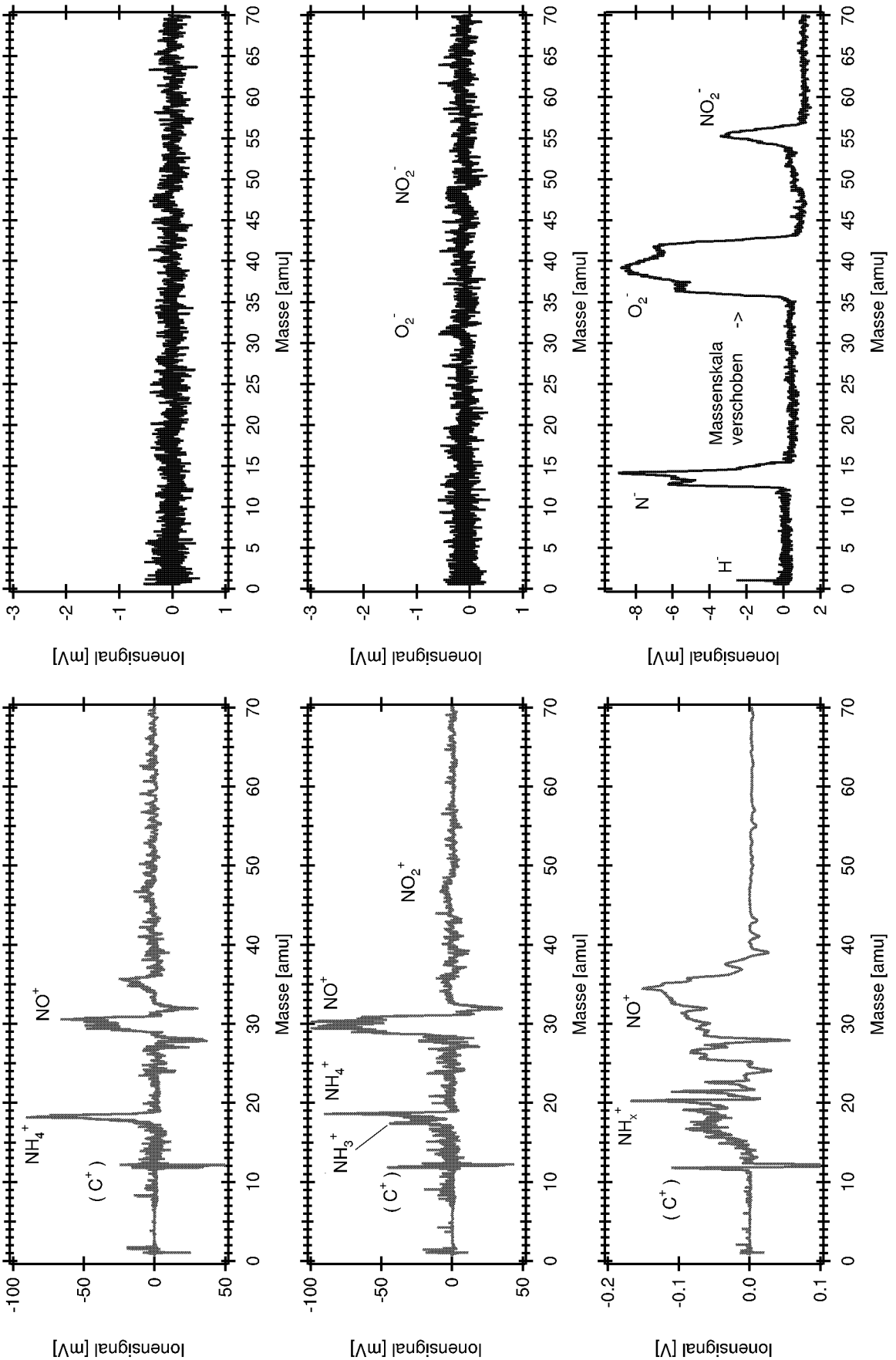

Abbildung 4.12: Partikelspektren positiver (links) und negativer (rechts) Ionen von drei verschiedenen NH_4NO_3-Partikeln mit der Laserintensität im Fokus $I = 2,8 \cdot 10^8\,W/cm^2$ und dem Druck im Ionisationsbereich $p_I = 10^{-5}$ mbar.

beobachteten positiven (*Liu et al.* [2000]) und negativen (*Johnston* [2000]) Ionen, die in Tabelle 4.3 aufgelistet sind, in den Partikelspektren wiederfinden.

Zum Abschluss dieses Kapitels werden noch einmal bereits gezeigte Partikelspektren aller mit SPLAT im Labor bisher gemessener Substanzen präsentiert. In Abbildung 4.13 wurden Partikelspektren von Ammoniumsulfat-, Ammoniumnitrat- und Latex-Partikeln zusammengestellt. Anders als bei der bisher gewählten Darstellung werden Partikelspektren positiver und negativer Ionen von zwei unterschiedlichen Partikeln je Substanz gezeigt. Es ist jeweils ein Partikelspektrum ausgewählt worden, das charakteristisch für die chemische Zusammensetzung des Partikels ist. Selbst mit lediglich einem Partikelspektrum von Ionen einer Polarität scheint die Zuordnung unbekannter Partikel in Ausnahmefällen möglich. Die Aussagekraft beider Partikelspektren zu einem Partikel ist, wie in diesem Kapitel deutlich wurde, jedoch wesentlich größer.

Mit dieser Betrachtung sollte eine kurze Zusammenfassung diese Kapitels gegeben werden. Darin wurde gezeigt, das es möglich ist mit SPLAT Partikelspektren positiver und negativer Ionen simultan von einem Partikel aufzuzeichnen. In den Partikelspektren lassen sich die chemischen Komponenten der untersuchten Partikel eindeutig nachweisen. In Abschnitt 4.1 wurde gezeigt das durch Reduktion des Druckes auf $p_I \leq 10^{-6}$ mbar sich die Qualität der Partikelspektren erheblich verbessern lässt. Mit der teilweisen Absorbtion des Ionisationslaserstrahls wurde in Abschnitt 4.2 eine geeignete Methode vorgestellt die Intensität am Ionisationspunkt gezielt zu variieren. Insgesamt konnte die Funktionsfähigkeit des SPLAT gezeigt werden. Es bleibt Raum für weitergehende Verbesserungen.

Masse [amu]	positive Ionen	Masse [amu]	negative Ionen
1	H^+	1	H^-
14	N^+	14	N^-
17	$NH_3{}^+$	32	$O_2{}^-$
18	$NH_4{}^+$	46	$NO_2{}^-$
35	$NH_4NH_3{}^+$	62	$NO_3{}^-$
46	$NO_2{}^+$		

Tabelle 4.3: Durch Laser-Desorption/Ionisation aus NH_4NO_3-Partikeln erzeugte Ionen (teilweise nach *Liu et al.* [2000] und *Johnston* [2000]).

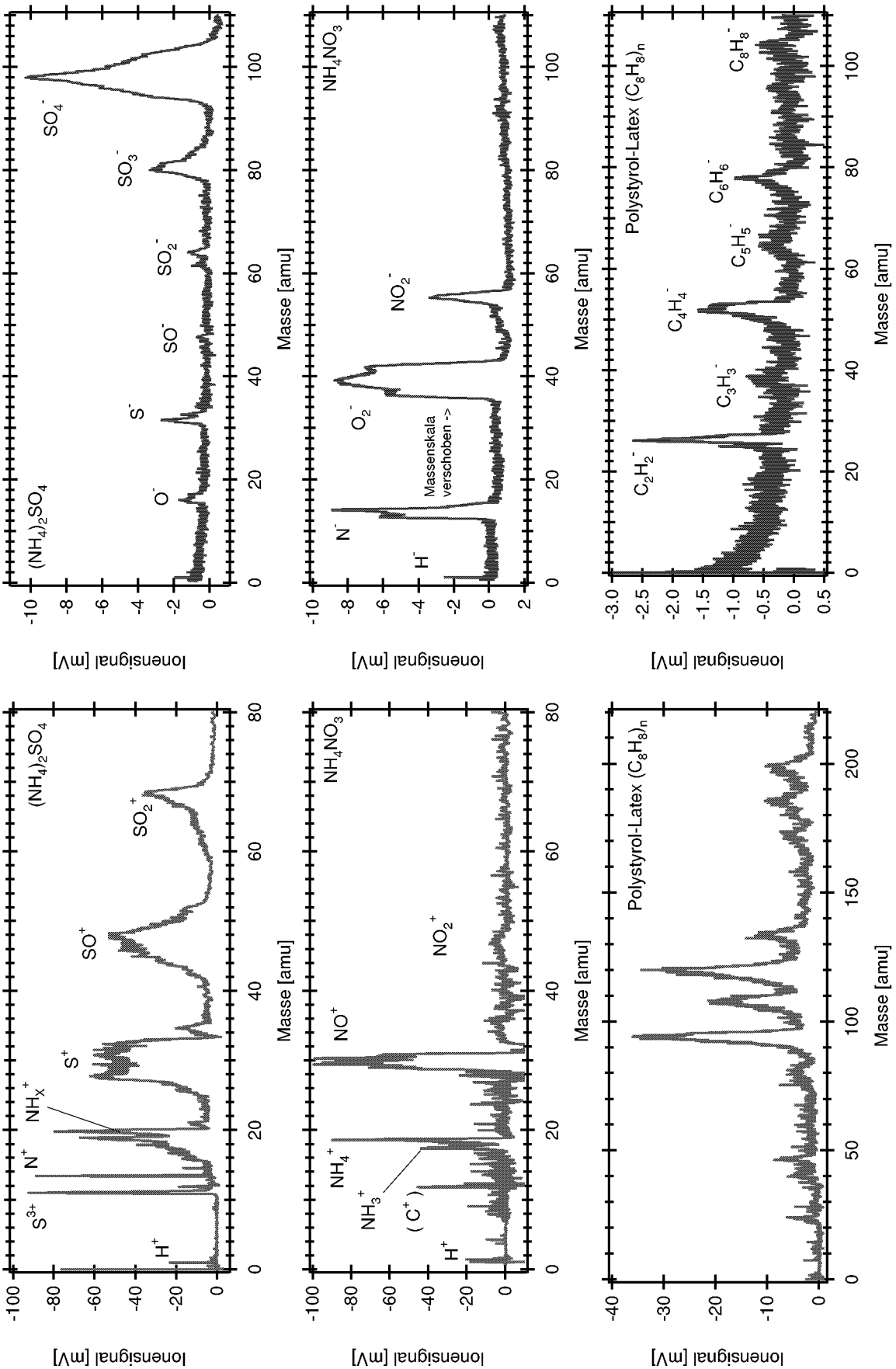

Abbildung 4.13: Partikelspektren positiver (links) und negativer (rechts) Ionen von sechs unterschiedlichen Partikeln unter den verschiedenen in diesem Kapitel besprochenen Bedingungen, positive und negative Spektren gehören nicht zum gleichen Partikel.

Kapitel 5

Die Feldmesskampagne MINOS

Bei der Mediterranean Intensive Oxidant Study (MINOS), die im Sommer 2001 unter internationaler Beteiligung auf der Insel Kreta durchgeführt wurde, ist das SPLAT zum ersten Mal zu Feldmessungen eingesetzt worden. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aller betriebenen Instrumente konnten Schichten verschmutzter Luft vom Boden bis zu einer Höhe von 15 km nachgewiesen werden (*Lelieveld et al.* [2002]). In der bodennahen Grenzschicht kommt es in der gesamten Region zu einer hohen Belastung der Luft durch verschmutzte Luftmassen aus West- und Osteuropa. Aerosolpartikel verringern dabei die solare Einstrahlung und beeinflussen die Niederschlagsrate und -intensität. Von der mittleren Troposphäre bis in die untere Stratosphäre konnten verschmutzte Luftmassen aus Nordamerika und Asien nachgewiesen werden.

In Abschnitt 5.1 werden die beteiligen Institute aufgeführt, die ihre Instrumente zum einen auf einem Forschungsflugzeug des DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt) und zum anderen in der Nähe einer meteorologischen Messstation der Universität Kreta betrieben haben. Der Standort der von Boden aus durchgeführten Messungen direkt an der Nordostküste Kretas war so gewählt, dass er weitgehend unbeeinflusst von lokalen Emissionen war. Das SPLAT wurde in diesem Rahmen in einem Laborkontainer des Forschungszentrums Jülich zusammen mit zahlreichen anderen Partikelmessgeräten von der Universität und dem Max-Planck-Institut (MPI) für Chemie in Mainz betrieben. Darunter war auch ein vom MPI erstmals eingesetztes Aerosolmassenspektrometer AMS der Firma Aerodyne zur Messung der chemischen Zusammensetzung einer externen Mischung kleinster Aerosolpartikel. Die Probennahme und der Messaufbau werden in Abschnitt 5.2 beschrieben.

Aus der Vielzahl der erzielten Ergebnisse lässt sich der Schluss ziehen, dass Partikel kleiner 1 μm hauptsächlich aus Ammoniumsulfat und die mit SPLAT gemessenen größeren Partikel vorwiegend aus mineralischen Aerosolpartikeln bestehen (*Schneider et al.* [2002]), die bei den herrschenden hohen Windgeschwindigkeiten vom Boden aufgewirbelt

werden. Die Analyse der mit SPLAT aufgezeichneten Partikelspektren individueller atmosphärischer Aerosolpartikel wird im Abschnitt 5.3 vorgestellt und es werden typische Partikelspektren gezeigt.

5.1 Beteiligte Forschungsinstitute und Instrumente

Die Feldmesskampagne MINOS wurde im Sommer 2001 unter der Federführung des Max-Planck-Instituts (MPI) für Chemie in Mainz in Zusammenarbeit mit einer Vielzahl internationaler Forschungseinrichtungen auf Kreta durchgeführt. Das östliche Mittelmeer wurde ausgewählt, da Modellrechnungen eine hohe Ozonkonzentrationen in der Troposphäre und eine starke Belastung durch Aerosole während der Sommermonaten vorhergesagt haben. Beides wird von Luftmassen aus stark verschmutzten Regionen verursacht und führt zu einer Verschlechterung der Luftqualität auf Kreta. Die Erforschung dieser regionalen Effekte im Zusammenhang mit den globalen Folgen der Luftverschmutzung war Gegenstand der Feldmesskampagne *MINOS* [2001].

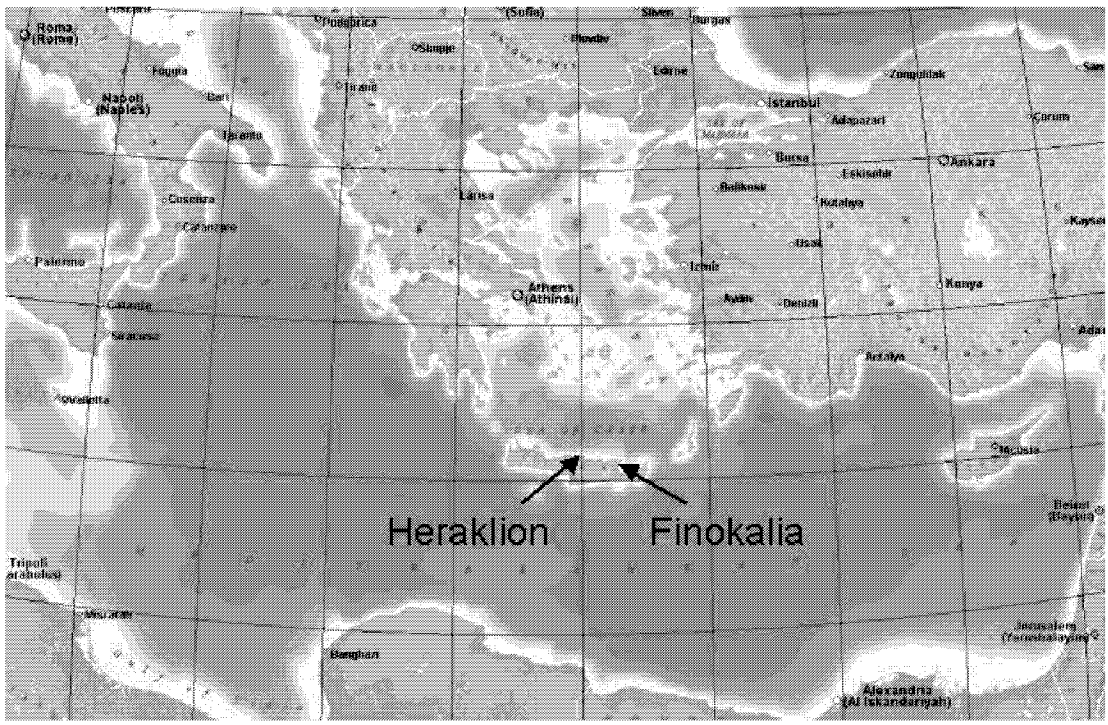

Abbildung 5.1: Standorte während der Feldmesskampagne MINOS. Auf dem Flughafen Heraklion war das Forschungsflugzeug und die dabei beteiligten Arbeitsgruppen stationiert. In Finokalia wurden die bodengestützten Messungen durchgeführt (*MINOS* [2001]).

Auf der Karte in Abbildung 5.1 sind die beiden während MINOS betriebenen Standorte dargestellt. Auf dem Flughafen in Heraklion war das Forschungsflugzeug Falcon des DLR und die Arbeitsgruppen stationiert, die an Bord der Falcon ihre Instrumente betrieben haben. An Bord waren Partikelkonzentration mit einem Kondensationskernzähler sowie Absorption der solaren Strahlung durch Aerosolpartikel mit einem Ruß-Absorption-Photometer gemessen, beide vom Institut für Physik der Atmosphäre am DLR. Außerdem waren mehrere Spurengasinstrumente des DLR und des MPI darunter auch ein Massenspektrometer zur Analyse gasförmiger Organischer Verbindungen, sowie ein Gas-Chromatograph des Institute for Marine and Atmospheric Research, Utrecht integriert. Für detailierte Informationen wird auf die Homepage von *MINOS* [2001] verwiesen.

In der Nähe der von der Universität Kreta permanent betriebenen meteorologischen Messstation bei Finokalia an der Nordostküste wurden drei Laborcontainer des Deutschen Wetterdienst (DWD) in Hohenpeissenberg, des MPI für Chemie in Mainz und des Instituts für stratosphärische Chemie (ICG-I) am Forschungszentrum Jülich aufgestellt.

Messgröße	Messverfahren	Institut
Chemische Zusammensetzung von Aerosolen	Aerosolmassenspektrometer (SPLAT, AMS)	Uni Mainz / MPI ICG-I
Aerosolgrößenverteilung	PCS-2000/2010	Uni Mainz / MPI
Aerosolanzahlkonzentration	CPC	Uni Mainz / MPI
Chemische Zusammensetzung von Aerosolen	Ionenchromatography (Filterproben)	Universität Kreta
Aerosolkonzentration, Größenverteilung	CPC Particle Sizer (DSP 3040)	Universität Kreta LSCE
Aerosolzusammensetzung, Massenverteilung	Moudi Impaktor	Universität Kreta
(In)organischer Kohlenstoff in Aerosolen	Dekati Impaktor	Universität Kreta
Aerosolgrößenverteilung	GRIMM	LSCE
Chemische Zusammensetzung von Aerosolen	HPLC-MS-MS (Filterproben)	MPI
Aerosolabsorption	Photoakustisches Spektrometer	MPI
Optische Dichte / Säule H_2O und O_3	Sonnenphotometer	UCSD

Tabelle 5.1: Die während der Feldmesskampagne MINOS in Finokalia eingesetzten Aerosolmessgerät mit dem verwendeten Messverfahren und den verantwortlichen Instituten (*MINOS* [2001]).

Mit den dort und den an der 200 m entfernten meteorologischen Messstation betriebenen Instrumenten wurde ein breites Spektrum von Aerosolparametern (s. Tabelle 5.1) gemessen. Neben der Arbeitsgruppe von Prof. Borrmann waren noch die Universität Kreta, das LSCE, eine weitere Arbeitsgruppe des MPI für Chemie in Mainz sowie das UCSD (University of California, Center for Atmospheric Sciences) beteiligt. Neben den Aerosolmessgeräten wurden noch weitere Instrumente zur Messung von Spurengasen und der solare Strahlung betrieben, unter anderem ein vom DWD betriebenes Massenspektrometer zur Bestimmung der OH und H_2SO_4 Konzentrationen mittels chemischer Ionisation. Die weiteren Instrumente finden sich bei *MINOS* [2001]. Außerdem standen meteorologische Daten von der Universität Kreta und Vorhersagen eines atmosphärenchemischen Modells des MPI für Chemie zur Verfügung.

5.2 Messaufbau im Laborcontainer in Finokalia

Das SPLAT wurde zusammen mit weiteren Instrumenten der Arbeitsgruppe im Laborcontainer des ICG-I nach Kreta transportiert. Darin wurden anschließend die Aerosolmessgeräte aufgebaut. Zur Verfügung standen die beiden optische Partikelzähler PCS-2000 und PSC-2010 der Firma Palas, die die Partikelgrößenverteilung von 0,2μ m bis 20μ m erfassen (s. Anhang A.2) und als Referenz zur Partikelgrößenmessung des SPLAT notwendig sind. Außerdem waren zwei Kondensationskernzähler CPC-3025 der Firma TSI zur Messung der Partikelkonzentration bis 1 μm im Einsatz. Während der Feldmesskampagne kam auch das Aerosolmassenspektrometer AMS der Firma Aerodyne Research Inc. zum Einsatz. Es dient zur Bestimmung der chemischen Komposition einer Mischung von Aerosolpartikeln mit Durchmessern von 0,02 μm bis 1 μm und deckt damit den Bereich der kleinen Partikeln ab, die der Einzelpartikelanalyse wie SPLAT kaum zugänglich sind. Beim AMS werden Partikel mit Hilfe einer aerodynamischen Linse *Liu et al.* [1995a] ins Vakuum überführt und so in einem Strahl auf ein geheiztes Filament fokussiert. Die darauf verdampften Partikelbestandteile werden mittels Elektronenstoß ionisiert und in einem Quadrupolmassenspektrometer nachgewiesen (*Jayne et al.* [2000]).

Nach dem Aufbau der Messgeräte wurde das Strömungsrohrsystem zur Probennahme integriert. Dieses bestand aus zwei getrennten Rohrleitungssystemen, an denen die einzelnen Instrumente angeschlossen waren. Die Probenluft wurde mit einer Pumpe mit einem Saugleistung von 40 m^3/h durch das Strömungsrohrsystem gesaugt. Im vorderen und im hinteren Bereich ragte ein zwei Meter langes Rohr mit einem Innendurchmesser von 62 mm aus dem Dach des Laborcontainers, die beide durch eine 20 cm erhöhte Metallplatte vor Regen und herabfallenden Partikeln geschützt wurden. Zur Durchführung durch das Containerdach wurde von der mechanischen Werkstatt des ICG-I ein Flansch-

system angebracht, dass sich für den Transport verschließen lässt. Abbildung 5.2 zeigt eine Foto aus den Inneren des Laborcontainers, auf dem das vordere Strömungsrohr und dahinter das daran angeschlossenen SPLAT zu sehen sind. Die Position des Einlasssystems des SPLAT macht eine 90° Krümmung im Strömungsrohr notwendig. Die Strömungsverhältnisse wurden jedoch so berechnet, dass Partikel bis zu einer Größe von mindestens 10 μm die Krümmung passieren können (*Schneider und Böttger* [2001]). An der durch das Schaumstoffstück (s. Abbildung 5.2) geschützten Probenentnahmestelle wurde der optischen Partikelzähler PCS-2000 angeschlossen.

Da die mechanische Integration des SPLAT aufgrund des Prototypencharakters noch nicht abgeschlossen ist, musste das Instrument für den Transport fast vollständig ab

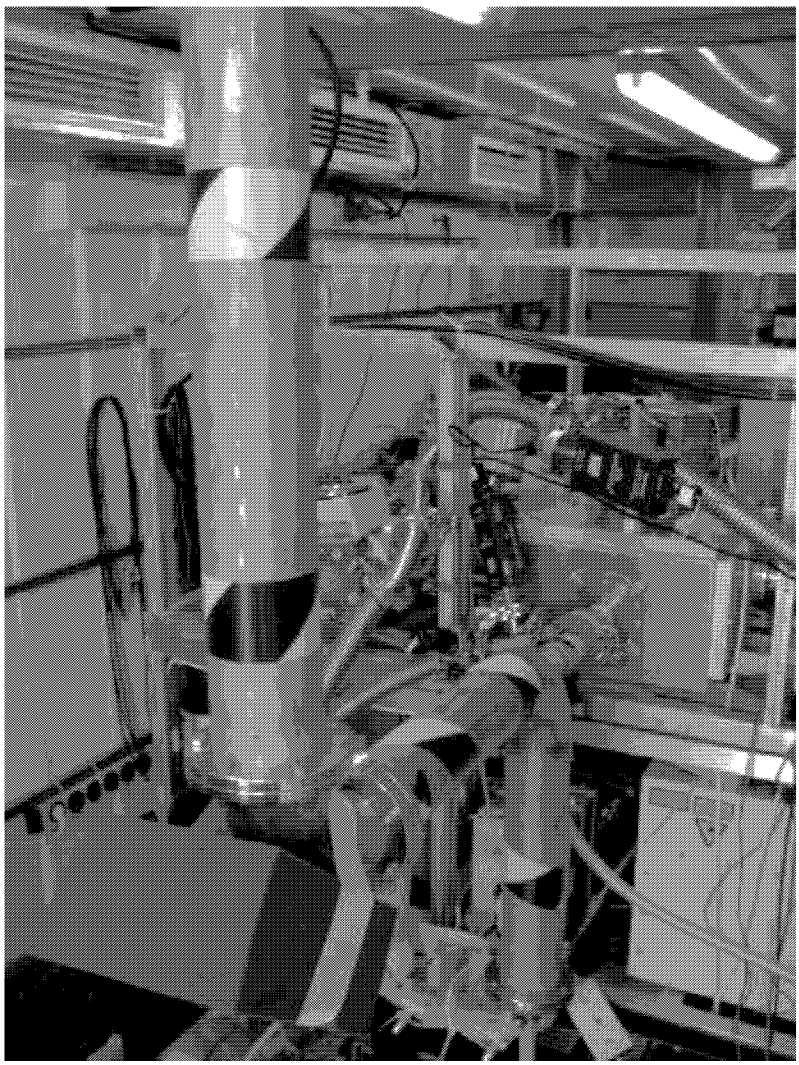

Abbildung 5.2: Strömungsrohrsystem zur Probennahme atmosphärischer Partikel im Laborcontainer (*Bläsner* [2001]).

und in Finokalia wieder aufgebaut werden. Dies erforderte eine komplette zeitaufwendige Justage der wichtigen Komponenten. Die Position der Kapillaren bestimmt sowohl den Druck im Ionisationsbereich (s. Abschnitt 3.1), als auch die Position und Divergenz des Partikelstrahls, der zusammen mit dem Strahlengang des Nd:YAG-Lasers die Detektionsrate bestimmt (s. Abschnitt 3.2). Beide wiederum geben die Bedingungen vor, nach denen der Excimer-Laser und die Triggerelektronik justiert werden müssen, was die Trefferwahrscheinlichkeit festlegt (s. Abschnitt 3.3). Der Druck im Ionisationsbereich hat auf der anderen Seite Auswirkungen auf die Qualität der gewonnenen Partikelspektren, wie es in Abschnitt 4.1 dargestellt wurde. Er hängt jedoch nicht nur von der Position der Kapillaren, sondern auch von dem Restgas im Rezipienten ab, das stetig von den Wänden abgegeben wird und nur durch langes Pumpen reduziert werden kann.

Ein weiteres Hindernis, das es zu überwinden galt, waren abgelagerte Partikel am vakuumseitigen Ende der Kapillaren, die mit einer Lupe nachgewiesen werden konnten. Der gleiche Effekt wurde bei den im Labor durchgeführten Messungen mit Ammoniumnitrat- und Schwefelsäure-Partikeln beobachtet. Er macht sich durch eine leichte Abnahme des Drucks in der Vorvakuumkammer bemerkbar. Obwohl noch Luft durch die Kapillare gelangt, sind die Strömungsverhältnisse am Ende der Kapillare so stark beeinflusst, dass eine Partikelmessung unmöglich wird. Trotz Spülens der Kapillare und Pumpens bei geschlossener Kapillare, was bei Ammoniumnitrat-Partikeln hilft, konnte der vorherige Zustand nicht wiederhergestellt werden. Es könnte sich dabei um schwer lösliche und schwer flüchtige Substanzen gehalten haben. Der Effekt der Ablagerung könnte durch die teilweise sehr hohe Luftfeuchtigkeit auf Kreta begünstigt worden sein. In Konsequenz einer verstopften Kapillare musste diese ausgetauscht und das gesamte System wieder neu justiert werden. Dies und mehrere nächtliche Stromausfälle im Laborcontainer, die eine Belüftung des Rezipienten aufgrund der sich abschaltenden Turbomolekularpumpen zur Folge hatten, haben die Messungen behindert.

Unter den beschriebenen Bedingungen konnten während der vier Wochen dauernde MINOS-Kampagne an mehreren Tagen insgesamt ca. 10 Stunden lang atmosphärische Aerosolpartikel untersucht werden. Die am 18.08.01 mit SPLAT gemessene Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 5.3 dargestellte. Berücksichtigt wurden alle mit der Detektionsoptik nachgewiesenen Partikel. Diese von *Bläsner* [2001] ausgewerteten Daten zeigen im Vergleich mit dem optischen Partikelzähler PCS-2000 die erwartete größenabhängige Transmissionseffizienz des Einlasssystems. Es konnten mit SPLAT Partikel zwischen 0,3 μm und 5 μm detektiert werden. Nach *Roedel* [1994] entspricht dieser Bereich atmosphärischen Partikeln aus der Akkumulationsmode, die den größten Oberflächenanteil zur Verfügung stellen, und dem unteren Teil der Dispersionsmode, die den Hauptteil zum Volumen der atmosphärischen Partikel beitragen. Partikel der Nu-

kleationsmode (kleiner 50 nm) sind optischen Messverfahren wie der Partikeldetektion beim SPLAT nicht zugänglich.

Von den detektierten Partikeln stehen, wie im Abschnitt 3.2 besprochen, nur teilweise Massenspektren zur Verfügung, da wegen der Totzeit der Datenerfassung nicht alle Spektren abgespeichert werden. Dabei war bei den während MINOS aufgezeichneten Daten statistisch unwahrscheinlich häufig zu beobachten, dass zwei Partikel direkt hinter einander detektiert wurden. Dabei wurden zwar zwei UV-Pulse vom Excimer-Laser abgegeben, die Massenspektren des zweiten Partikels konnten jedoch nicht aufgezeichnet werden. Diese trat im Labor wesentlich seltener auf und war, wie in Abschnitt 3.3 abgeschätzt, statistisch gleich verteilt. Dieser Effekt könnte mit den oben besprochenen Ablagerungen am Kapillarenende zusammenhängen. Sich lösende Ablagerungen könnten

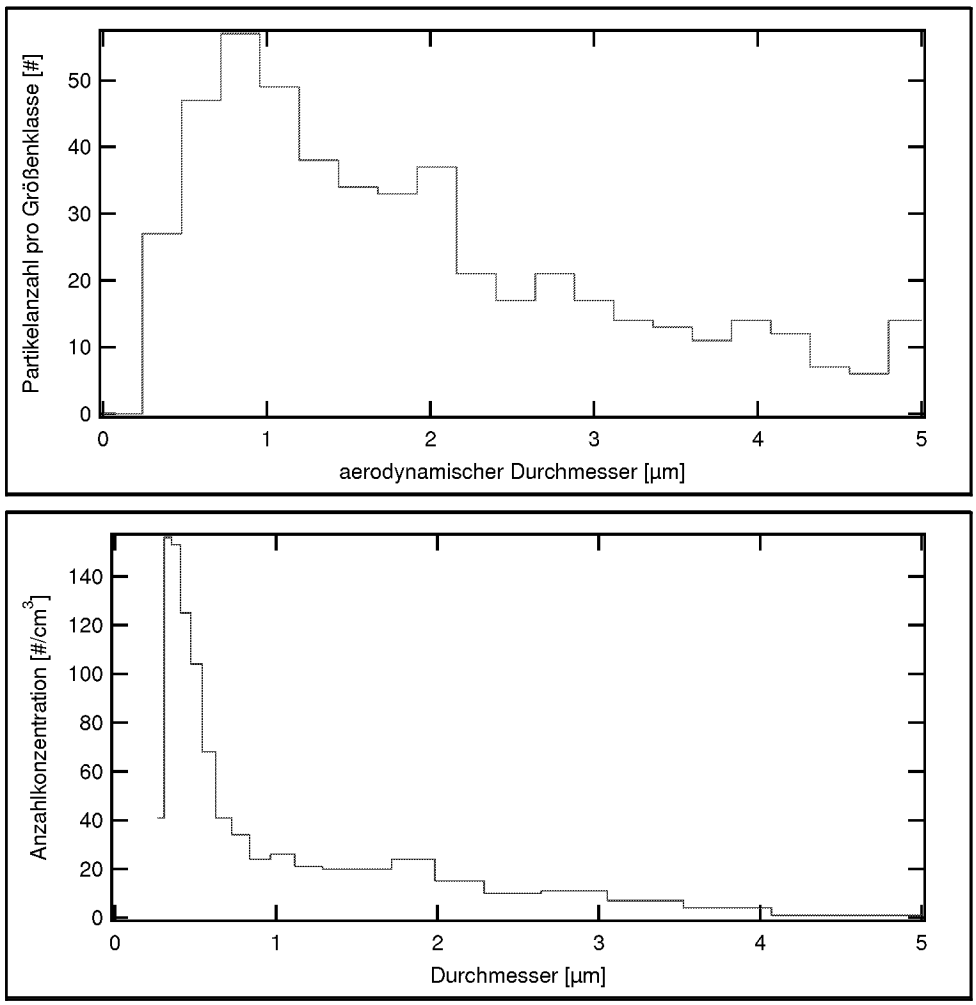

Abbildung 5.3: Anzahlverteilung atmosphärischer Partikel während der Feldmesskampagne MINOS am 18.08.2001. Verglichen werden die mit SPLAT gemessene Partikelanzahl pro Größenklasse und die mit dem PCS-2000 ermittelte Anzahlkonzentration (nach *Bläsner* [2001]).

mehrere Partikel erzeugen und so direkt hintereinander detektiert werden.

Bei den aufgezeichneten Partikelspektren stehen nur Spektren positiver Ionen zur Verfügung. Der Detektor zum Nachweis der negativen Ionen wurde entsprechend des Detektors für positive Ionen mit einer Hochspannung von 0,7 - 0,8 kV pro MCP betrieben. Dies ist zwar ausreichend, um das zu Beginn von Abschnitt 4.1 beschriebenen Elektronensignal aufzuzeichnen, doch nicht um negative Ionen zu detektieren. Aufgrund dieser Erfahrungen wurden die später im Labor gemessenen Partikelspektren negativer Ionen im Kapitel 4 mit Hochspannungen von 0,9 - 1,0 kV am Detektor aufgezeichnet.

Die in Abschnitt 3.3 definierte Trefferwahrscheinlichkeit als Verhältnis der getroffenen Partikel, in Form der aufgezeichneten Partikelspektren, zu allen aufgezeichneten Massenspektren beträgt ca. 5 % und ist somit nur geringfügig kleiner als der im Labor bestimmte Wert. Die Ergebnisse sind mit der Diskussion des nächsten Abschnitts über die gesammelten Partikelspektren in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

5.3 Diskussion atmosphärischer Partikelspektren

Von den 1062 detektierten Partikeln, zu denen auch Massenspektren aufgezeichnet werden konnten, weisen insgesamt 57 Partikelspektren Ionensignale auf, die bei der Laser-Desorption/Ionisation aus einem getroffenen Partikel produziert wurden. Im folgenden Abschnitt soll anhand ausgewählter Partikelspektren gezeigt werden, dass die überwiegende Mehrheit der analysierten Partikel mineralischem Aerosol zugeordnet werden kann (s. Tabelle 5.2). Beispielhaft werden davon drei Partikelspektren in Abbildung 5.5 gezeigt und ausführlich besprochen. Daneben wurden sechs Partikelspektren aufgezeichnet, die eine andere Ionenverteilung zeigen und anschließend diskutiert werden. Aufgrund der ge-

Messdauer	592 min
detektierte Partikel	1062
getroffene Partikel mit Partikelspektrum	57
davon	
mineralische Aerosole	37
verzerrtes Partikelspektrum *	14
sonstige Partikel	6

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der während MINOS aus Partikelspektren von atmosphärischen Aerosolpartikeln gewonnenen Ergebnisse. * Durch Plasmabildung bzw. Raumladung verzerrtes Partikelspektrum. Alle verzerrten Partikelspektren lassen sich unter Vorbehalt dem mineralischen Aerosol zuordnen. Ausgenommen sind zwei Spektren mit sehr hohen Peaks, die in Abbildung 5.9 gezeigt werden, und den sonstigen Partikeln zugerechnet wurden.

ringen Anzahl konnte keine Abhängigkeit zwischen Partikelgröße und der Zuordnung zu einer der in Tabelle 5.2 genannten Gruppen bzw. zur Qualität der Spektren beobachtet werden.

Es konnten, wie im letzten Abschnitt beschrieben, keine Partikelspektren negativer Ionen aufgezeichnet werden. Des weiteren war der Druck im Ionisationsbereich aufgrund der notwendigen geschilderten Justierarbeiten vermutlich erhöht. Berücksichtigt man die gegenüber den Labormessungen höheren Drücke an den Detektoren und das Verhältnis der Peakhöhen aus Hintergrundspektrum und Partikelspektrum (s. Abbildung 5.4 auf Seite 84) im Vergleich zu der Abbildung 4.1 auf Seite 52, so liegt der Schluss nahe, dass der Druck im Ionisationsbereich während der Feldmessungen deutlich über $1 \cdot 10^{-5}$ mbar lag. Als Resultat der Feldmesskampagne MINOS wurde bei späteren Labormessungen an dieser Stelle ein Drucksensor integriert und der Druck im Ionisationsbereich, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, deutlich reduziert.

Die Intensität des Laserstrahls am Ionisationsbereich kann mit max. $5 \cdot 10^8\,\mathrm{W/cm^2}$ abgeschätzt werden. Dabei wurden die am interne Energiemonitor des Excimer-Lasers gemessen Energie von max. 7,5 mJ und die im Abschnitt 3.4 gemachten Überlegungen berücksichtigt. Zu bemerken ist jedoch, dass bei einigen Messungen der Fokus des Ionisationslasers mit Hilfe der MgF_2-Linse um einige Zentimeter gegenüber dem Partikelstrahl verschoben wurde, um die Intensität zu variieren. Die meisten der in Tabelle 5.2 als verzerrte Partikelspektren bezeichneten Spektren wurden mit bei auf den Ionisationspunkt fokussiertem Laserstrahl aufgezeichnet. Bei dieser Linsenposition war des Verhältnis der Partikel bei denen ein verzerrtes bzw. ein normales Partikelspektrum aufgezeichnet wurde ca. 1:1.

In Abbildung 5.4 wird das Hintergrundspektrum bei fokussiertem Laserstrahl im Vergleich zu den Rohdaten eines Partikelspektrums gezeigt. Wie in Abbildung 4.1 auf Seite 52 erkennt man den dominanten C^+-Peak und weitere Kohlenstofflinien. Außerdem sind deutlich der N_2^+ und O_2^+-Peak und etwas kleiner H_2O^+zu sehen. Zum Vergleich werden die Rohdaten eines Partikelspektrums eines Partikelspektrums gezeigt.

Bei den folgenden Partikelspektren wurde das bei den jeweiligen Messungen separat aufgenommene Hintergrundspektrum analog zu Kapitel 4 von den Rohdaten subtrahiert und das Partikelspektrum über 10 Kanäle geglättet. Alle Massenspektren, die während der MINOS-Kampagne aufgezeichnet wurden, zeigen ein ca. 10 mV hohes Störsignal, das in den Rohdaten in einem Abstand von 1,6μs auftaucht, d.h. eine Frequenz von 625kHz besitzt. Die Quelle konnte während der Feldmesskampagne nicht lokalisiert werden. Im Labor trat diese Störung nicht auf. Da sie nicht synchron zu dem Trigerpuls des Excimer-Lasers, also dem Anfang des Massenspektrums ist, wird sie im Hintergrundspektrum weggemittelt. Aus diesem Grund bleibt sie im Partikelspektrum erhalten und

taucht jeweils bei unterschiedlichen Massen auf. Der Abstand in Abhängigkeit der Masse nimmt aufgrund der in Gleichung (2.2) hergeleiteten quadratischen Beziehung zwischen Flugzeit und Masse zu größeren Massen zu. Die Störsignale werden in den folgenden Partikelspektren, soweit bei der gewählten Auflösung sichtbar, mit einem Stern * gekennzeichnet.

Aufgrund der statistischen Schwankung der Peakhöhe bleibt besonders bei großen Peaks des Hintergrundspektrums (C^+, $N_2{}^+$, $O_2{}^+$) teilweise ein Signal im Partikelspektrum zurück. Vor allem wenn die Peakform ungewöhnlich verzerrt gegenüber den normale Peaks ist, kann dieses Signal nicht als Ionenpeak des Partikelspektrums interpretiert werden.

Abbildung 5.5 zeigt drei typische Partikelspektren, die in Tabelle 5.2 der Gruppe der mineralischen Aerosole zugeordneten wurden. Der größte reguläre Peak bei Massen 40 amu wurde als Calcium interpretiert. Weitere Peaks wurden als Al^+, Fe^+, Ni^+ und Co^+ interpretiert. Wie in dem untersten Massenspektrum zeigen einige Partikelspektren dieser Gruppe auch Na^+- und Mg^+-Peaks. In Tabelle 5.3 sind die Mittleren Vorkommen der Hauptbestandteile im Gestein nach *Warneck* [1988] angegeben. Die meisten der dort aufgelisteten Komponenten konnten nachgewiesen werden. Silizium als Hauptbestandteil lässt sich wahrscheinlich aufgrund der ausgesprochen starken Gitterbindung mit Laser-Desorption/Ionisation bei den verwendeten Laserintensitäten nicht oder nur in geringen Mengen aus einem mineralischen Aerosolpartikel verdampfen und ionisieren. Durch den ausgeprägten $N_2{}^+$-Peak des Hintergrundspektrum konnten keine Siliziumionen eindeutig

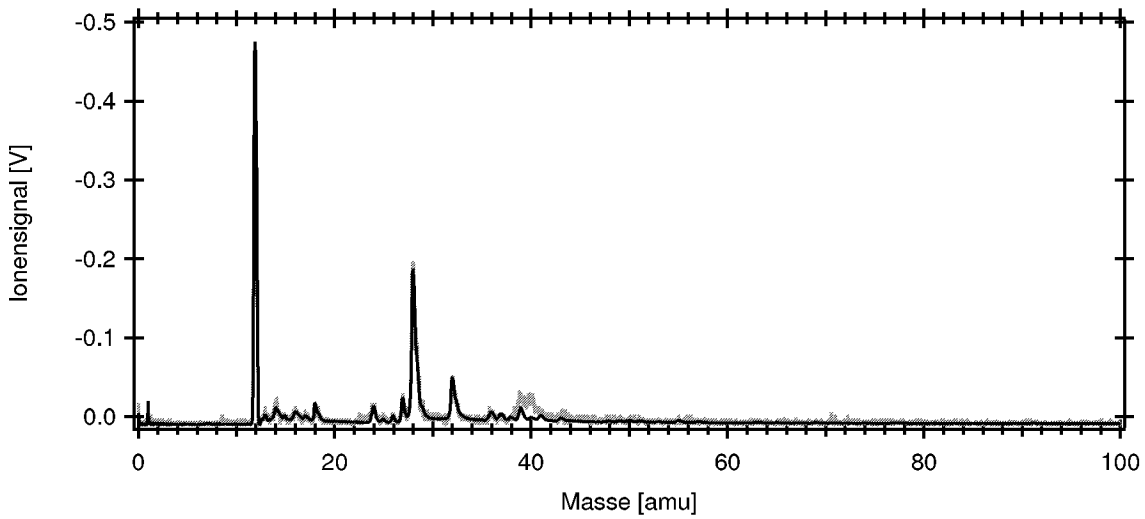

Abbildung 5.4: Hintergrundspektrum positiver Ionen (schwarz), aufgezeichnet am 12.08.2001 bei der Feldmesskampagne MINOS. Zum Vergleich sind die Rohdaten eins gemessenen Partikelspektrums dargestellt.

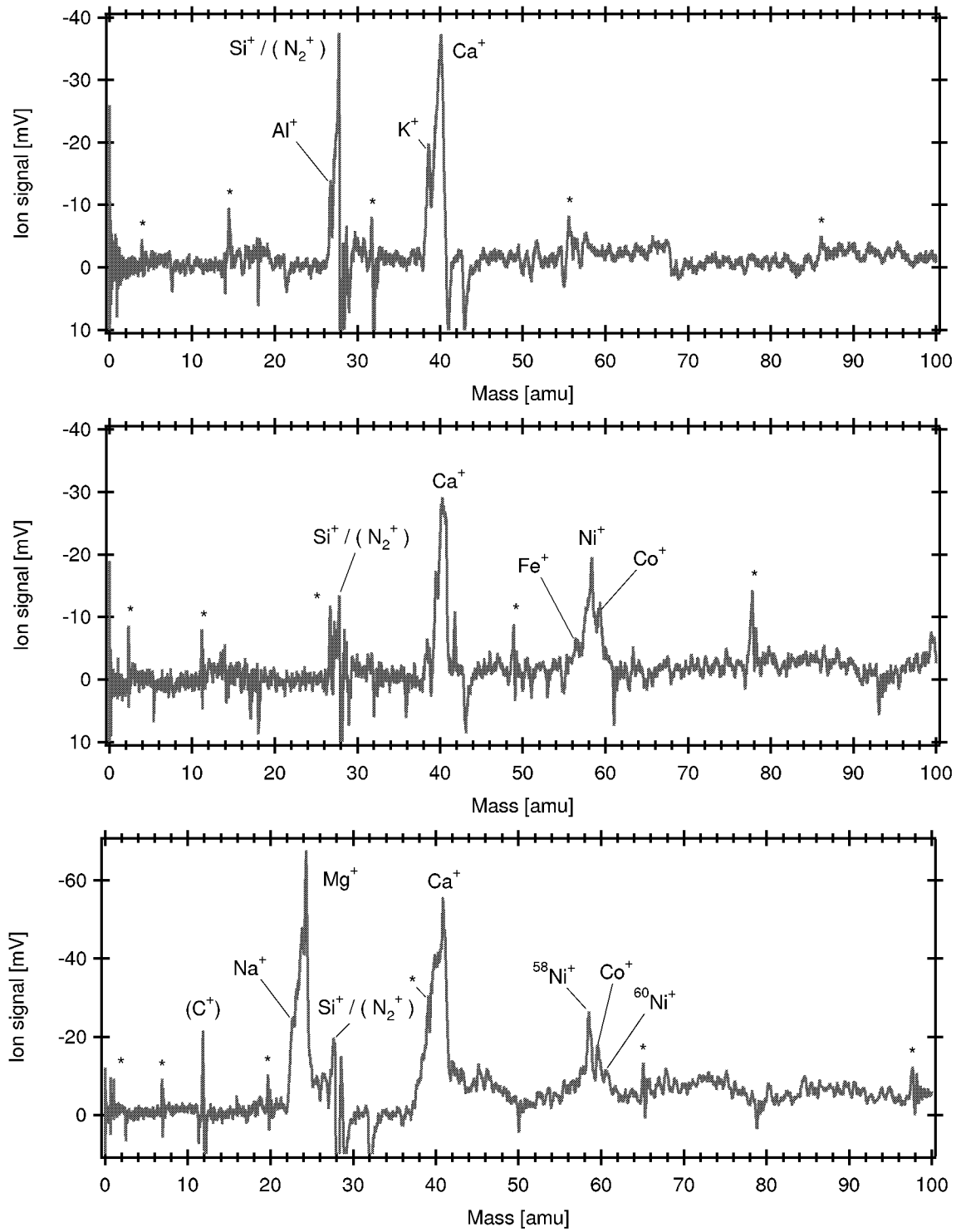

Abbildung 5.5: Drei typische Partikelspektren, die der Gruppe der mineralischen Aerosole zugeordnet wurden. Die in Klammern angegebenen Ionen stammen aus dem Hintergrundspektrum. Mit * sind die im Text erläuterten Störsignale markiert. Die aerodynamischen Durchmesser der detektierten Partikel sind von oben nach unten: $d_1 = 2{,}1\,\mu$m, $d_2 = 0{,}4\,\mu$m und $d_3 = 3{,}7\,\mu$m.

Element	Anteil [ppm]
Si	311000
Al	77400
Fe	34300
Ca	25700
Mg	33000
Na	31900
K	29500
Ti	4400
Mn	670
Cr	48
V	98
Co	12

Tabelle 5.3: Mittleres Vorkommen der Hauptbestandteile in Gestein nach *Warneck* [1988]. (ppm parts per million by mass)

identifiziert werden. Vergleichende Laborstudien stehen noch aus. Zu diesem Zweck wurden bereits Vorarbeiten zur Zerstäubung mineralischer Aerosolpartikel von *Schiffer* [2000] im Rahmen einer Diplomarbeit gemacht. Nickel wurde als einziges in Tabelle 5.3 nicht aufgeführtes Element nachgewiesen. Es spricht jedoch nichts dagegen, dass es im lokalen Gestein in höheren Spuren vorkommt.

Ein von *Murphy und Thomson* [1997] aufgezeichnetes Partikelspektrum, das durch Laser-Desorption/Ionisation eines Calcium haltigen Partikels bei Felsmessungen auf Ida-

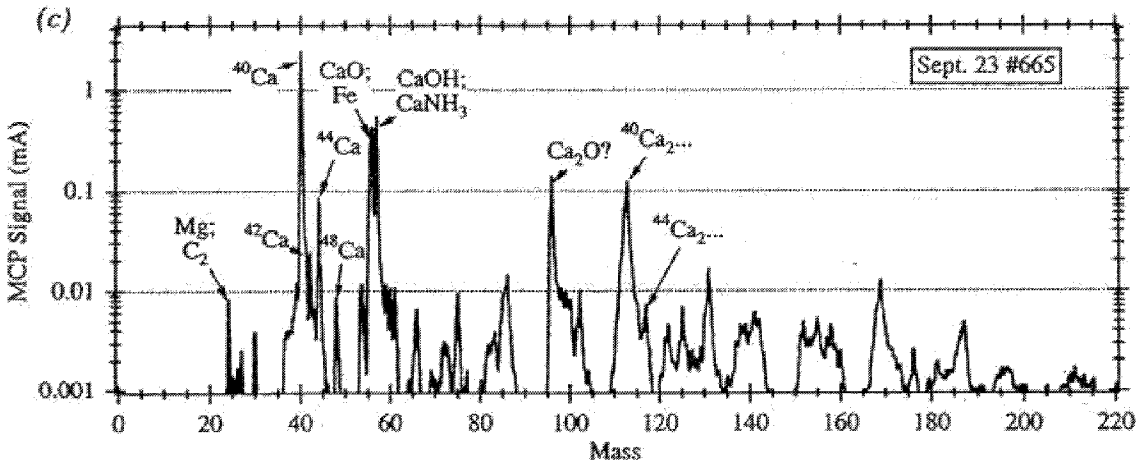

Abbildung 5.6: Ein von *Murphy und Thomson* [1997] nach Laser-Desorption/Ionisation eines atmosphärischen Partikels aufgezeichnetes Massenspektrum positiver Ionen. Es wurde als Calcium reiches Partikel interpretiert, das in der Dispersionsmode aus aufgewirbelten Gesteinsmaterial stammt.

ho Hill in der Nähe von Boulder, USA erzeugt wurde, wird in Abbildung 5.6 gezeigt. In diesem Spektrum sind ebenfalls Mg und Fe zusehen. Der als CaOH interpretierte Peak konnte bei den MINOS-Spektren nicht beobachtet werden.

Die relativen Peakhöhen in Abbildung 5.5 könnten durch die lokal vorliegende Bodenbeschaffenheit bestimmt sein. Entscheidend in einem Laser-Desorption/Ionisation -Spektrum ist jedoch weniger die Konzentration als die Ionisationsenergie der Komponenten. Erdalkali und noch stärker Alkalimetalle (*Gross et al.* [2000]) lassen sich wesentlich leichter ionisieren als anderen Elemente. Sie sind daher bei Anwesenheit im Partikel im Spektrum oft als hohe Peaks zu erkennen. Dies erklärt die starke Dominanz des Ca^+-Peaks.

Aufgrund der Küstennähe des Messstandorts bietet sich für die vorliegenden Partikelspektren als alternative Interpretationsmöglichkeit Seesalzaerosol[1] an. Die Zusammensetzung von Seesalz ist in Tabelle 5.4 aufgeführt. Gegen diese Interpretation sprechen das Verhältnis aus den beobachteten Na^+ bzw. Mg^+-Peaks zu den Ca^+- Peaks. Nach den oben gemachte Überlegungen zu der Ionisierbarkeit von Alkali- und Erdalkalimetallen und der hohen Konzentration von Natrium im Seesalz sollten sich wesentlich höhere Na^+-Peaks im Partikelspektrum eines Seesalzpartikels finden. Lediglich bei einem der aufgezeichneten Partikelspektren trifft diese Argumentation zu. Dieses ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die dort als Na^+ und Mg^+ bezeichnete Peaks könnten auch ausschließlich von einem verbreiterten Natrium-Peak stammen.Dies würde auch die fehlenden Isotope $^{25}Mg^+$ und $^{26}Mg^+$ erklären.

Ein vergleichbare Partikelspektren wurde auch von *Kievit* [1995] bei der Untersuchung von NaCl-Partikeln im Labor aufgezeichnet. Zwei dieser Massenspektren sind in Abbildung 5.8 dargestellt. In dem oberen Partikelspektrum werden zwei eindeutige

[1]Nach *Roedel* [1994] bilden sich oberhalb einer Windgeschwindigkeit von 7 m/s Partikel an der Krone der sich brechenden Wellen. Diese Windbedingungen lagen während der Feldmesskampagne MINOS häufig vor.

Spezies	Anteil [%]
Cl	55,04
Na	30,61
SO_4^{2-}	7,68
Mg	3,69
Ca	1,16
K	1,1
Br	0,19

Tabelle 5.4: Zusammensetzung von Seesalz nach *Seinfeld und Pandis* [1998]. Aufgeführt wurden nur Komponenten mit Gewichtsanteil von mehr als 0,01%.

Peaks bei Masse 81 amu und 83 amu beobachtet, die $(Na_2{}^{35}Cl)^+$ und $(Na_2{}^{37}Cl)^+$ zugeordnet werden. Dies könnte auch den in Abbildung 5.7 auftretenden Peak bei Masse 84 amu erklären, falls man annimmt, dass die Massenskala ab dem verbreiteten Na^+-Peak leicht verschoben ist. Das untere der beiden Partikelspektren in Abbildung 5.8 ließe sich ebenfalls so deuten. *Kievit* [1995] führt dies jedoch auf Sättigung des Detektors zurück, was jedoch nicht die Verschiebung der Na_2Cl^+-Peaks erklären würde. Diese Überlegung deutet darauf hin, dass es sich auch hier um den auf Seite 59 beschriebenen Raumladungseffekt handeln könnte.

In Abbildung 5.9 werden die Rohdaten von zwei getroffenen Partikeln gezeigt, die sich vollkommen von den übrigen mit SPLAT beobachteten Partikelspektren unterscheiden. Das Gesamtsignal ist wesentlich größer und übertrifft noch die Peakhöhen des Hintergrundspektrums. Dies sind auch die einzigen beiden Spektren, die ein schwaches Ionensignal bei negativen Ionen zeigen. Dieser eine Peak konnte jedoch keiner Masse zugeordnet werden, da bei negative Ionen kein Hintergrundspektrum existiert, das die Massenskala vorgibt (s. Abschnitt 4.1). Besonders auffällig bei den positiven Ionen ist die Präsenz eines H^+-Peaks, der bei den übrigen Spektren nicht beobachtet werden konnte. In beiden Fällen ist die Peakhöhe größer als -0.9 V und übersteigt den eingestellten Maximalwert des Datenerfassung. Des weiteren sind Peaks zusehen, die als S^{3+} und N^+ interpretiert werden können. Vergleicht man dieses Spektrum mit dem untersten in Abbildung 4.3 aus Abschnitt 4.1, so ist unter Berücksichtigung, dass die Laserintensität bei dem hier vorliegenden Spektrum höher war, die Annahme gerechtfertigt, dass es sich

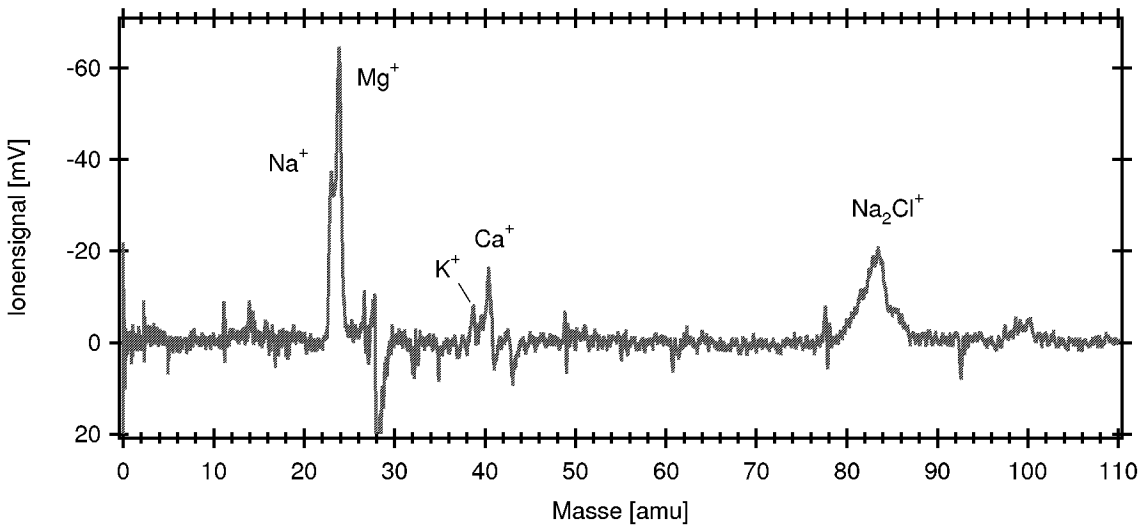

Abbildung 5.7: Das einzige Partikelspektrum, das einem Seesalzpartikel zugeordnet werden könnte. Der aerodynamische Durchmesser des detektierten Partikel beträgt $d = 2{,}9\,\mu m$.

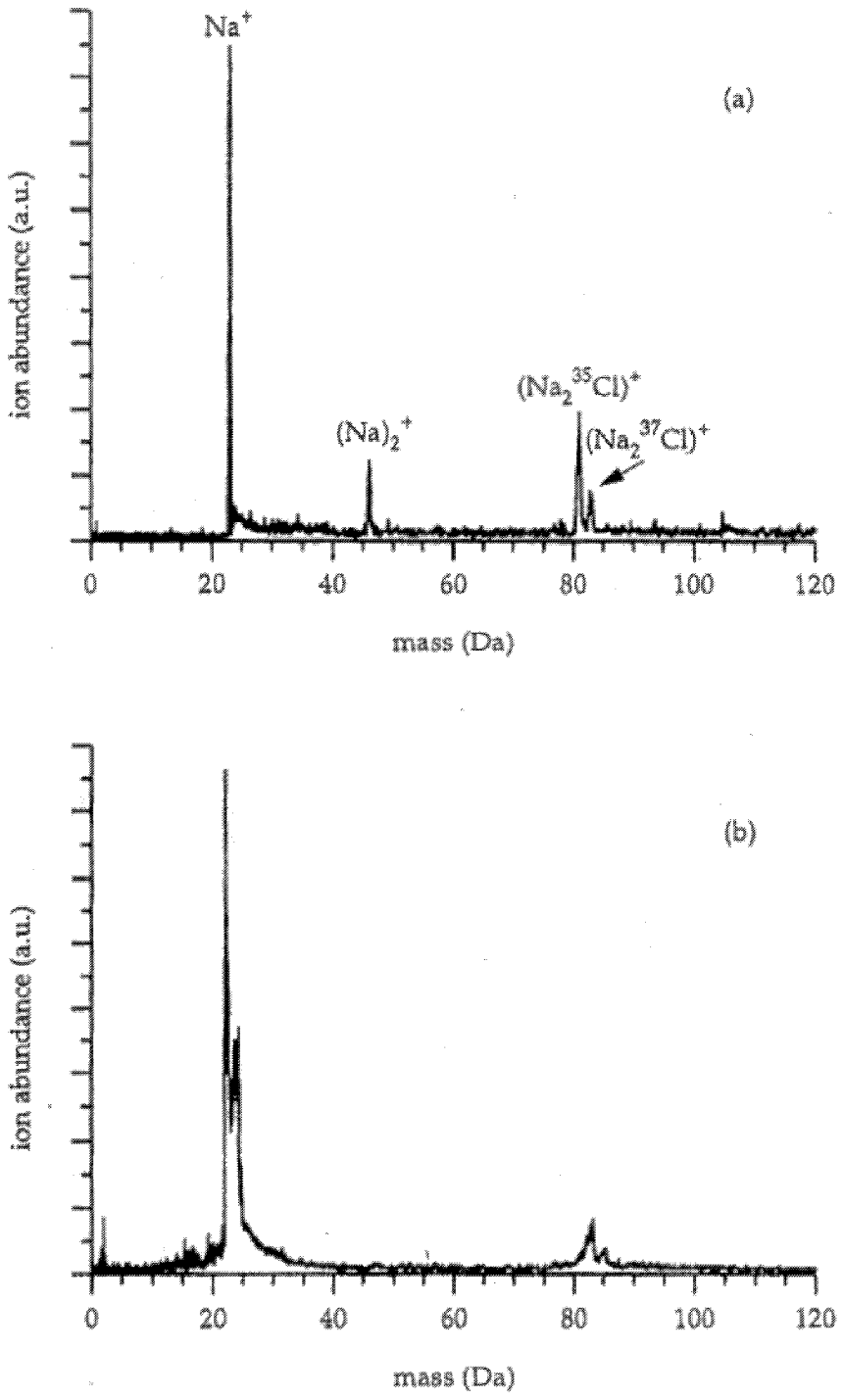

Abbildung 5.8: Zwei von *Kievit* [1995] aufgezeichnete Partikelspektren positiver Ionen, die durch Laser-Desorption/Ionisation aus NaCl-Partikeln erzeugt wurden. Die Verzerrung des unteren Spektrums wurde auf Sättigung des Detektors zurückgeführt, könnte aber auch von Raumladungseffekten verursacht worden sein.

um Ammoniumsulfat handelt und die weiteren genannten Peaks verschoben sind. Der S^+-Peak müsste nach dieser Überlegung soweit verbreiteter sein, dass er bis zur Masse 70 amu verschoben ist.

Beide Spektren wurden am 12.08.2002 um 18.58 Uhr bzw. 20.33Uhr Ortszeit aufgezeichnet. An diesem Tag standen Daten des AMS noch nicht zur Verfügung. Jedoch zeigen am 20.08.2002 bei vergleichbaren meteorologischen Bedingungen die mit dem AMS gemessenen kleinen Partikel hohe Konzentrationen an Ammoniumsulfat. Abbildung 5.10

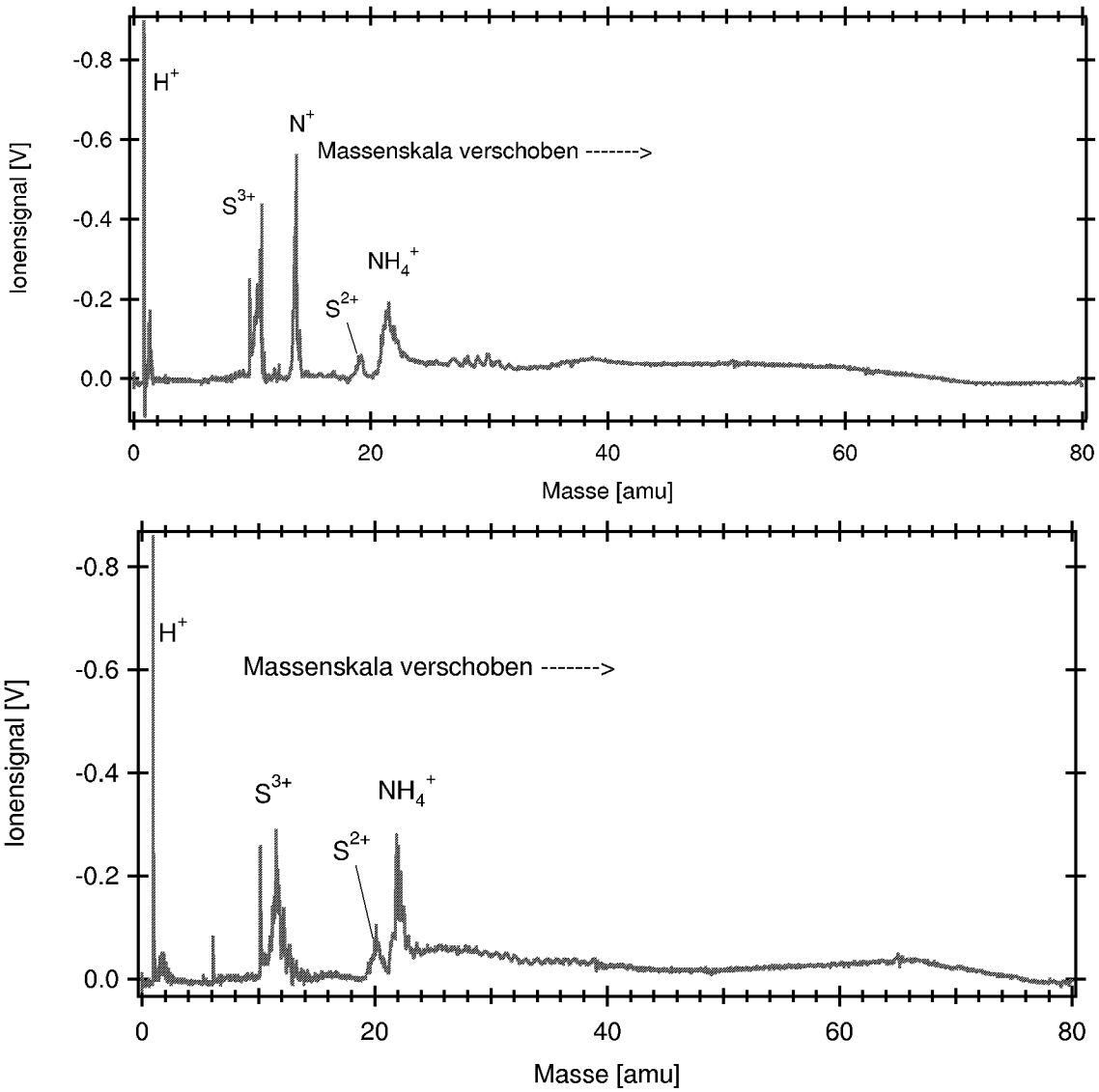

Abbildung 5.9: Rohdaten von zwei Spektren die eventuell Ammoniumsulfat-Partikeln zugeordnet werden können. Gegenüber den übrigen Partikelspektren sind die absoluten Peakhöhen, der große H^+-Peak und das Fehlen des Hintergrundspktrums hervorzuheben. Die aerodynamischen Durchmesser der beiden Partikel sind $d_1 = 1{,}7\,\mu$m und $d_2 = 1{,}9\,\mu$m.

zeigt das von *Schneider et al.* [2002] mit dem AMS aufgezeichnete Massenspektrum, das über die Zeit von 7.45 Uhr bis 13.15 Uhr gemittelt wurde.

Zeitgleich zur Feldmesskampagne MINOS wurden mit einem Forschungsflugzeug der Universität von Tel Aviv, Israel Messungen über Kreta gemacht. Analysen von Filterproben von *Levin et al.* [2002] zeigen für das niedrigste Flughöhe (150 m über Meeresniveau), was ungefähr der Höhe des Messstandortes in Finokalia entspricht, 75 % Seesalzpartikel, 10 % nitrathaltige Aerosolpartikel, 7 % sulfathaltige Aerosolpartikel und 7 % mineralische Aerosolpartikel. Zugrunde liegen Partikel mit einem Durchmesser größer 2 μm. Innerhalb der mineralischen Aerosolpartikel wurden Al, Si und Ca haltige Partikel beobachtet, die als Lehm identifiziert werden, und welche die nur Calcium aufweisen, die als Calcit (Kalkspat) klassifiziert werden. Bei den von SPLAT gemessenen Partikel ist aufgrund der geringen Datenmenge und der Überlagerung der Al- und Si-Signale durch das Hintergrundspektrum diese Einteilung nicht möglich. Die vorläufigen Auswertungen der Filterproben, die in Finokalia gesammelt wurden, ergeben einen höheren Anteil an mineralischen Aerosolen, wobei auch hier keine Größeninformationen zur Verfügung stehen. Die bei diesen ersten Feldmessungen mit SPLAT gewonnen Daten fügen sich recht gut in die Ergebnisse der übrigen Arbeitsgruppen ein. Das Gesamtbild unterstreicht die Notwendigkeit einer umfangreichen Einzelpartikelanalyse in dem mit SPLAT untersuchten Größenbereich, um Unterschiede zwischen Akkumulations- und Dispersionsmode zu beobachten.

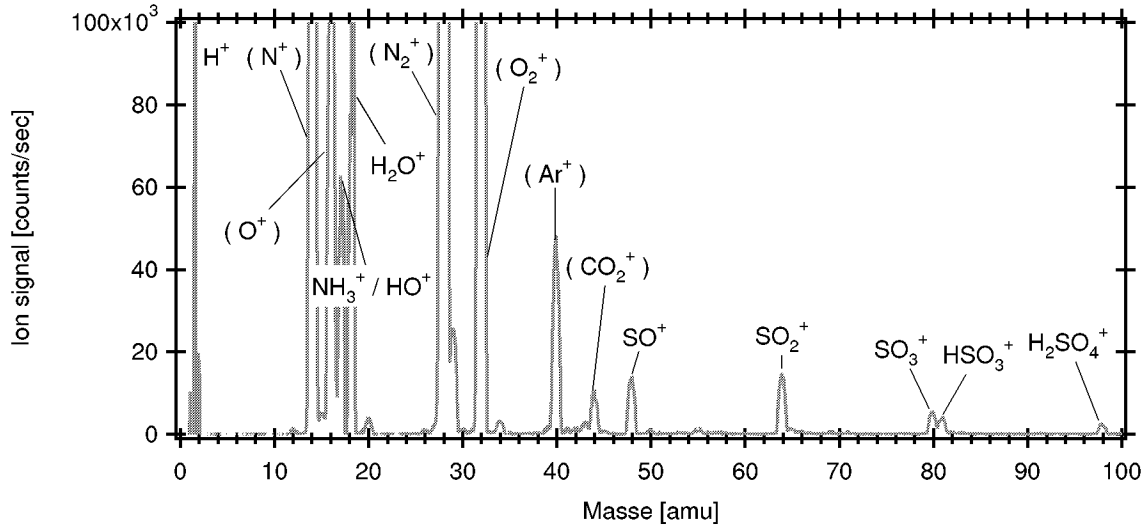

Abbildung 5.10: Das während der Feldmesskampagne MIONS am 20.08.2002 mit dem AMS aufgezeichnete Massenspektrum. Es zeigt hohe Ammoniumsulfat-Konzentrationen bei Partikeln des gemessenen Größenbereichs. Die in Klammern angegebenen Peaks stammen aus dem Hintergrundspektrum (nach *Schneider et al.* [2002]).

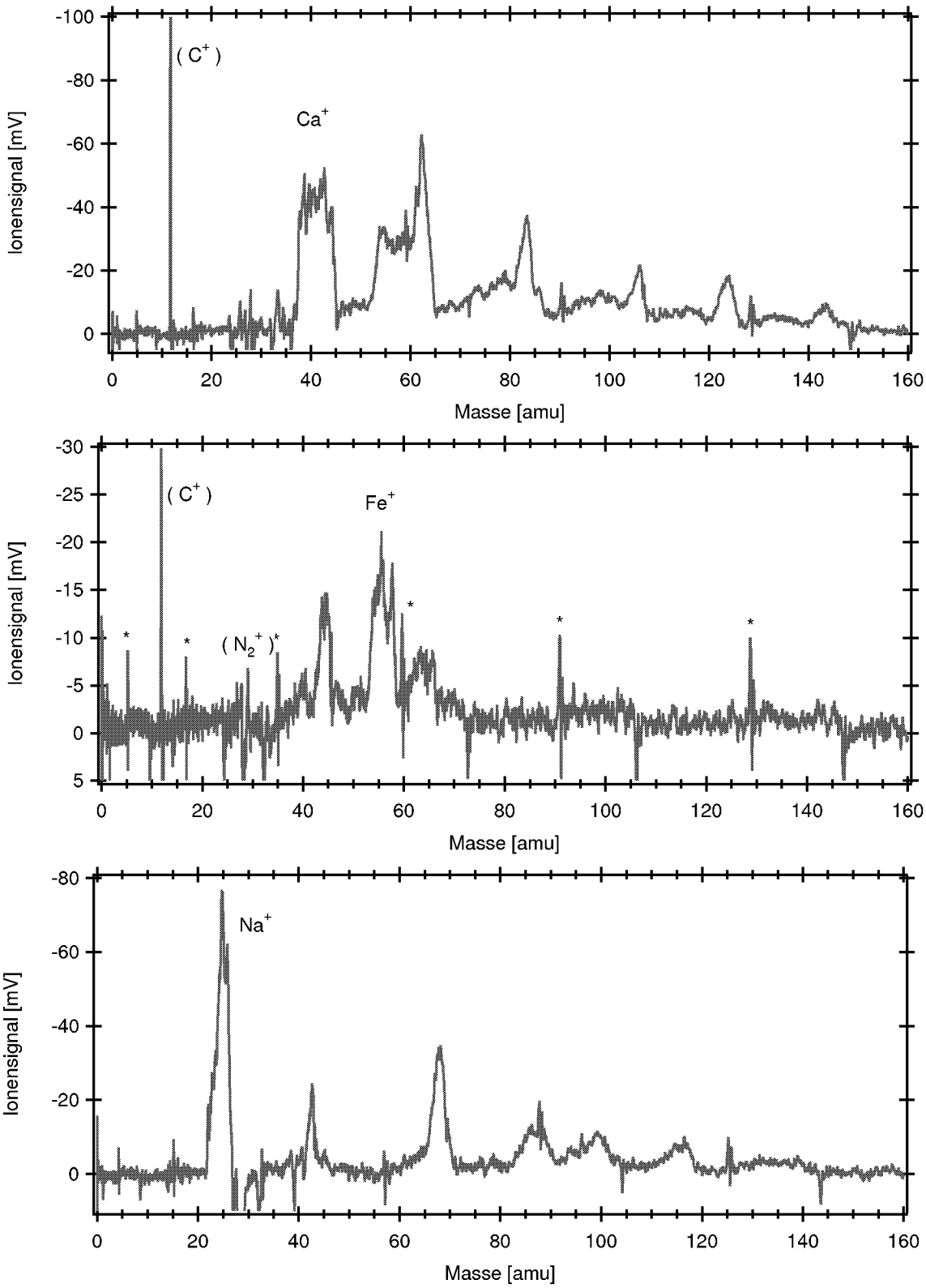

Abbildung 5.11: Sonstige Partikelspektren die nicht zu geordnet werden konnten. Mit * sind die im Text erläuterten Störsignale markiert. Die aerodynamischen Durchmesser der detektierten Partikel betragen von oben nach unten $d_1 = 1{,}5\,\mu$m, $d_2 = 1{,}7\,\mu$m und $d_3 = 3{,}6\,\mu$m.

Bei den in Abbildung 5.11 gezeigten Partikelspektren können nur spekulative Überlegungen bezüglich der Zusammensetzung der getroffenen Partikel gemacht werden. Im obersten Partikelspektrum sieht man neben dem Ca^+-Peak noch eine Reihe Peaks, die sich etwa im Abstand von 24 amu wiederholen. Es könnte sich um C_2-Fragmente handeln, die aus eine größeren Molekül herausgeschlagen werden. Es könnte sich um ein mit Ruß bedecktes mineralisches Aerosolpartikel handeln. Dies könnte den C^+-Peak erklären, der zwar dem Hintergrundspektrum zugerechnet wurde, aufgrund der hohen Intensität aber auch von Ionen verursacht worden sein könnte, die aus dem Partikel stammen. Ein vergleichbares Partikelspektrum wurde von *Murphy und Thomson* [1997] bei den bereits erwähnten Messungen auf Idaho Hill aufgezeichnet. Sie interpretieren es als mineralisches Aerosolpartikel mit geringen organischen Anteilen. Die beiden unteren Partikelspektren in Abbildung 5.11 konnten nicht zugeordnet werden.

Die gemachten Beobachtung zeigen die Notwendigkeit der Erstellung einer umfangreichen Datenbank mit Referenzspektren, die mit SPLAT aufgezeichnet wurden. Zuvor sollten jedoch weiter Anstrengungen gemacht werden, die Masssenauflösung zu erhöhen. Technische Veränderungen sollten es ermöglichen das Einlasssystem zu reinigen bzw. die Kapillare zu wechseln ohne den Rezipienten zu belüften. Eine intensivere Untersuchung des als Raumladungseffekt bezeichneten Phänomens könnte weitere Erkenntnisse über den Ionisationsprozess bei der Laser-Desorption/Ionisation von Partikeln liefern und eine gezielte Wahl der Laserintensität in Abhängigkeit der gewünschten Informationen ermöglichen.

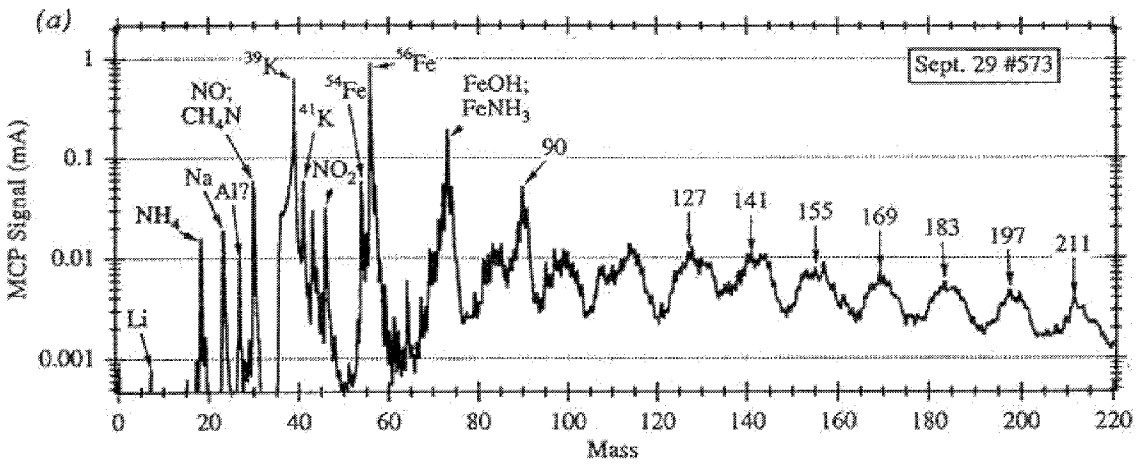

Abbildung 5.12: Partikelspektrum positiver Ionen die mit Laser-Desorption/Ionisation aus einem Partikel aus der Dispersionsmode (d$\geq 2\mu$m) erzeugt wurden. Das Partikel enthielt neben Kalium und Eisen geringe Anteile an organischen Material (nach *Murphy und Thomson* [1997]).

Während MINOS konnten das SPLAT zum ersten Mal zur Untersuchung von atmosphärischen Aerosolpartikeln im Rahmen einer internationalen Feldmesskampagne eingesetzt werden. Es wurden Partikelspektren positiver Ionen aufgezeichnet, die mit Laser-Desorption/Ionisation aus individuellen atmosphärischen Aerosolpartikeln erzeugt wurden. Diese wurden zum größten Teil mineralischem Aerosol zu geordnet. Dies steht im Einklang mit den von anderen Arbeitsgruppen erzielten Ergebnissen.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit ist Teil der Entwicklung des **S**ingle **P**article **L**aser **A**blation **T**ime-of-Flight Mass Spectrometers (SPLAT). Dafür wurde das bipolare Flugzeitmassenspektrometer, das Einlass- und das Vakuumsystem entworfen und aufgebaut. Die Komponenten wurden unter der Vorgabe des späteren Einsatzes an Bord eines Forschungsflugzeug ausgewählt und modifiziert. In detaillierten Untersuchungen wurden diese einzeln und in ihrem Zusammenwirken mit der Detektionsoptik, dem Ionisationslaser und der Steuer- und Datenerfassungselektronik getestet.

Für Latexpartikel mit Durchmesser $d = 2{,}5\,\mu m$ wurde die Transmission des Einlasssystems bis zur Detektionsoptik mit 0,2 % bestimmt. Die Trefferwahrscheinlichkeit der detektierten Partikel durch den Excimer-Laser betrug 8 %. Daraus ergibt sich eine Gesamttransmission bis zum aufgezeichneten Partikelspektrum von $1,6 \cdot 10^{-4}$. Dies ist vergleichbar mit anderen Einzelpartikelmassenspektrometern, lässt aber Raum für Verbesserungen.

Das SPLAT wurde zur Messung von Ionen aus der Multiphotonenionisation von Edelgasen eingesetzt. Dabei wurde die Auflösung $\frac{m}{\Delta m} = 80$ bei $m = 40\,amu$ und $\frac{m}{\Delta m} = 120$ bei $m = 130\,amu$ bestimmt. Dieses ist konsistent mit der Ausdehnung des Ionisationsvolumen über mehrere Millimeter bei diesen Messungen und einer Pulsdauer $\tau = 8\,ns$ des Excimer-Lasers. Diese Untersuchungen haben Inkonsistenzen bei der Abschätzung der Intensität des Laserstrahls angedeutet.

In umfangreichen Laboruntersuchungen konnten Partikelspektren positiver und negativer Ionen, die durch Laser-Desorption/Ionisation bei der Wellenlänge $\lambda = 193\,nm$ aus einem Partikel erzeugt wurden, simultan aufgezeichnet werden. Bei der Untersuchung von Latex-Partikeln wurde in Einzelfällen eine Auflösung $\frac{m}{\Delta m} = 130$ bei $m = 40\,amu$ beobachtet, dies liegt an der sehr gut lokalisierten Ionenproduktion um das Partikel. In den meisten Fällen konnten benachbarte Massenpeaks im Partikelspektrum jedoch nicht getrennt werden.

Zur Verbesserung der Auflösung sollte für beide Polaritäten ein Reflektron integriert werden. Höhere Beschleunigungsspannungen im Ionisationsbereich könnten unter Berücksichtigung des als Raumladung bezeichneten Effekts ebenfalls zur Verbesserung der Auflösung führen. Dazu sind leichte Modifikationen an den Spannungsteilerschaltungen der Detektoren notwendig. Das Studium dieses Raumladungseffekts könnte das Verständnis der Laser-Desorption/Ionisation verbessern. Hier für können die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Abhängigkeit der Partikelspektren vom Druck im Ionisationsbereich und von der Intensität des Ionisationslaserstrahls als Grundlage dienen. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Reduktion des Hintergrundspektrums und der dadurch verringerten Ionenkonzentration die Qualität der Partikelspektren bereits deutlich verbessert. Bei den Laborstudien wurden Partikelspektren von Ammoniumsulfat-, Ammoniumnitrat- und Latex-Partikeln als Referenz bei unterschiedlichen Bedingungen aufgezeichnet.

Während der Feldmesskampagne MINOS (*Lelieveld et al.* [2002]) im Sommer 2001 auf Kreta wurde das SPLAT zum ersten Mal zur Messungen von atmosphärischen Aerosolpartikeln eingesetzt. Dabei konnte die Funktionsfähigkeit des SPLAT unter Beweis gestellt werden. Mit den aufgezeichneten Partikelspektren positiver Ionen konnte gezeigt werden, dass es sich bei den analysierten Partikeln hauptsächlich um mineralisches Aerosol handelt. Aus den bei der Analyse der Partikelspektren gemachten Erfahrungen resultiert die Notwendigkeit die Datenbasis der im Labor mit SPLAT aufgezeichneten Referenzspektren zu erweitern.

Vor der mechanischen Integration des SPLAT in das bereits vorhandene Flugzeugrack sind folgende, teilweise bereits erwähnte Entwicklungsschritte sinnvoll:

- Verbesserung der Auflösung der Massenspektren.
- Beseitigung des Elektronenpeaks bei den Massenspektren der negativen Ionen.
- Verbesserung des Einlasssystems z.B. durch eine aerodynamische Linse.
- Möglichkeit der kontinuierlichen Veränderung der Position des Detektions- und des Ionisationslasers.

Bei dem letzten Punkt ist besonders die Reproduzierbarkeit der Einstellungen nach dem Einbau ins Messflugzeug zubeachten. Außerdem muss besonders bei der Optik der beiden Laser die Vibrationen während des Flugs berücksichtigt und eingeschränkt werden.

Ein mögliches Einsatzgebiet des SPLAT ist die Untersuchung von Wolkentropfen. Dazu sind jedoch größere Modifikationen des Einlasssystems notwendig. Bei dem bisherigen Größenbereich wäre eine Zerstäubung der Wolkentropfen vor dem Einlasssystem

notwendig. Alternativ könnten die Tropfen durch eine größerer Kapillare ins Vakuum überführt werden. Dazu wäre jedoch eine weitere Pumpstufe notwendig. Diese würde jedoch die Möglichkeit eröffnen die bisherige massenspektrometrische Messmethode des SPLAT mit der kürzlich von *Borrmann und Curtius* [2002] vorgeschlagenen optischen Analyse von Wolkentropfen zu kombinieren. Dabei wird der Tropfen mit einem kurzen intensiven Laserpuls bestrahlt. Die innerhalb des Tropfens fokusierte Laserstrahlung führt zur Entstehung eines Plasmas. Das emittierte weiße Licht enthält neben der Schwarzkörperstrahlung spektroskopische Informationen über die Komponenten innerhalb des Tropfens.

Sowohl nach einer solchen Erweiterung als auch mit dem bisherigen Größenberich kann das SPLAT zusammen mit dem AMS fast das gesamte Spektrum der Aerosolpartikel in der Atmosphäre auf ihre chemische Zusammensetzung analysieren. Lediglich Nanometerpartikel, die neugebildet wurden, entziehen sich der Analyse der beiden Instrumente.

Anhang A

Aerosolerzeugung und -detektion

A.1 Dispenser

Zur Erzeugung der in Labor untersuchten Testaerosole wurde ein Dispenser verwendet, dessen Funktionsweise schematisch in Abbildung A.1 gezeigt wird. In den Glaskörper wird von unten durch eine Kapillare Druckluft geblasen. In dem sich hinter der Kapillare expandierenden Gas sinkt nach der Bernoulli-Gleichung der statische Druck ab und durch das in diesen Bereich hineinragende Rohr wird die Flüssigkeit aus dem Reservoir angesaugt. Einzelne Tröpfchen werden von dem Gasstrom mitgerissen, die an der Wand abgeschieden werden oder den Aerosolauslass erreichen, wenn sie klein genug sind um dem Gasstrom zu folgen. Eine ausführliche Beschreibung und weitere Einsatzmöglichkeiten finden sich in der Diplomarbeit von *Wiemann* [1999]. Zum Einsatz kam ein Dispenser des Typs Ampolla Vetro der Firma Artsana, Grandate, Italien.

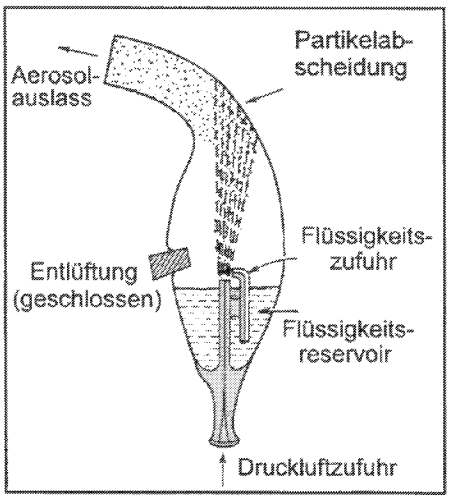

Abbildung A.1: Funktionsweise eines Dispensers (*Hinds* [1999]).

A.2 Partikelzähler PCS-2000

Zur Bestimmung der Anzahlkonzentration der mit dem SPLAT untersuchten Aerosolpartikel wird aufgrund der größenabhängigen Transmission des Einlasssystems ein Referenzmessgerät benötigt. Es bietet sich der optische Partikelzähler des Typs PCS-2000 der Firma Pallas an. Da wie beim SPLAT das Streulicht der Aerosolpartikel analysiert wird, deckt der PCS-2000 den gleichen Größenbereich ab. Abbildung A.2 zeigt schematisch den Strahlengang und die Detektionsoptik. Als Lichtquelle wird eine Xenon-Hochdrucklampe verwendet. Nur bei gleichzeitiger Detektion an beiden Photomultiplieren (PM1 und PM2) wird ein Partikel analysiert. Da die Streulichtintensität die Größeninformation liefert, werden die Partikel in zwei verschiedenen Messvolumina detektiert. Nur wenn beide Signale gleich groß sind, das heißt, dass das Partikel vollständig im Inneren des erste Messvolumens war, wird es einem der 128 Kanälen zugeordnet. Eine ausführlichen und sehr anschauliche Diskussion der Zuordnung in die Größenverteilung, der Kalibrierung und der bei hohen Konzentrationen auftretenden Koinzidenzfehler wird in der Diplomarbeit von *Böttger* [2000] geführt.

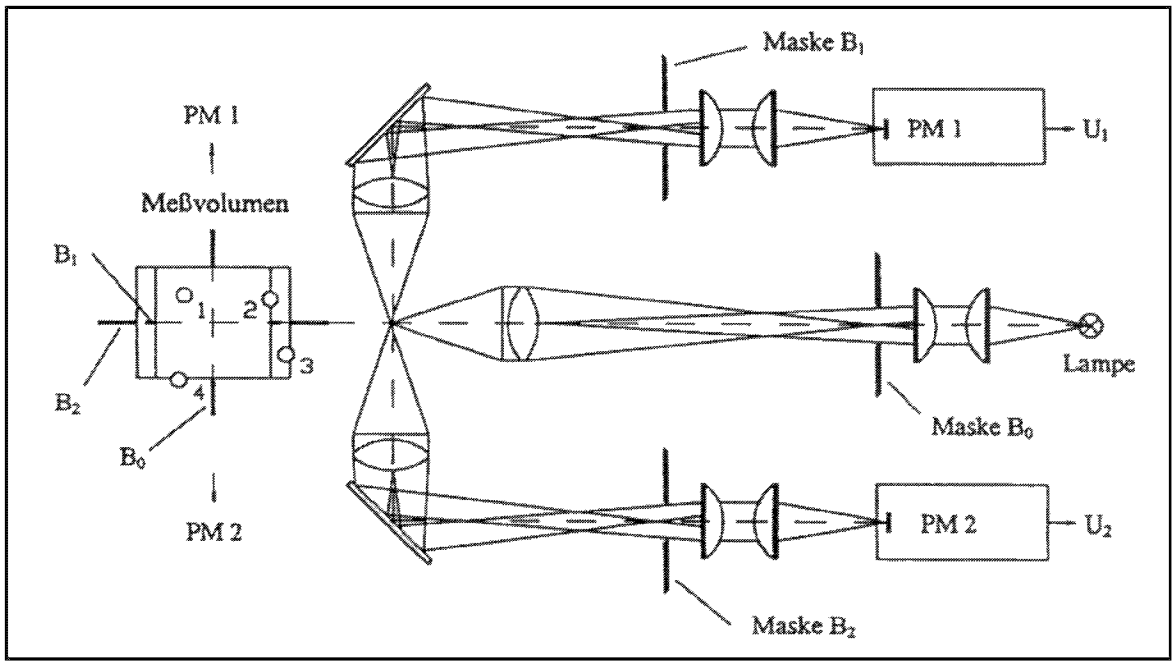

Abbildung A.2: Strahlengang des Partikelzählers PCS-2000 (*Palas GmbH* [1997]).

Anhang B

Konstruktionszeichnungen des Einlasssystems

Das Einlasssystem bringt Partikel aus der Umgebungsluft in den Ionisationsbereich. Dabei wird der Druck von ca. 1000 mbar auf die zum Betrieb des Massenspektrometers

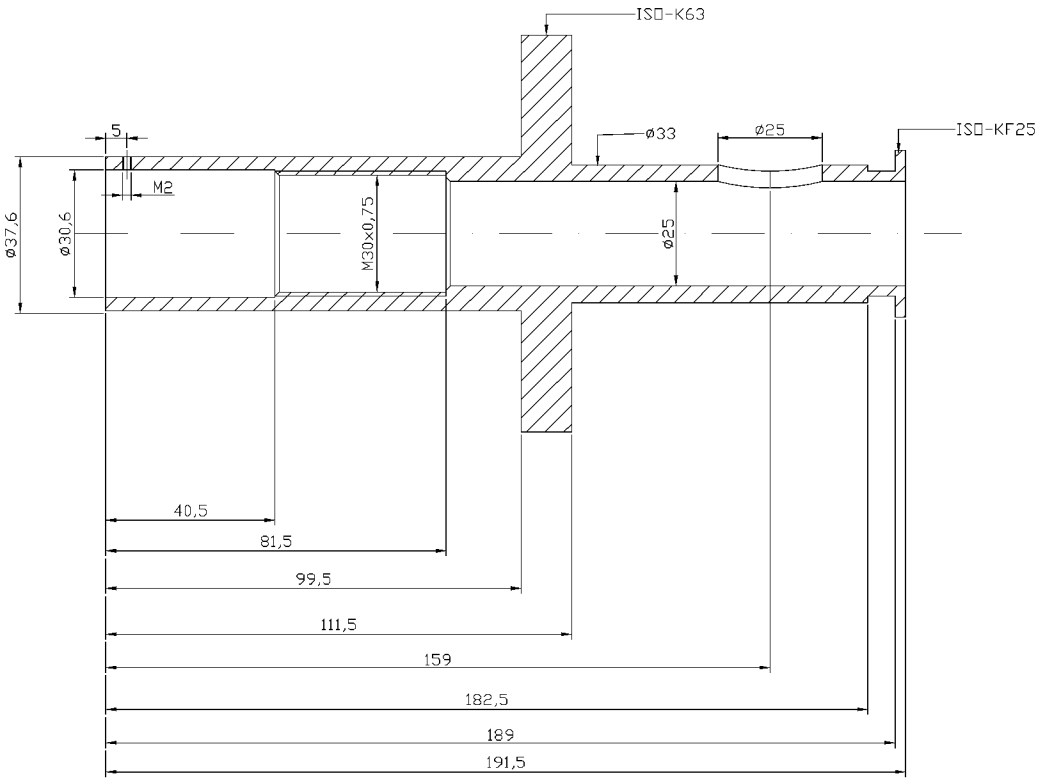

Abbildung B.1: Einlasssystem 1. Teil.

notwendigen $5 \cdot 10^{-6}$ mbar reduziert. Als Vorlage für die Entwicklung dienten die Arbeiten von *Nordmeyer* [1995], außerdem findet sich bei *Kievit* [1995] eine ausführliche Diskussion eines derartigen Systems.

Die vorliegende Konstruktion wurde in Zusammenarbeit mit der Feinmechanischen-werkstatt des ICG-I im Forschungszentrum Jülich entwickelt, die auch die technische Realisation übernahm. Die folgenden Konstruktionszeichnungen wurden von Dipl.-Ing. Th. Böttger mit AutoCAD angefertigt.

Die Abbildungen B.1 bis B.4 zeigen die einzelnen Teile das Einlasssystems, die nach Abbildung B.5 zusammengebaut werden. In Teil 3 (s. Abbildung B.3) wird mittels eines NPT-Gewindes, das in die Bohrung (d = 9,4 mm) eingeschraubt wird, die Kapillare mit einer Swagelok-Standardverschraubung (1/16") befestigt. So können Kapillaren mit unterschiedlichem Innendurchmesser, einem Außendurchmesser d = 1,59 mm (1/16 inch) und einer Länge von 400 mm eingebaut werden. Die Kapillare ragt entlang der Symmetrielinie in Abbildung B.5 bis wenige Millimeter vor die 1 mm große Blende von Teil 2. Einige Zentimeter davor wird sie von einem Positionierkreuz aus Teflon zentriert, das nicht eingezeichnet ist.

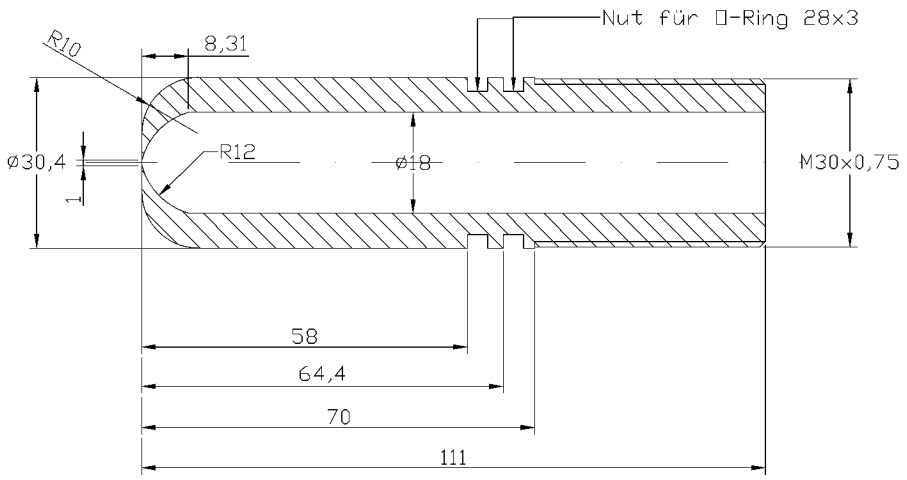

Abbildung B.2: Einlasssystem 2. Teil.

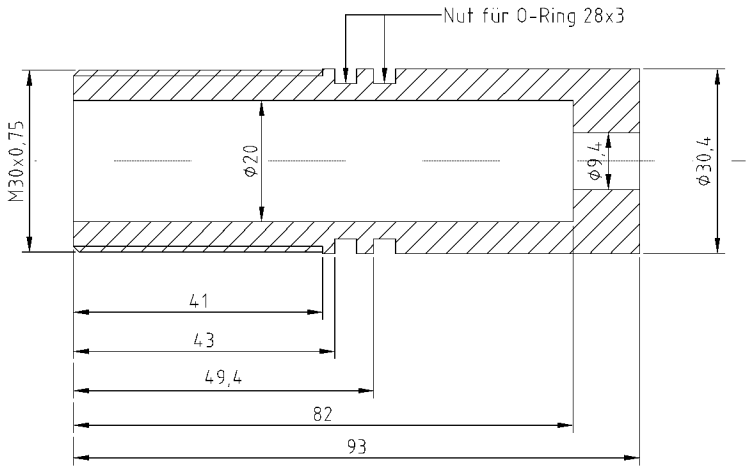

Abbildung B.3: Einlasssystem 3. Teil; die Bohrung (d = 9,4 mm) nimmt das NPT-Gewinde zur Befestigung der Kapillare auf.

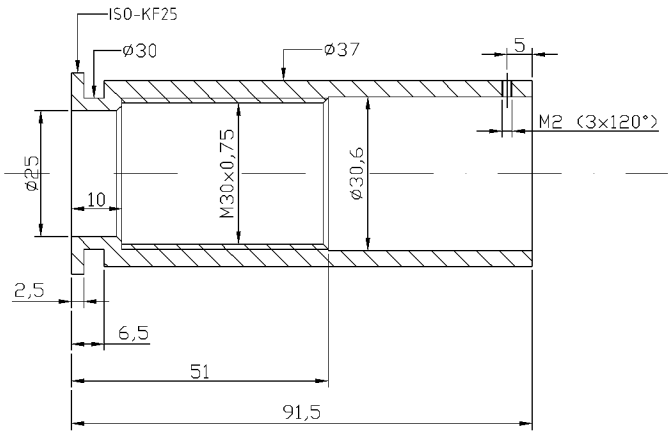

Abbildung B.4: Einlasssystem 4. Teil.

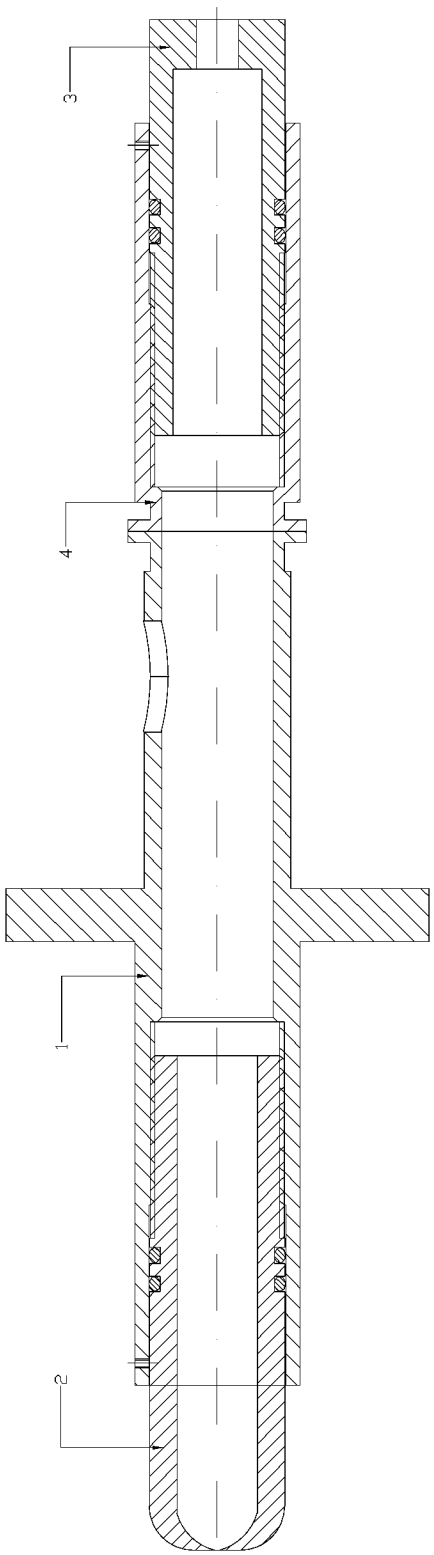

Abbildung B.5: Zusammenbauzeichnung des Einlasssystems.

Anhang C

Konstruktionszeichnungen der Detektorhalterung

Zur Befestigung der Mikrokanalplatten (MCP's, engl. Micro-channel Plates) wurde eine Detektorhalterung entworfen. Die einzelnen Komponenten wurden von der mechanischen Werkstatt des ICG-I und von der Zentralabteilung Technologie (ZAT) am Forschungszentrum Jülich gefertigt. Mit leichten Abwandlungen dienten als Vorlage der Detektor des Flugzeitmassenspektrometers, das uns von der Arbeitsgruppe Experimental- und Umweltphysik von Prof. Rühl an der Universität Osnabrück zeitweise zur Verfügung gestellt wurde. Ein Foto des Detektorblocks findet sich in Abbildung 2.12 auf Seite 23.

Vor dem Zusammenbau des Detektors müssen die Kontaktgeber mit Vakuum tauglichen Teflondrähten mit den entsprechenden Positionen auf der Spannungsteilerschaltung verbunden werden. Die Federn aus Abbildung C.4 werden mit der in Abbildung C.5 dargestellten Stanzvorrichtung in Form gebogen.

Der Detektorblock ist in Abbildung C.1 dargestellt. In die mittlere Bohrung werden im Sandwich-Prinzip folgende Komponenten aufeinander gelegt:

- Kontaktgeber (Abbildung C.3)
- MCP (Außendurchmesser $d = 25\,mm$)
- Feder (Abbildung C.4)
- Kontaktgeber (Abbildung C.3)
- Abstandhalter (Abbildung C.2)

Danach folgen für das nächste MCP die gleichen Lagen noch einmal. Die Schlaufen der Kontaktgeber, die vor dem Einbau zu einer 90°-Biegung verformt werden sollten, werden jeweils in Winkel von 60° in die sternförmig zur mittleren Bohrung führenden

Schächte gelegt. Als vorletztes wird der Signalaufnehmer darauf gefegt, dessen Schlaufe in eine der beiden letzten freien Schächte positioniert wird. Zum Abschluss werden die Komponenten mit dem Deckel aus Abbildung C.2 unter leichtem Druck verschraubt. Die verwendeten Polyamid-Schrauben PA-66 sollten gerade soweit angezogen werden, dass die MCP's unter Erschütterungen nicht verrutschen, aber auch nicht bereits beim Einbau zerbrechen.

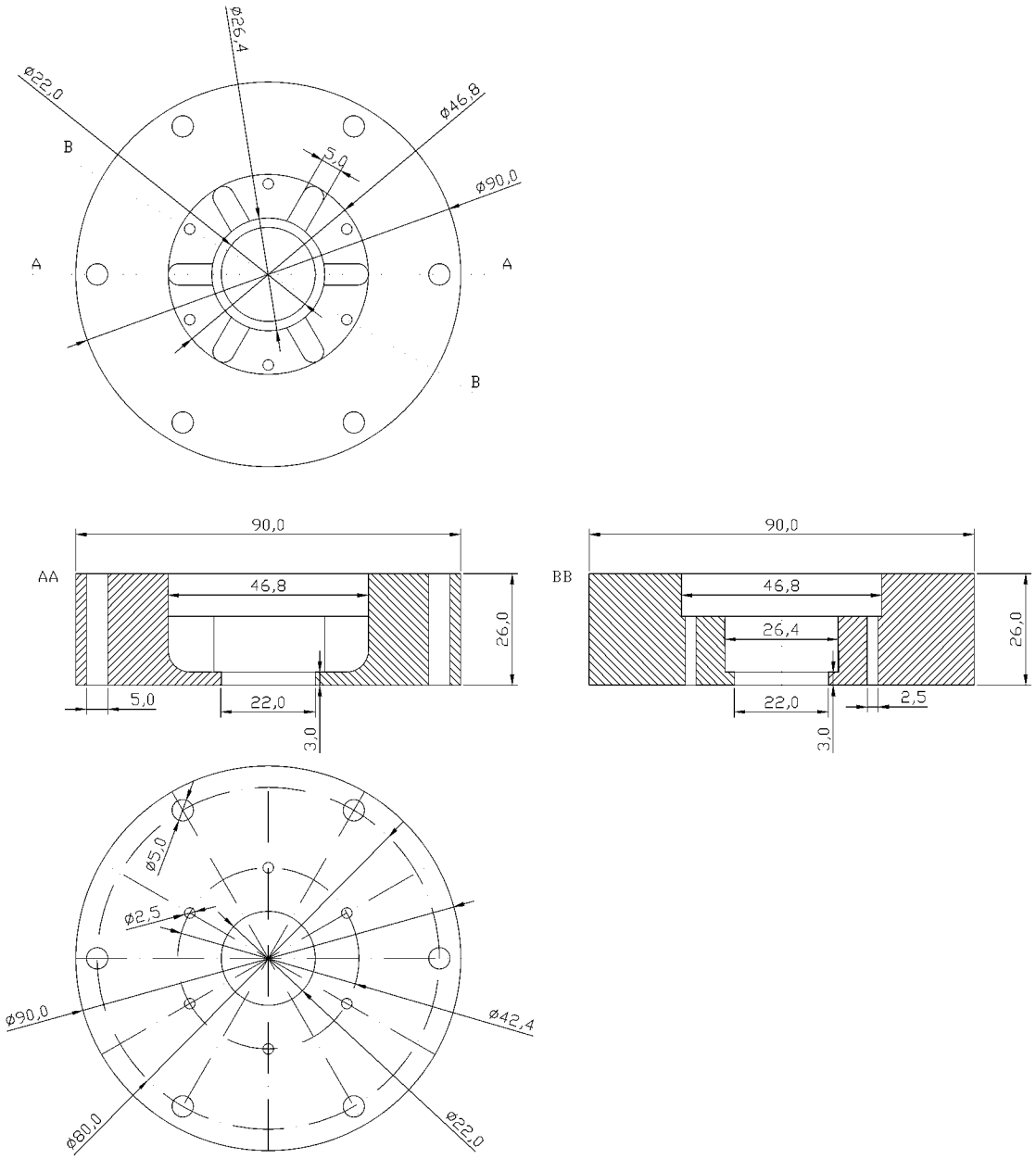

Abbildung C.1: Detektorblock zur Halterung der MCP's (Teflon).

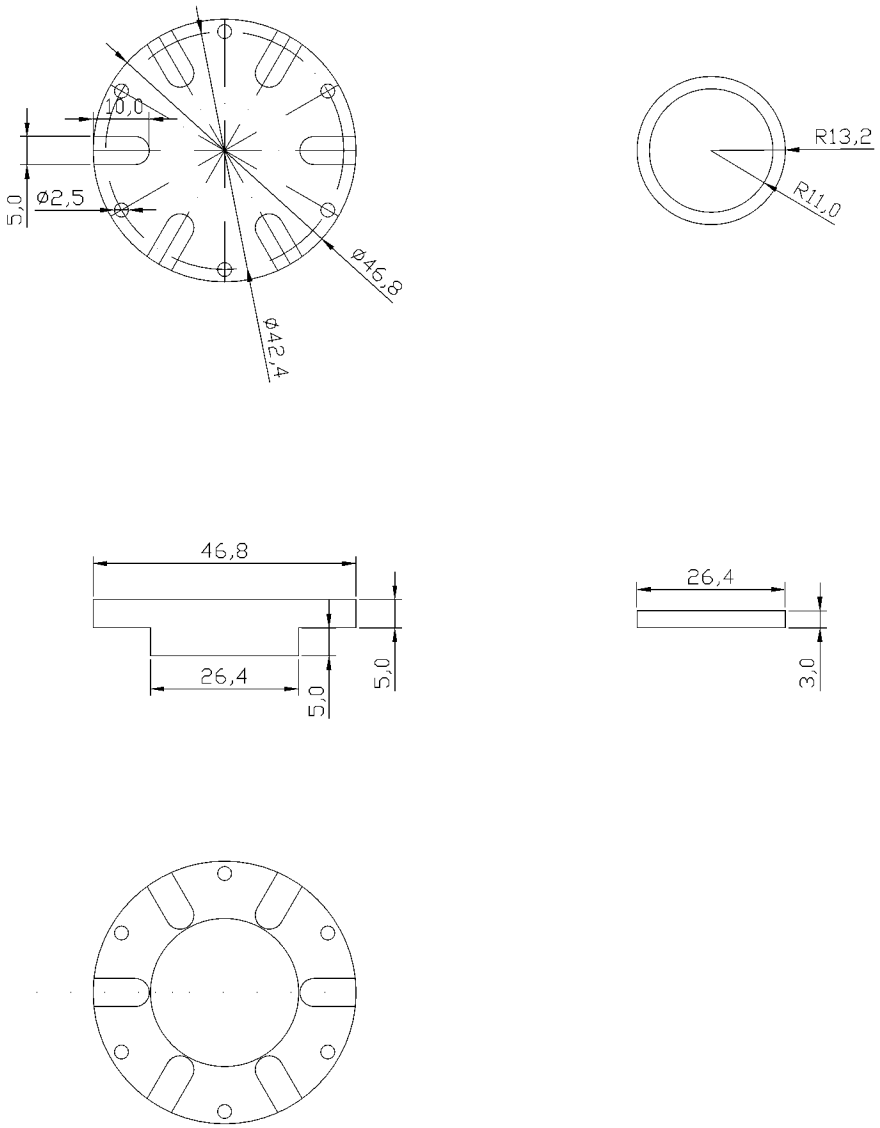

Abbildung C.2: Deckel (links, Teflon) zum Detektorblock aus Abbildung C.1 und Abstandhalter (rechts, Teflon).

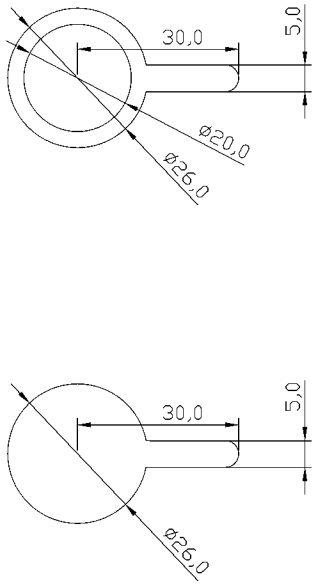

Abbildung C.3: Kontaktgeber (oben) und Signalaufnehmer (unten). Beides wurde aus Messing der Dicke d = 0,5 mm mit einem Faden geschnitten.

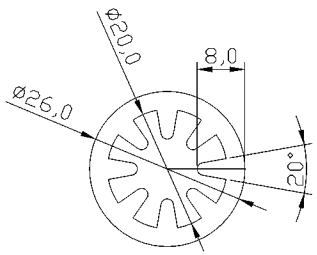

Abbildung C.4: Federn zur Befestigung der MCP's (Kupfer d = 0,2 mm; mit einem Faden geschnitten).

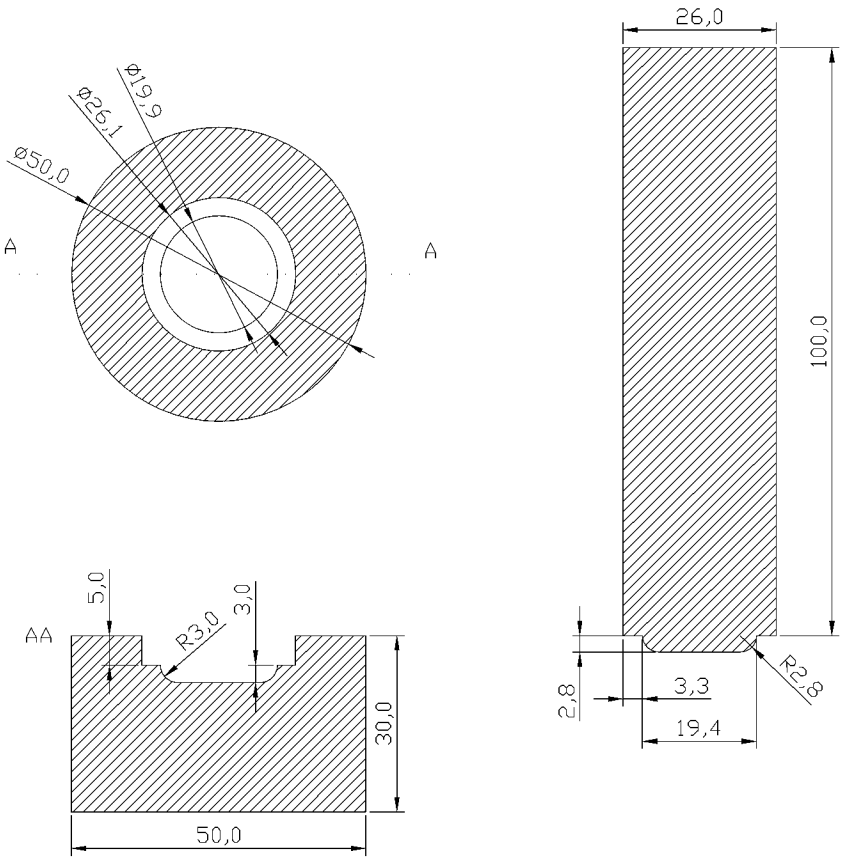

Abbildung C.5: Stanzvorrichtung zur Formgebung der Federn aus Abbildung C.4 (Aluminium).

Anhang D

Transmission durch verschiedene Gläser

Zur Abschwächung des UV-Strahls wurden verschiedene Gläser verwendet. Bei Herasil, Infrasil und Suprasil handelt es sich um synthetische Quarze, die von der Firma Heraeus entwickelt und produziert werden. Saphir ist ein synthetisches, monokristallines Aluminiumoxid. Die Abbildungen zeigen die Transmission für Licht vom UV bis ins Infrarote durch ein Glas mit 10 mm dicke. Die Transmissionskurven enden Teilweise bei ca. 190 nm. Die Tatsächliche Absorption sollte daher wie im Abschnitt 3.4 für die vorliegende Gläser nachgemessen werden. Den Abbildungen ist jedoch zu entnehmen, dass die gewählten Gläser für die teilweise Absorbtion des eingesetzten Ionisationslaserstrahls bei der Wellenlänge $\lambda = 193\,\text{nm}$ geeignet sind. Die Abbildungen D.1, D.2 und D.3 zeigen zusätzlich die theoretisch maximale Transmission, die durch die Prozesse an den Grenzflächen beschränkt ist. Die Abbildungen sind den Internetseiten einzelner Anbieter entnommen (www.besoptics.com und www.lasercomponents.de).

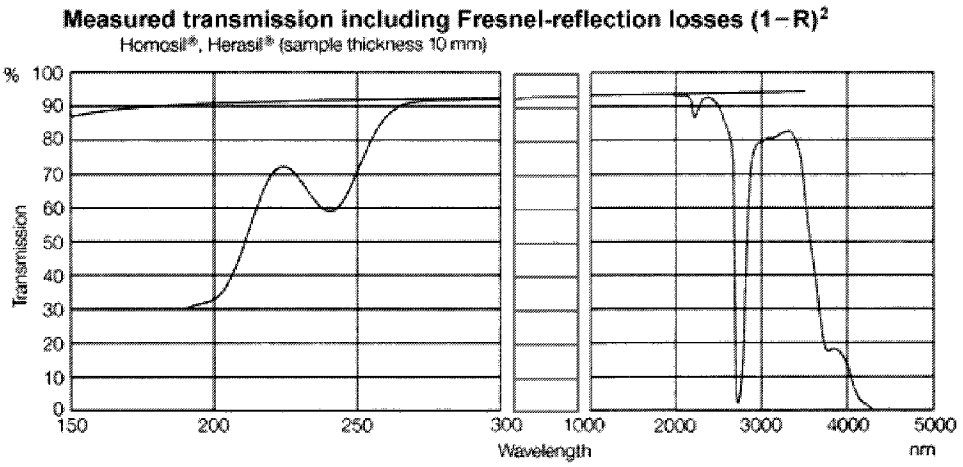

Abbildung D.1: Transmission durch Herasil in Abhängigkeit der Wellenlänge.

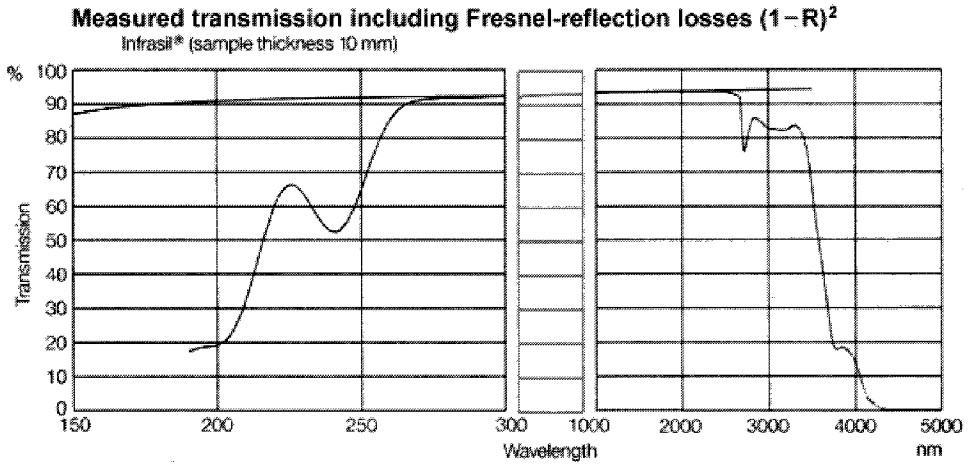

Abbildung D.2: Transmission durch Infrasil in Abhängigkeit der Wellenlänge.

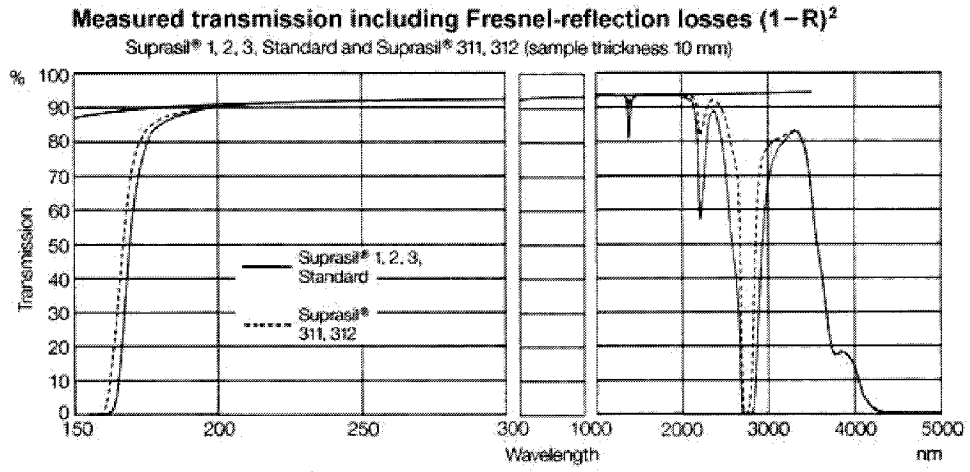

Abbildung D.3: Transmission durch Suprasil in Abhängigkeit der Wellenlänge.

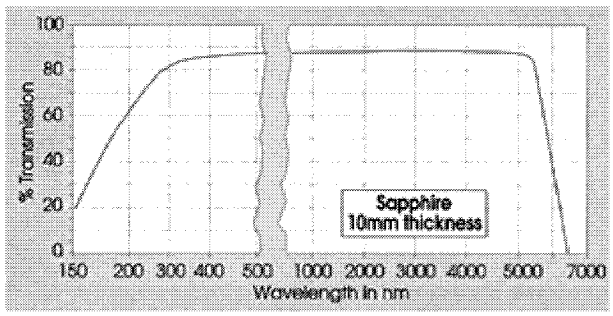

Abbildung D.4: Transmission durch Saphir in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Literaturverzeichnis

Allen, J. O., et al., Particle detection efficiencies of aerosol time of fligth mass spectrometers under ambient sampling conditions, *Environ. Sci. Technol.*, *34*, 211–217, 2000.

Andreae, M. O., und P. J. Crutzen, Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, *276*, 1052–1058, 1997.

Bates, D. V., und R. Sizto, Air-pollution and hospital admissonsions southern Ontario: The acid summer haze effects, *Environ. Res.*, *43*, 317–331, 1987.

Bläsner, M., Entwicklung eines bipolaren flugzeuggetragenen Aerosolmassenspektrometers, Doktorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2001.

Bläsner, M., A. G. Wollny, S. Borrmann, und D. McKenna, Airborne Mass-Spectrometer for Measurements of Single Particle Composition: Design and Instrument Characteristics, *J. Aerosol Sci.*, *31*(Suppl. 1), 2000.

Borrmann, S., und J. Curtius, Lasing on a cloudy afternoon, *Nature*, *418*, 826–827, 2002.

Borrmann, S., S. Solomon, J. E. Dye, und B. Luo, The potential of cirrus clouds for heterogeneous chlorine activation, *Geophysical Research Letters*, *23*, 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.

Cotter, R. J., *Time-of-Flight Mass Spectrometry*, ACS Symposium Series 549, American Chemical Society, Washington, DC, 1994.

Delone, N. B., und V. P. Krainov, *Multiphoton Processes in Atoms*, Springer Series on Atoms and Plasmas, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994.

DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, und M. J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, JPL Publication 97-4, 1997.

Egorova, T. A., E. V. Rozanov, M. E. Schlesinger, N. G. Andronova, S. L. Malyshev, I. L. Karol, und V. A. Zubov, Assessment of the effect of the Montreal Protocol on atmospheric ozone, *Geophys. Res. Lett.*, *28*, 2389–2392, 2001.

Engel, A., U. Schmidt, und D. McKenna, Stratospheric trends of CFC-12 over the past two decades: Recent observational evidence of declining growth rates, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 3319–3322, 1998.

Ezzati, M., und D. M. Kammen, Quantifying the effects of exposure to indoor air pollution from biomass combustion on acute respiratory infections in developing countries, *Environmental Health Perspectives*, *109*, 481–488, 2001.

Gard, E., J. E. Mayer, B. D. Morrical, T. Dienes, D. P. Fergenson, und K. A. Prather, Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles: Design and performance of a portable ATOFMS, *Analytical Chemistry*, *69*, 4083–4091, 1997.

Gälli, M., S. A. Guazzotti, und K. A. Prather, Improved lower particle size limit for aerosol time-of-flight mass spectrometry, *Aerosol Science and Technology*, *34*, 381–385, 2001.

Gross, D. S., M. E. Gälli, P. S. Silva, und K. A. Prather, Relative sensitivity factors for alkali metal and ammonium cations in single-particle aerosol time-of-flight mass spectra, *Analytical Chemistry*, *72*, 416–422, 2000.

Hinds, W. C., *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.

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, Simultaneous detection of positive and negative ions from single airborne particles by real-time laser mass spectrometry, *Aerosol Science and Technology*, *24*, 233–242, 1996.

IPCC, Climate change 2001: The scientific basis, in *Contribution of Working Group I of the Third Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*, herausgegeben von J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, und C. A. Johnson, Cambridge University Press, 2001.

Jayne, J. T., D. C. Leard, P. Zhang, X. Davidovits, K. A. Smith, C. Kolb, und D. R. Worsnop, Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles, *Aerosol Science and Technology*, *33*, 49–70, 2000.

Johann, U., T. S. Luk, H. Egger, und C. K. Rhodes, Rare-gas electron-energy spectra produced by collision-free multiquantum processes, *Phys. Rev. A*, *34*, 1084–1103, 1986.

Johnston, M. V., Sampling and analysis of individual particles by aerosol mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, *35*, 585–595, 2000.

Kane, D. B., und M. V. Johnston, Size and composition biases on the detection of individual ultrafine particles by aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, *34*, 4887–4893, 2000.

Kane, D. B., und M. V. Johnston, Enhanching the detection of sulfate particles for laser ablation aerosol mass spectrometry, *Anal. Chem.*, *73*, 5365–5369, 2001.

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

Lelieveld, J., et al., Global air pollution over the Mediterranean, *Science*, 2002, submitted.

Letokhov, V. S., *Laser Photoionization Spectroscopy*, Kap. 5. Multistep and Multiphoton Ionization of Molecules, S. 117–149, Academic Press Inc., London, 1987.

Levin, Z., E. Ganor, A. Teller, J. Schneider, und A. Minikin, On the vertical distribution of aerosol properties during the MINOS campaign, in *7th Scientific Conference of the International Global Atmospheric Chemistry Project (IGAC)*, Heraklion, Creta, Greece, 2002.

Liu, D.-Y., K. A. Prather, und S. V. Hering, Variations in the size and chemical composition of nitrate-containing particles in Riverside, CA, *Aerosol Science and Technology*, *33*, 71–86, 2000.

Liu, P., P. J. Ziemann, D. B. Kittelson, und P. H. McMurry, Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: I. Theory of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions, *Aerosol Science and Technology*, *22*, 293–313, 1995a.

Liu, P., P. J. Ziemann, D. B. Kittelson, und P. H. McMurry, Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: II. Experimental evaluation of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions, *Aerosol Science and Technology*, *22*, 314–324, 1995b.

Magari, S. R., J. Schwartz, P. L. Williams, R. Hauser, T. J. Smith, und D. C. Christiani, The association between personal measurements of environmental exposure to particulates and heart rate variability, *Epidemiology*, *13*, 305–310, 2002.

Mallina, R. V., A. S. Wexler, K. P. Rhoads, und M. V. Johnston, High speed particle beam generation: A dynamic focusing mechanism for selecting ultrafine particles, *Aerosol Science and Technology*, *33*, 87–104, 2000.

Marijnissen, J. B., B. Scarlett, und P. Verheijen, Proposed on-line aerosol analysis combining size determination, lasser-induced fragmentation and time-of-flight mass spectroscopy, *J. Aerosol Sci.*, *19*, 1307–1310, 1988.

McKeown, P. J., M. V. Johnston, und D. M. Murphy, On-line single-particle analysis by laser desorption mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, *63*, 2069–2073, 1991.

Middlebrook, A. M., S.-H. Lee, R. A. Washenfelder, D. M. Murphy, und D. S. Thomson, On using particle analysis by laser mass spectrometry (PALMS) to determine the chemical composition of particulate matter, in *Air and Waste Managment Association annual meeting*, Proceedings, Salt Lake City, Utah, 2000.

Middlebrook, A. M., et al., An intercomparison of particle mass spectrometers during the 1999 Atlanta Supersite Project, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2002, in press.

MINOS, Homepage, in *http://mpch-mainz.mpg.de/˜reus/minos/*, herausgegeben von M. de Reus, 2001.

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

Murphy, D. M., und D. S. Thomson, Chemical composition of single aerosol particles at idaho hill: Positive ion measurements, *J. Geophys. Res.*, *102*, 6341–6352, 1997.

Murphy, D. M., D. S. Thomson, und M. J. Mahoney, In situ measurements of organics, meteoritic material, mercury, and other elements in aerosols at 5 to 19 kilometers, *Science*, *282*, 1664–1669, 1998.

Noble, C. A., und K. A. Prather, Real-time single particle mass spectrometry: A historical review of a quarter century of the chemical analysis of aerosols, *Mass Spectrometry Reviews*, *19*, 248–274, 2000.

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*, Karlsruhe, 1997.

Peter, T., Microphysics and heterogeneous chemistry of polar stratospheric clouds, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, *48*, 785–822, 1997.

Pope, C. A., W. D. Dockery, J. D. Spengler, und M. E. Raizenne, Respiratory health and PM_{10} pollution: A daily time series analysis, *Am. Rev. Respir. Dis.*, *144*, 668–674, 1991.

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

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

Schiffer, S., Aufbau und Charakterisierung eines Generators für anorganisches / mineralisches Aerosol (GAMA), Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, 2000.

Schneider, J., und T. Böttger, Berechnungen des Strömungsrohrsystems zur Probennahmen im Laobercontainer, Persönliche Mitteilung, 2001.

Schneider, J., S. Borrmann, A. G. Wollny, M. Bläsner, N. Mihalopoulos, H. Bardouki, J. Sciare, und D. Worsnop, Ground based particle measurements during the minos campaign (Crete, August 2001): Size distribution and chemical composition, in *21st Annual AAAR Conference*, AAAR, 2002.

Schoolcraft, T. A., G. S. Constable, L. V. Zhigilei, und B. J. Garrison, Molecular dynamics simulation of the laser disintegration of aerosol particles, *Anal. Chem.*, *72*, 5143–5150, 2000.

Schoolcraft, T. A., G. S. Constable, B. Jackson, L. V. Zhigilei, und B. J. Garrison, Molecular dynamics simulations of laser disintegration of amorphous aerosol particles with spatially nonuniform absorption, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, *180*, 245–250, 2001.

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

Solomon, S., Stratospheric ozone depletion: A review ofconcepts and history, *Reviews of Geophysics*, *37*, 275–316, 1999.

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.

Suess, D. T., und K. A. Prather, Mass spectrometry of aerosols, *Chem. Rev.*, *99*, 3007–3035, 1999.

Thomson, D. S., und D. M. Murphy, Laser-induced ion formation threshold of aerosol particles in a vacuum, *Applied Optics*, *32*, 6818–6826, 1993.

Thomson, D. S., A. M. Middlebrook, und D. M. Murphy, Thresholds for lasser-induced ion formation from aerosols in a vacuum using ultraviolet and vacuum-ultraviolet laser wavelengths, *Aerosol Science and Technology*, *26*, 544–559, 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.

Travis, D. J., A. M. Carleton, und R. G. Lauritsen, Climatology: Contrails reduce daily temperature range - A brief interval when the skies were clear of jets unmasked an effect on climate, *Nature*, *418*, 601, 2002.

Voigt, C., et al., Nitric acid trihydrate NAT in polar stratospheric clouds, *Science*, *290*, 1756–1758, 2000.

Walter, K., Anwendung von Flugzeit-Massenspektrometrie und Laser-Spektroskopie zur Untersuchung von großen Biomolekülen und zur Spektroskopie polyatomarer organischer Radikal-Kationen, Doktorarbeit, Technische Universität München, 1989.

Warneck, P., *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Acadmic Press, San Diego, USA, 1988.

Weiss, M., An on-line mass spectrometer for aerosols, Doktorarbeit, Technische Universität Delft, 1997.

Weiss, M., P. J. T. Verheijen, J. C. M. Marijnissen, und B. Scarlett, On the performence of an on-line time-of-flight mass spectrometer for aerosols, *J. Aerosol Sci.*, *28*, 159–171, 1997.

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

Wiley, W. C., und I. H. McLaren, Time-of-flight mas spectrometer with improved resolution, *Rev. Sci. Inst.*, *26*, 1150–1157, 1955.

Wilson, W., und H. Suh, Fine particles and coarse particles: Concentration relationships relevant to epidemiologic studies, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, *47*, 1238–1249, 1997.

WMO, *Scientific assessment of ozone depletion: 1998*, Report No. 44, Geneva, 1998.

Wollny, A. G., M. Bläsner, und S. Borrmann, Airborne Mass-Spectrometer for Measurements of Single Particle Composition: Design and Instrument Characteristics, in *3rd COACH International research school*, Obernai, France, 2001.

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Prof. Borrmann für die Möglichkeit bedanken diese interessante Arbeit am Forschungszentrum Jülich durchführen zu können. Besonders möchte ich die gute Betreuung, die konstruktiven Diskussionen und den freundschaftliche Umgang hervorheben, was sich auch über den Wechsel von Prof. Borrmann ans MPI für Chemie und die Universität Mainz hinaus nicht verändert hat.
In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch Prof. Wandelt, der von Seiten der Universität Bonn nach dem Weggang von Prof. McKenna kurzfristig die Begutachtung dieser Arbeit übernommen hat.
Prof. McKenna danke ich für die Anstellung am ICG-I, für seine anregende Art der Darstellung der Chemie der Atmosphäre und dass er trotz seines Wechsels ans NCAR in Boulder, USA das Interesse an der Entwicklung des SPLAT nicht verloren hat.
Mein herzlicher Dank gilt Dr. Schneider, der zuletzt immer mehr die Betreuung dieser Arbeit übernommen hat, für die konstruktiven Vorschläge, seine ruhige Art und besonders für sein Verständnis für meine unkonventionelle Interpretation der neuen deutschen Rechtschreibung.
Aufrichtig bedanke ich mich bei Prof. Rühl und Dr. Flesch für ihre hilfreiche und uneigennützige Unterstützung bei dem Aufbau des Massenspektrometers.
Mein Dank gilt auch Prof. Trend Nordmeyer, der uns während seines "Sommerurlaubs" 1999 in Jülich beim Entwurf des Rezipienten sehr geholfen hat.
Allen die in zahllosen Diskussionen zur Interpretation der Massenspektren beigetragen haben möchte ich danken, besonders seien Frau Dr. Rohs und Prof. Rühl genannt.
Die technische Realisation des SPLAT wäre nicht möglich gewesen ohne die zahlreichen Mitarbeiter am Forschungszentrum Jülich, die uns tatkräftig unterstützt haben. Namentlich bedanke ich mich bei Herrn Mommertz, Jochen Barthel und Markus Schillberg, aus der mechanischen Werkstatt und Harry Beck und Vicheith Tan von der Elektronik, die uns oft sehr kurzfristig aus der Klemme geholfen haben.
Besonders bedanke ich mich bei den verteilten *Aerosolern* Joachim, Johannes, Martin, Stephan und Thomas für die vielen anregenden Diskussionen und die tatkräftige Zusammenarbeit, die das SPLAT soweit gebracht hat, wie es jetzt ist. Ausdrücklich betonen will ich die intensive Zeit vor, während und nach der Kampagne auf Kreta. Nicht unerwähnt bleiben sollen alle übrigen Mitwirkenden bei der MINOS-Kampagne. Besonders danke ich Dimitris, Helena, George und Lutz für die gute Stimmung in Plaka.
Für die Hilfsbereitschaft und die interessanten Diskussionen nicht nur in der Gruppensitzung bedanke ich mich neben allen Mitarbeitern des ICG-I vorallem bei Armin, Bärbel, Carsten, Farah, Jürgen, Marc, Markus, Martin, Nicole, Susanne und Thomas.

Für meinen täglichen Ausgleich in den letzten zweieinhalb Jahren haben Janna und unsere vielen WG-Gäste gesorgt, ihnen allen sei dank.
Nicht vergessen will ich Franzi, Florian, Jochen, Klaus, Ulf und Tanja, die mich trotz meines Weggangs aus Heidelberg ihrerseits nicht vergessen haben. Danke!
Besonderen Dank gilt Maria, Moritz, Paul und Gero, die mich vor allem in den letzten Monaten des öfteren mit echter und mentaler Nahrung versorgt haben und so für eine wohltuende Abwechslung gesorgt haben.
Eine andere Form des Dankes, die hier nicht möglich ist, gebührt meinen Eltern Bernadette und Günther, die während meines gesamten Studiums hinter mir gestanden haben und mich bis zuletzt bei Bedarf finanziell unterstützt haben und so nicht nur diese Zeilen ermöglicht haben.
Nicht zuletzt danke ich Claudia für die vergangenen Jahre und ihre Hilfe, ohne die ich vielleicht nicht soweit gekommen wäre.
Zum Schluss danke ich all denen, die bewusst oder unbewusst zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und die ich an dieser Stelle vergessen habe.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Jül-4035
Februar 2003
ISSN 0944-2952