Massenspektrometrische on-line-Analytik von luftgetragenen Mikropartikeln

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

der Justus-Liebig Universität Gießen

(Fachbereich Biologie, Chemie, Geowissenschaften)

vorgelegt von

Achim Trimborn

aus Leichlingen

2004

Dekan:	Prof. Dr. J. Mayer
Referent:	Prof. Dr. B. Spengler
Koreferent:	Prof. Dr. D. Meiners

Hessen, Deutschland und die Welt.

Hitradio FFH

Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitung 1		
	1.1	Aerosole	2	
	1.2	Massenspektrometrie in der Aerosolforschung	9	
	1.3	Methoden der Datenaufbereitung	1	
	1.4	Ziel der Arbeit	12	
2	Me	Methode 15		
	2.1	Probennahme atmosphärischer Aerosole	15	
	2.2	Instrument	21	
	2.3	Datenverarbeitung	37	
	2.4	Synthese und Probenvorbereitung künstlicher atmosphärischer		
		Aerosole	19	
3	Erg	gebnisse 59		
	3.1	Grundlagenuntersuchungen	30	
	3.2	Ergebnisse der LACE 98 Messkampagne)3	
	3.3	Untersuchungen an synthetisierten atmosphärischen Aerosol-		
		partikeln	Ι7	
	3.4	Korrelation der Partikelklassen mit meteorologischen Parame-		
		tern	16	

4	Zusammenfassung	153

Anhang

Bezeichnungen

d_{aer} :	aerodynamischer Durchmesser
\mathbf{n}_k :	komplexer Brechungsindex
λ :	Wellenlänge
ω_0 :	Single Scattering Albedo
AMS :	Aerosol Mass Spectrometer
APCI :	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
ATOFMS :	Aerosol Time of Flight Mass Spectrometer
CE :	Kapillarelektrophorese
DMA :	Differential Mobility Analyzer
DWD :	Deutscher Wetterdienst
EDX :	Energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse
ESI :	Elektrospray Ionization
FCA :	Fuzzy Clusteranalyse
HCA :	Hierarchische Clusteranalyse
HTDMA :	Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyser
LACE :	Lindenberger Aerosol Charakterisierungsexperiment
LAMMA :	Laser Microprobe Mass Analysis
LAMPAS :	Laser Mass Analyser for Particles in the Airborne State
LDI :	Laser Desorption Ionization (Laserdesorptions-Ionisation)
MALDI :	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization
	(Matrixunterstützte Laserdesorptions-Ionisation)

- MCP : Micro Channel Plate
- PAK : polyzyklische Kohlenwasserstoffe
- PCA : Principle Components Analysis
- pk : Partitionskoeffizient
- PM : Particular Matter
- REM : Rasterelektronenmikroskopie
- SOFA : Soluble Fraction of Aerosol
- TD : Thermodesorption
- TOF : Flugzeit (Time Of Flight)
- ULISSES : Universal Laser Ionisation Spectrometry System's Evaluation Software
- USEPA : U.S. Environmental Protection Agency

Kapitel 1

Einleitung

Die Luft die wir atmen ist eine Mischung aus Gasen (Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Edelgasen und weiteren) und darin schwebenden flüssigen und festen Partikeln und stellt somit ein Aerosol dar. Viele atmosphärische Prozesse werden durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Partikel beeinflusst. Der Einfluss der Aerosole auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre bildet einen Schwerpunkt in der gegenwärtigen Aerosolforschung. So wird untersucht, ob sie z.B. durch direkte Rückstreuung oder Wolkenbildung eine Abkühlung, durch Absorption von Strahlung hingegen eine Erwärmung der Atmosphäre bewirken [Charlson et al., 1992] [Andreae and Crutzen, 1997]. Sie sind somit neben den "Treibhausgasen" wie Kohlendioxid oder Methan verantwortlich für die klimatischen Bedingungen bzw. deren Änderungen auf der Erde.

Die wichtigsten Aerosolparameter sind hier die chemische Zusammensetzung der Partikel, die Partikelgröße und die Partikelanzahl. Zum Verständnis der partikelbedingten atmosphärischen Prozesse ist eine leistungsfähige Analytik zur Bestimmung dieser Aerosolparameter erforderlich. Die in der Arbeitsgruppe entwickelte bipolare on-line Lasermassenspektrometrie gestattet die Bestimmung der Größe und der chemischen Zusammensetzung einzelner Aerosolpartikel. Hieraus lassen sich die größenaufgelöste chemische Zusammensetzung, sowie die Anzahlverteilung der Partikel bestimmen.

Die vorliegende Arbeit schafft die Grundlagen zur Auswertung und Interpretation der durch die on-line Lasermassenspektrometrie gewonnenen Daten. Diese Grundlagenuntersuchungen erlauben erstmals die Korrelation der chemischen Zusammensetzung atmosphärischer Aerosolpartikel mit weiteren Aerosolparametern sowie den Vergleich von Daten verschiedener on-line Lasermassenspektrometer. Weiterhin erlauben die hier entwickelten Methoden eine Erkennung von Aerosolquellen aufgrund der chemischen Charakterisierung von Einzelpartikeln und deren Korrelation mit meteorologischen Daten.

1.1 Aerosole

Aerosole spielen nicht nur in der Atmosphäre, sondern auch in der Technik und der Medizin eine gewichtige Rolle. Technisch werden Aerosole z.B. zur Beschichtung von Oberflächen und in der Automobilindustrie zur Auftragung von Lacken eingesetzt. In der Medizin finden sie z.B. Anwendung bei Inhalationssprays. In diesen Fällen ist im allgemeinen die Zusammensetzung des Aerosols bekannt. Hierbei kommt es bei den Aerosolen im Wesentlichen darauf an, Aerosolpartikel mit der richtigen Größenverteilung zu erzeugen und sie an den gewünschten Ort zu bringen.

Neben der Nutzung der Aerosole in Medizin und Technik, tauchen Aerosole auch als unerwünschte Nebeneffekte auf. So erzeugen Verbrennungsprozesse, wie z.B. in Automobilen, Müllverbrennungsanlagen und großtechnischen Einrichtungen, neben Gasen in erheblichen Maße auch Partikel, die in die Atmosphäre abgegeben werden [Graedel and Crutzen, 1994]. Diese luftgetragenen Partikel können, vor allem wenn sie in hohen Konzentrationen und im Größenbereich unter etwa d = $2,5 \ \mu$ m Durchmesser auftreten, durch Einatmen zu Gesundheitsschädigungen speziell im Bereich der Lunge führen. Neben diesen Einflüssen auf die menschliche Gesundheit sind Aerosole auch in einem wesentlichen Maße am Klimageschehen beteiligt. Dies betrifft sowohl Beeinflussungen des lokalen als auch des weltweiten Klimas. Die Wirkung der Aerosolpartikel kann hier grob in direkte und indirekte Klimabeeinflussung unterteilt werden.

Direkten Einfluss auf das Klima nehmen die Aerosolpartikel, indem es z.B. die Sonneneinstrahlung reflektiert oder auch absorbiert [Kiehl, 1999]. Ein weiterer Effekt ist der Ozonabbau in der Antarktis, der stark durch $(NO_x$ -, HCl-haltige und mineralische) Aerosolpartikel, beeinflusst wird [Crutzen and Arnold, 1986] [Solomon, 1990].

Indirekt nehmen die Partikel Einfluss auf die Atmosphäre durch ihr Feuchtewachstum [Busch et al., 1995], welches unter anderem für die Wolkenbildung verantwortlich ist, da sie hier als Kondensationskeime dienen [Eichel et al., 1996].

Um die Auswirkungen des Aerosols zu verstehen und zu beschreiben, ist eine genaue Untersuchung der Aerosoleigenschaften notwendig. Im folgenden werden die wichtigsten Eigenschaften von Aerosolen und eine Auswahl von Messverfahren der Aerosolforschung zusammengefasst.

1.1.1 Eigenschaften von Aerosolpartikeln

Aerosolepartikel besitzen eine Vielzahl chemischer und physikalischer Eigenschaften, die u.a. die Wirkung des Aerosols auf die Atmosphäre oder die Gesundheit usw. mitbestimmen. Hierbei müssen die Eigenschaften einzelner Partikel von denen des Gesamtaerosols unterschieden werden. Zu den wichtigsten Eigenschaften einzelner Partikel gehören:

- Größe
- komplexer Brechungsindex
- Hygroskopizität
- chemische Zusammensetzung

Diese Eigenschaften der individuellen Aerosolpartikel beeinflussen auch die Eigenschaften des gesamten Aerosols. So können die meisten Parameter auch auf die Partikelpopulation übertragen werden, wobei sich Ihre Bedeutung ändert. Für das gesamte Aerosol wird nicht von der Größe der Partikel gesprochen, sondern von deren Größenverteilung. Die weiteren Größen wie Brechungsindex, Feuchtewachstum und chemische Zusammensetzung bilden dann den Mittelwert über alle Partikel. Speziell beim Feuchtewachstum zeigen Messungen, dass sich i.a. kein Mittelwert, sondern ein "Modenverhalten" ausbildet [Kandler, 2002], d.h. es können für ein Aerosol mehrere Wachstumsfaktoren bestimmt werden. Die chemische Zusammensetzung des gesamten Aerosols hingegen erlaubt i.a. keine Aussage über seine Wechselwirkungen mit der Atmosphäre. So ist die Hygroskopizität einer Partikelpopulation aus reinen Kohlenstoff- und reinen Salzpartikeln deutlich unterschiedlich von einer aus Kohlenstoff-Salz-Mischpartikeln, welche sich in der chemischen Zusammensetzung des Gesamtaerosols ähneln.

1.1.2 Messmethoden in der Aerosolforschung

1.1.2.1 Messung physikalischer Eigenschaften

Partikelgröße / -konzentrationen: Ein wichtiger Parameter von Aerosolen ist die Anzahlkonzentration von Partikeln. Die Messung dieser Größe geht eng einher mit der Größenverteilung der Partikel, bei der die Partikelanzahlkonzentration pro Größenintervall angegeben wird. Als Größenparameter wird i.A. der Durchmesser, bzw. der Radius der Partikel angegeben.

In der Aerosolforschung existieren verschiedene Definitionen für den Partikeldurchmesser, die sich zum einen nach der zu untersuchenden Eigenschaft des Aerosolpartikels und zum anderen nach der Messmethode richten.

Ist man hauptsächlich an den Strömungseigenschaften des Partikels (im luftgetragenen Zustand) interessiert, so wird zur Beschreibung der Partikelgröße der aerodynamische Durchmesser d_{aer} benutzt. Er beschreibt das Strömungsverhalten luftgetragener Partikel [Wachering, 1990] [Cheng et al, 1993]. Diese Definition des Partikeldurchmessers wird auch zur Größenbestimmung in dem in dieser Arbeit eingesetzten on-line Lasermassenspektrometer LAMPAS 2 verwendet.

Zusätzlich zum aerodynamischen Durchmesser sei hier die Definition des Partikeldurchmessers über die elektrische Mobilität eines Partikels genannt, die speziell bei "kleinen" Durchmessern (d $\leq 0, 5\mu$ m) benutzt wird. Sie beschreibt die Bewegung eines geladenen Partikels in einem statischen elektrischen Feld [Knutson und Whitby, 1975] [Liu und Pui, 1975].

optische Eigenschaften: Die optischen Eigenschaften der Partikel spielen eine wichtige Rolle in der Atmosphärenforschung. Die Partikel sind in der Lage das eingestrahlte Sonnenlicht entweder zu absorbieren, so dass sie zur Erwärmung der Atmosphäre beitragen [Jacobson, 2001], oder das Licht zurückzustreuen, so dass die Strahlung nicht durch die unteren Schichten der Atmosphäre oder den Boden absorbiert werden kann. Diese zweite Möglichkeit würde zu einer Abkühlung der Atmosphäre durch die Partikel führen [Charlson et al., 1992]. Als wichtigste Parameter sind hier der komplexe Brechungsindex der Partikel und der Koeffizient der Rückstreuung (Single Scattering Albedo) zu nennen.

Bei der Bestimmung der optischen Eigenschaften wird zwischen den Bulkund den Einzelpartikelanalysen unterschieden. Die meisten Methoden benutzen die Streu- und Absorptionseigenschaften [Pesava and Horvath, 1997] von Partikeln, um daraus weitere optische Parameter zu bestimmen. Zumeist werden dann mit Hilfe der Mie-Theorie[Mie, 1908] aus diesen Messungen Parameter wie Brechungsindex oder Single Scattering Albedo bestimmt. Diese Berechnungen erfordern die Kenntnis der chemischenZusammensetzung, welche aber zumeist für die Modellrechnungen auf wenige Komponenten reduziert wird (z.B. nur Kohlenstoff- und Sulfataerosol).

Messinstrumente zur integralen Bestimmung (bulk) der optischen Parameter sind z.B. Telephotometer [Horvath, 1981] [Seidl and Horvath, 1997] [Seidl et al., 1999], die Methode nach Hänel [Hänel, 1994] und die Methode der Integrierenden Platte [Horvath, 1996]. Im Bereich der Einzelpartikelanalyse werden häufig Nephalometer eingesetzt. Sie messen das Streulicht einzelner Aerosolpartikel, wobei i.a. die Daten vieler Messungen aufintegriert werden. Hygroskopizität: Zur Messung der Hygroskopizität von Partikeln wird vielfach das Wachstum von Partikeln bei verschiedenen relativen Feuchten herangezogen. Es existieren diverse Verfahren zur Bestimmung der Wachstumsparameter (SOFA, Soluble Fraction of Aerosol; HTDMA, Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyser [Busch et al., 2002]). An dieser Stelle sei die Messung mittels Tandem DMA genannt. Hierbei wird das Aerosol getrocknet und anschließend werden Partikel mit einem bestimmten Durchmesser mittels eines ersten DMA selektiert. Dieses monodisperse Aerosol wird dann in einer Befeuchtungsstrecke mit bekannter relativer Feuchte konditioniert. Dieses "befeuchtete" Aerosol wird dann mittels eines zweiten DMA vermessen, wobei dieser bei festgelegter Partikelgröße durch den ersten DMA, im scannenden Modus betrieben wird. Somit erhält man die Größenverteilung der Partikel nach der Konditionierung. Da das Aerosol vor der Befeuchtung monodispers und trocken war, lassen sich hieraus die Wachstumsparameter berechnen [Busch and Wiedensohler, 1998] [Swietlicki et al., 2000].

1.1.2.2 Messung chemischer Aerosoleigenschaften

Die chemische Analytik von Aerosolpartikeln ist durch viele verschiedene Methoden gekennzeichnet. Es wird hier unterschieden zwischen Bulk- und Einzelpartikelanalytik und ob eine Elementanalyse durchgeführt oder chemische Verbindungen nachgewiesen werden. Weiterhin erlauben einige Methoden eine quantitative Bestimmung der einzelnen Ionen, während andere qualitative Aussagen über die Einzelpartikel machen und hier die größenaufgelöste Anzahlverteilung bestimmen.

Als Vertreter der Bulk-Analysemethoden von Aerosolen seien hier die Kapillarelektrophorese und die on-line Analyse mittels des Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS, Aerodyne Research, Inc., Billerica, USA)genannt. Während es sich bei der chemischen Analyse mittels der Kapillarelektrophorese um eine Off-line-Methode handelt, bei der das Aerosol mit Hilfe eines Filtersammlers oder Impaktors gesammelt werden muss, ehe es analysiert werden kann, handelt es sich bei dem Massenspektrometer um ein on-line Messverfahren, welches das Aerosol mittels einer aerodynamischen Linse direkt in das Massenspektrometer überführt und analysiert [Jayne et al., 2000] [Schneider et al. 2003]. Mit beiden Verfahren können die einzelnen Aerosolkomponenten bzgl. ihrer Massenzusammensetzung quantifiziert werden [Neusüß et al., 2000] [Neusüß et al., 2000a].

Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (HRSEM, High-Resolution Scanning Elektron Microscopy), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Lasermikrosonde (LAMMA 500) und on-line Lasermassenspektrometrie sind typische Vertreter der chemischen Einzelpartikelanalyse. Bei den ersten drei Methoden handelt es sich um Off-line Analysemethoden. Das HRSEM erlaubt neben der quantitativen Elementanalyse der Partikel auch die Bestimmung der Partikelform, Partikelart (Bildgebung) und Partikelmasse [Ebert et al., 2000] [Ebert, 2000]. Mit dem Transmissionselektronenmikroskop kann zusätzlich zur Elementanalyse noch die Phase (Molekülstruktur) der Partikel bestimmt werden, was speziell bei mineralischen Partikeln eine genauere Bestimmung der Spezies zulässt [Gorzawski et al., 1999]. Bei der Lasermikrosonde, werden die Partikel ebenfalls gesammelt und anschließend in das Massenspektrometer überführt. Die Partikel werden mit dem Laser desorbiert und ionisiert, wobei die entstehenden Molekülionen (positive und negative) detektiert werden können [Tourmann and Kaufmann, 1989] [Wieser et al., 1980] [Tourmann and Kaufmann, 1993] [Gieray et al., 1993]. Mit der on-line Lasermassenspektrometrie, wie z.B. dem LAMPAS 2, lassen

sich einzelne Aerosolpartikel direkt analysieren, ohne vorher auf Probenträger aufgebracht zu werden [Trimborn et al., 2000] [Noble and Prather, 1996]. Hierdurch wird die Bildung von Artefakten, z.B. durch chemische Reaktionen auf dem Probenträger, vermieden (siehe 1.2.1).

1.2 Massenspektrometrie in der Aerosolforschung

Die Massenspektometrie zählt heute zu den wichtigsten chemischen Analysemethoden. Sie wird sowohl zur hochauflösenden Bestimmung von Isotopenverhältnissen [Kingston et al., 1998] als auch zur Identifizierung hochmolekularer biologischer Moleküle eingesetzt (MALDI, ESI) [Karas et al., 1987] [Karas and Hillenkamp, 1988] [Fenn et al., 1989].

Wie schon im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, kommt die Massenspektrometrie in zunehmendem Maße auch in der Aerosolforschung bei Messkampagnen zum Einsatz [Murphy and Thomson, 1997]. Neben den Offline Methoden wie LAMMA 500 [Gieray et al., 1997] [Wieser et al., 1981] werde heute verschiedene Arten der Massenspektrometrie mit unterschiedlichen Probennahmen, Ionisationsverfahren und Massenanalysatoren in der Aerosolforschung angewendet. Das Spektrum reicht hier von on-line Einzelpartikelanalyse mit "laser desorption ionization" (LDI) [Johnston and Wexler, 1995] [Gard et al., 1997] [Hinz et al., 1996] oder MALDI [van Wuijckhuijse et al., 2000] und Flugzeitanalysatoren oder Ionenfallen bis zu on-line Bulk Messungen mittels APCI-Quelle(Atmospheric Pressure Chemical Ionization) [Hoffmann et al., 2002] und Ionenfalle

[Warscheid and Hoffmann, 2002] oder dem AMS der Firma Aerodyne, welches größenaufgelöst die Zusammensetzung von Partikeln mittels Elektronenstoßionisation (70 eV) und Quadrupol-Analysator bestimmt.

1.2.1 On-Line Laser Massenspektrometrie

Bei den Off-line Verfahren sind der Verlust flüchtiger Bestandteile wie Ammoniumsalze [Hidy, 1984] oder auch Wasser ebenso wie eine chemische Zersetzung des Aerosols oder Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Aerosolpartikeln auf dem Probenträger [Anttila et al., 1995] nicht vermeidbar.

Zur Vermeidung dieser Probleme wurden Anfang der neunziger Jahre Flugzeitmassenspektrometer (TOF, time of flight) entwickelt, bei denen die Einzelpartikel mittels eines kontinuierlichen Laserstrahls im Flug detektiert und anschließend mit Hilfe eines gepulsten UV-Laserstrahls desorbiert und ionisiert werden [McKeown et al., 1991] [Prather et al., 1994] [Hinz et al., 1994]. Bei diesen Verfahren werden die Aerosolpartikel direkt in das Massenspektrometer eingelassen, wobei sie aufgrund ihrer hohen Geschwindigkeit (v_{end} $\geq 200 \text{ m s}^{-1}$) nur eine kurze Verweilzeit im Vakuum haben, ehe sie desorbiert und ionisiert werden. Diese Massenspektrometer sind in der Lage, von jedem Partikel ein komplettes Massenspektrum (positiv oder negativ) aufzunehmen. Der Informationsgehalt wurde deutlich gesteigert durch die Benutzung eines bipolaren TOF- Massenspektrometers, welches in der Lage ist, simultan von einem Partikel sowohl die positiven, als auch die negativen Ionen zu detektieren [Hinz et al., 1996] [Hinz, 1999]. Um atmosphärisch relevante Messungen an verschiedenen Messorten durchführen zu können, wurden mobile bipolare Geräte entwickelt [Gard et al., 1997]. Das von Gard und Prather vorgestellte Instrument verfügt auch über eine verbesserte Detektion der Partikel, die mittels zweier Laser den aerodynamischen Durchmesser der Partikel bestimmt. Mit den bisher besprochenen Instrumenten können Partikel mit aerodynamischen Durchmessern in einem Bereich von ca. 100 nm bis zu einigen Mikrometern vermessen werden. Um Partikel mit kleineren aerodynamischen Durchmessern zu messen, werden häufig Instrumente ohne optische Detektion eingesetzt [Kane et al., 2001]. Hierbei erfolgt die Größenselektion über eine kritische Düse und die Ionisation über einen hochrepetierenden UV-Laser. Bei dieser Methode werden die Partikel "zufällig" getroffen [Phares et al., 2003].

Eine detaillierte Übersicht über die on-line Laser Massenspektrometrie ist in verschiedenen Übersichtsartikeln zu finden [Spengler et al., 1998] [Suess and Prather, 1999] [Johnston, 2000].

1.3 Methoden der Datenaufbereitung

Bei der on-line Lasermassenspektrometrie von Einzelpartikeln fallen methodenbedingt pro Messtag eine große Anzahl von Einzelpartikelspektren an, was eine automatisierte Datenauswertung notwendig macht. Ziel der Auswertung ist es repräsentative Aussagen über die chemische Zusammensetzung des Aerosols zu treffen, die die Beschreibung der Eigenschaften sowohl der Einzelpartikel als auch der Gesamtpopulation einschließen. Bei der Vielzahl der Spektren ist eine Interpretation "von Hand", wie sie z.B. von [Noble and Prather, 1996] angewandt wurde, nicht praktikabel.

Frühe Methoden der Auswertung suchten nach bestimmten chemischen Verbindungen innerhalb der Spektren um ein "chemisches Histogramm" zu erzeugen [Silva and Prather, 1997]. Dies führt zu einem groben Überblick über die chemische Zusammensetzung der Partikel, gibt aber nicht die spezifischen Eigenheiten möglicher Gruppen gleichartiger Partikel wieder.

Um der Individualität der Partikel Rechnung zu tragen, ist eine Zusammenfassung chemisch ähnlicher Partikel zu Partikelgruppen notwendig. Statistische Klassifizierungsverfahren eignen sich zu einer automatisierten Eingruppierung (Klassifizierung) der Partikelspektren. In der Aerosolforschung gebräuchliche Klassifizierungsverfahren sind die Hierarchische Clusteranalyse (HCA) [Xhoffer et al., 1991] [Treiger et al., 1995], die Principal Components Analyse (PCA) [Hinz et al., 1996] [Xhoffer et al., 1991], die Analvse Neuronalen Netzen [Xie et al., 1994] [Zimmermann, 1995] mit [Song et al., 1999] [Tan et al., 2002] und die unscharfe Klassifizierung (Fuzzy Clustering FCA) [Hinz et al., 1999] [Trimborn et al., 2002] Analysis, [Vogt et al., 2003].

In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der unscharfen Klassifizierung (FCA). Hierbei berechnet der Algorithmus aus allen verfügbaren Objekten (Partikelspektren) eine vorgegebene Anzahl an Vektoren (als Spektren interpretierbar), die die einzelnen Klassen repräsentieren. Diese Muster bilden eine Art "Mittelwertspektrum" der zugehörigen Einzelpartikelspektren, die allerdings nicht zu genau einer Klasse gehörig sein müssen, sondern auch mehreren Klassen zugeordnet werden können.

1.4 Ziel der Arbeit

Die on-line Lasermassenspektrometrie von Einzelpartikeln wurde in den vergangenen 10 Jahren zu einer leistungsfähigen Methode zur chemischen Analyse einzelner Aerosolpartikel entwickelt. Bei dieser Entwicklung stand die apparative Verbesserung der Methoden im Vordergrund. Hierdurch entstanden verschiedene Instrumente die sich im Wesentlichen in der Wellenlänge, Pulsenergie und Fokussierung der verwendeten Ionisationslaser unterscheiden.

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von Auswertestrategien auf Basis des von der Arbeitsgruppe in die Partikelanalytik eingeführten c-means Fuzzy Algorithmus [Hinz et al., 1999]. Da das atmosphärische Aerosol aus einer Vielzahl verschiedener Partikelarten besteht und auch Mischungen aus diesen verschiedenen Arten auftreten, stellen sich an die Auswertestrategien besondere Anforderungen, weil sie sowohl den reinen Partikeln, als auch den Mischpartikeln Rechnung tragen muss. Diese Auswertestrategien sollen außerdem den Ansprüchen einer Messkampagne genügen, bei denen mehrere tausend Einzelspektren zu verarbeiten sind. Hierbei stehen im Vordergrund die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die Sicherstellung der chemischen Interpretation der durch den Algorithmus berechneten Partikelklassen, sowie die Bestimmung der optimalen Klassenanzahl. Dies erfolgte im Rahmen dieser Arbeit sowohl an Daten natürlicher als auch synthetisch hergestellter Einzelpartikel. Weiterhin sollen die Daten einen Vergleich der Ergebnisse verschiedener Massenspektrometer untereinander ermöglichen, d.h. es sollten ähnliche Massenspektren für die gleichen Partikeltypen bestimmt werden. Da bei den Messungen für die gleichen Partikel nicht immer die gleiche Fragmentierung der Ionen gewährleistet werden kann, ist anhand von synthetischen Partikeln das Fragmentierungsverhalten bei unterschiedlichen Ionisationswellenlängen und Bestrahlungsstärken zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit zeigt verschiedene erfolgreiche Auswertemethoden

sowie ihre Besonderheiten an konkreten Beispielen der atmosphärisch chemischen Analytik und legt dar, in wie weit sich die Ergebnisse, die unter verschiedenen Messbedingungen gewonnen wurden, vergleichen lassen. Weiterhin wird gezeigt, wie die bei Messkampagnen gewonnenen Ergebnisse zusammen mit zusätzlichen (meteorologischen) Daten benutzt werden können, um mögliche langzeitstabile Aerosolquellen zu identifizieren. Anhand der Messungen an synthetischen Partikeln in Verbindung mit optischen Messungen lassen sich weitere Aerosolparameter einzelner Partikelgruppen mit der chemischen Zusammensetzung korrelieren.

Kapitel 2

Methode

Dieses Kapitel beschreibt die für die Anfertigung dieser Arbeit wichtigen Arbeitsmittel und -methoden. Es beginnt mit der Beschreibung der standardisierten Probenahme von atmosphärischen Aerosolen. Danach schließt sich die Beschreibung des on-line Lasermassenspektrometers LAMPAS 2 an, mit dem die meisten massenspektrometrischen Daten gewonnen wurden.

Der darauf folgende Abschnitt 2.3 befasst sich mit den Datenverarbeitungstechniken, die zur Auswertung der Einzelpartikelspektren benutzt wurden. Hier wird die Funktionsweise der unscharfen (Fuzzy-) Klassifizierung beschrieben und der benutzte Algorithmus erläutert.

Den Abschluss dieses Kapitels bildet der Abschnitt 2.4 über die Synthesemethoden für verschiedene künstliche Partikel, die zu Evaluierungsmessungen benötigt wurden.

2.1 Probennahme atmosphärischer Aerosole

Die Messung atmosphärischer Aerosole erfordert eine standardisierte Probennahme. Diese soll vor allem die folgenden beiden Kriterien erfüllen: Zum einen soll das gesammelte Aerosol repräsentativ für die Luftzusammensetzung an der Messstelle sein und mit anderen Messungen an anderen Orten vergleichbar sein. Die Probenahme muss daher weitestgehend unabhängig von Windgeschwindigkeit, Windrichtung und Volumenstrom der Sammlung sein.

Als zweites muss gewährleistet sein, dass verschiedene Messinstrumente an der gleichen Probenahmestelle einen ihrem Sammelvolumenstrom äquivalenten Anteil des Aerosols erhalten.

2.1.1 Der PM10 - Einlass

Für die Messungen des atmosphärischen Aerosols wurde während der LACE 98 Messkampagne ein sogenannter PM10-Einlass benutzt, der die oben genannten Bedingungen zur Sammlung des Aerosols erfüllt. Er besitzt zudem eine standardisierte Einlasscharakteristik, die durch die USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) PM10 Konvention ([U.S.] Code of Federal Regulations, 40CFR53.62, Revised July 18, 1997) vorgegeben ist. Nach der PM10 Konvention sind die Einlässe so konstruiert, dass sie nur Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser $d_{aer} < 10 \ \mu m$ durchlassen. Abbildung 2.1 zeigt die theoretische Kurve für die Sammeleffizienz eines PM10-Einlasses gemäß USEPA Konvention. Die Gleichungen 2.1 beschreiben die Sammeleffizienz PF mit einer Abweichung kleiner 0,05 % zu den theoretisch geforderten Werten[Hinds, 1999].

$$PF_{10} = 1,0 \qquad f \ddot{u}r \ d_{aer} < 1,5 \ \mu m$$

$$PF_{10} = 0,9585 - 0,00408 \frac{1}{\mu m^2} \cdot d_{aer}^2 \quad f \ddot{u}r \ 1,5 \ \mu m < d_{aer} < 15 \ \mu m (2.1)$$

$$PF_{10} = 0 \qquad f \ddot{u}r \ d_{aer} > 15 \ \mu m$$



Abbildung 2.1: Theoretische Sammeleffizienz gemäß PM10 Standard

Der aerodynamische Durchmesser ist in der Gleichung in μ m anzugeben. Sammelköpfe, die dieser Spezifikation genügen, zeigen eine hohe Effizienz für Partikel mit d_{aer} < 10 μ m (> 50 %) und eine niedrige für Partikel mit aerodynamischen Durchmesser d_{aer} > 10 μ m. Durch diese standardisierte Einlasseffizienz der Sammelköpfe soll, zum Zwecke der Vergleichbarkeit von Daten der Aerosole, ein einheitliches Sammelverhalten erzielt werden.

Abbildung 2.2 zeigt eine mögliche Konstruktion für einen PM10 Einlass. Der hier gezeigte Aufbau ist speziell für hohe Probenahmeströmungen ausgelegt. Der Einlass besitzt einen Deckel, der dafür sorgt, dass kein Wasser in den Sammler eindringen kann. Diese Einlassabdeckung ist so auf den unteren Teil des PM10 Einlasses montiert, dass sich ein Spalt, der nach allen Seiten hin offen ist, als Aerosolaeinlass bildet. Durch diese Art der Aerosolprobenahme wird sicher gestellt, dass diese unabhängig von der vorherrschenden



Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau eines PM10 Einlasses für große Volumenströme

Windrichtung ist. Weiterhin wird der Spalt möglichst schmal gehalten, so dass höhere Windgeschwindigkeiten nicht zu einem erhöhten Fluss innerhalb des Einlasses führen. Nach dem Einlassspalt passiert das Aerosol den Fraktionierer. Hier werden die Partikel gemäß ihres aerodynamischen Durchmessers getrennt. Dieser Fraktionierer stellt eine Art Impaktor dar, der die Partikel $d_{aer} \geq 10 \ \mu$ m aufgrund ihrer Trägheit in guter Näherung gemäß den Formeln 2.1 abscheidet. Man erhält hierdurch hinter dem Fraktionierer ein Aerosol, welches in recht guter Weise der oben (Abbildung 2.1) gezeigten Effizienzkurve entspricht. Anschließend gelangt das Aerosol in die Zuführungen zu den Messinstrumenten, bzw. Filtern.

Um immer die richtige Abscheidecharakteristik für das Aerosol zu erreichen, ist ein konstanter Aerosolfluss durch den PM10 Einlass notwendig. Damit dies während einer längeren Messkampagne gewährleistet ist, wird am Ausgang des Aerosoleinlasses durch Pumpen ein Sog durch den Einlass erzeugt. Die Probenahme für die einzelnen Instrumente erfolgt dann aus dem Aerosolstrom zwischen PM10 Einlass und Pumpen mittels isokinetischer Probenahme, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

2.1.2 Isokinetische Aerosolzuführung

Um bei einer Messkampagne unter Beteiligung verschiedener Analysemethoden sicher zu stellen, dass alle Instrumente das gleiche Aerosol messen, wird nach Möglichkeit die Probenahme für alle Messinstrumente durch den selben PM10 Einlass erfolgen. Bei dieser Art der Probenahme muss hinter dem PM10 Einlass sichergestellt werden, dass alle Messinstrumente einen ihrem Messvolumenstrom äquivalenten Anteil des Aerosols aus dem Gesamtstrom entnehmen. Dabei ist besonders darauf zu achten, dass es nicht zu größenselektiven Artefakten durch die Probenahme kommt. Die Probenahme aus dem Gesamtaerosolstrom erfolgt normalerweise durch Röhren, die in den Aerosolstrom ragen und das Messinstrument mit Aerosol versorgen. Abbildung 2.3 zeigt die verschiedenen Trajektorien in Abhängigkeit vom Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten des Gesamtstroms U_g zu der des Probenahmestroms U_p . Abbildung 2.3a zeigt die Verhältnisse, wenn U_g/U_p gegen 0 geht, d.h die Geschwindigkeit des Probenahmestroms sehr viel größer als die des Gesamtstroms ist. Hierbei gelangt das gesamte Aerosol in die Probenahmeleitung und somit ist das Verhältnis der Partikelkonzentrationen $n_p/n_g = 1$ $(n_p: Partikelkonzentration in der Probenahme, n_q: Partikelkonzentration im$ Gesamtaerosol). Dadurch ist die Probenahme zwar repräsentativ für das Gesamtaerosol, aber eine Verteilung des Aerosols auf verschiedene Messinstrumente ist nicht möglich.

Erhöht man die Strömungsgeschwindigkeit des Gesamtaerosolstroms, so

zeigen sich Trajektorien wie in Abbildung 2.3b. Hierdurch werden größere Partikel aufgrund ihrer Trägheit bevorzugt außerhalb der Probenahme geführt. Hieraus folgt dann ein Verlust an großen Partikel in der Probenahmeleitung. Somit ist das Verhältnis $n_p/n_g < 1$ und die Probenahme nicht repräsentativ.



Abbildung 2.3: Strömungstrajektorien bei der Probennahme mit a
) ${\rm U}_g\ll {\rm U}_p,$ b) ${\rm U}_g< {\rm U}_p,$ c) ${\rm U}_g= {\rm U}_p$ und d
) ${\rm U}_g> {\rm U}_p$

Bei weiterer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Gesamtaerosols, d.h bei einem Verhältnis von $U_g/U_p = 1$ spricht man von isokinetischer Probenahme. Dabei entspricht die Partikelverteilung in der Probenahmeleitung genau der des Gesamtaerosols. Es gilt hier also wie im ersten Fall $n_p/n_g = 1$. Jedoch ist diese Art der Probenahme der des ersten Falls vorzuziehen, weil es hiermit möglich ist, das Aerosol aus dem Gesamtstrom auf mehrere Probenahmeleitungen aufzuteilen, wobei in jeder gilt: $n_p/n_g = 1$.

Im Fall, dass die Strömungsgeschwindigkeit des Gesamtstroms größer wird als die der Probenahme, verhalten sich die Trajektorien wie in Abbildung 2.3d. Hierbei werden Trajektorien, die normalerweise in die Probennahme gelangen, außerhalb der Probenahme geführt, so dass bevorzugt größere Partikel in die Probenahme gelangen werden.

Um eine repräsentative Probenahme für mehrere Messinstrumente zu gewährleisten, ist demnach auf isokinetische Probenahme zu achten, da nur diese eine Partikelverteilung in der Probenahmeleitung gewährleistet, die der des Gesamtaerosols entspricht. Dies bedeutet, dass der Querschnitt A der Probenahmeleitung dem Volumenstrom v_v des Messinstruments angepasst ist, sodass $U_p = U_g = \frac{V_v}{A}$.

2.2 Instrument

Die Messungen zu dieser Arbeit wurden mit dem bipolaren Flugzeitmassenspektrometer LAMPAS 2 durchgeführt. Dieses Instrument ermöglicht die größenaufgelöste chemische Analyse einzelner Aerosolpartikel [Hinz et al., 1996] [Gard et al., 1997]. Dazu werden die Partikel nicht wie bei herkömmlichen Methoden [Wieser et al., 1980] mit Filtersammlern oder Impaktoren gesammelt und anschließend analysiert, sondern das Aerosol wird unmittelbar aus der Umgebungsluft in das Massenspektrometer überführt.

In Abbildung 2.4 ist das LAMPAS 2 Instrument schematisch dargestellt. Die Partikel werden durch ein dreistufiges Einlasssystem von der Atomsphäre ($p \approx 1$ bar) in das Flugzeitmassenspektrometer ($p \approx 3 \cdot 10^{-6}$ mbar) überführt. Wenn die Partikel das Einlasssystem verlassen und in das Flugzeitmassenspektrometer gelangen, durchfliegen sie zwei Strahlen eines kontinuierlichen Detektionslasers. Das Licht, welches durch das Partikel gestreut wird, wird mittels zweier Photomultiplier detektiert und zum Auslösen des Ionisationslasers benutzt. Es wird die Zeit gemessen, die das Partikel benötigt, um den Weg zwischen den beiden Detektionslaserstrahlen zurückzulegen. Diese Zeit ist mit dem aerodynamischen Durchmesser des Partikels korreliert [Dahneke, 1973]. Daraus wird die Geschwindigkeit des Partikels und der Zeitpunkt für das Zünden des Ionisationslasers bestimmt. Der Strahl des Ionisationslasers, der durch diese "aktive Triggerung" [Reilly et al., 2000] [Prather et al., 1994] gezündet wird, trifft auf das Partikel, verdampft es (teilweise) und ionisiert einen Teil des verdampften Materials. Die entstehenden positiven und negativen Ionen werden mit dem bipolaren Flugzeitmassenspektrometer detektiert und die bipolaren Massenspektren auf einen Messrechner übertragen [Trimborn et al., 2000].



Abbildung 2.4: Gesamtübersicht über das LAMPAS 2 Instrument

Die große Zahl an Einzelspektren, die während einer Messperiode anfallen, wird anschließend mit einem Fuzzy Cluster Algorithmus statistisch ausgewertet. Hierzu werden die Partikel in Größenklassen zusammengefasst, die durch ihren mittleren aerodynamischen Partikeldurchmesser repräsentiert werden. Der Algorithmus bestimmt aus der Vielzahl an Spektren je Größenklasse einige wenige Partikelklassen, die die Partikelpopulation repräsentatv beschreiben. Dieses Auswerteverfahren wird für alle Größenklassen wiederholt, so dass man einen Satz von Partikelklassen für jeden mittleren aerodynamischen Partikeldurchmesser erhält [Hinz et al., 1999]. Das Auswerteverfahren wird in Kapitel 2.3.2 beschrieben.

Die einzelnen Komponenten des Instruments werden im Folgenden detailliert beschrieben.

2.2.1 Partikeleinlass

Die Partikel müssen von Atmosphärendruck (außerhalb des LAMPAS 2 Instruments) in das Innere des Massenspektrometers mit einem Druck von $2,5\cdot10^{-6}$ mbar mit möglichst hoher Effizienz transportiert werden. Um die Partikel von dem umgebenden Gas (i.a. Luft) zu trennen, durchlaufen sie ein differentiell gepumptes dreistufiges Einlasssystem. Dieses hat die Aufgabe die Partikel in das Hochvakuum des Massenspektrometers zu überführen und dabei im Innern des Massenspektrometers einen feinen gebündelten Partikelstrahl zu erzeugen. Weiterhin soll der Einlass eine Auftrennung der Partikel nach deren aerodynamischem Durchmesser gewährleisten. Das Einlasssystem ist so optimiert, dass es den Größenbereich des atmosphären-chemisch interessanten Akkumulationsmodes (0,5 μ m<d<1,5 μ m) mit einschliesst.

Der Einlass ist bei dem LAMPAS 2 Instrument wie folgt realisiert: Das Aerosol gelangt durch eine Düse mit einem Durchmesser von 0,5 mm in die erste Stufe, welche durch eine Drehschieberpumpe auf einen Druck von 8 mbar evakuiert wird. Durch das Druckgefälle wird das Gas des Aerosols auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt [Liu und Pui, 1975], wobei die Expansion eine Abkühlung des Aerosols zur Folge [Dahneke et al., 1974] hat. Das minimale Druckverhältnis vor (p_a) und hinter (p_{vak}) der Düse, dass benötigt wird, um eine Überschallströmung zu erhalten, kann mit Hilfe von Gleichung 2.2 abgeschätzt werden [Kievit, 1995] [Dahneke, 1978].

$$\frac{p_a}{p_{vak}} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2}M^2\right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \tag{2.2}$$

Setzt man in dieser Gleichung die Machzahl M = 1 und für den Adiabatenexponenten γ den Wert für Luft 1,40 an, so folgt, dass $\frac{p_a}{p_{vak}}$ mindestens 1.89 betragen muß, um eine Überschallströmung zu erreichen. In der LAMPAS 2 Anlage beträgt das Verhältnis der Drücke $\frac{p_a}{p_{vak}} = 158$, so dass hier eine Überschallströmung entsteht. Bei den am LAMPAS 2 eingestellten Drücken ergibt sich mit der Gleichung 2.2 eine Machzahl von M=1,57. Hieraus resultiert hinter der Düse eine Strömungsgeschwindigkeit von 420 m s⁻¹ [Suits and Lee]. Durch diese Düsenströmung werden die Partikel mit dem Gas beschleunigt, erreichen jedoch aufgrund ihrer größeren Trägheit nicht unbedingt diese hohen Endgeschwindigkeiten [Dahneke, 1973] [Cheng und Dahneke, 1979].

In die zweite Stufe des Einlasssystems gelangt das Aerosol durch einen Skimmer mit 0,4 mm Lochdurchmesser, der 3,3 mm unterhalb der Düse positioniert ist. Diese Stufe wird durch eine Turbomolekularpumpe auf einen Druck von $1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert. Der Skimmer hat dabei die Aufgabe die Partikel, die durch ihre Trägheit geradlinig weiter fliegen von einem Teil der umgebenden Luft zu trennen. Die Luftanteile, die nicht das Loch des Skimmers passieren, werden seitlich an den Flanken des Skimmers abgeleitet (Abbildung 2.5 a) und zu den Pumpen transportiert. Hierbei entstehen keine Verwirbelungen, die den Partikelstrom behindern und zu zusätzlichen Transmissionsverlusten führen würden. Abbildung 2.5 b) zeigt die Strömungsverhältnisse beim Durchgang durch eine Lochblende. Es kommt hierbei zu Verwirbelungen, die den Partikelstrahl beeinflussen und Transmissionsverluste zur Folge haben.



Abbildung 2.5: Strömung an a) Skimmer und b) Lochblende

Anschließend gelangen die Partikel durch eine Lochblende mit 0,3 mm Durchmesser in das bipolare Flugzeitmassenspektrometer, das bei einem Druck von 2,5·10⁻⁶ mbar arbeitet. Der so erzeugte Partikelstrahl hat in der Ionisationsregion, die 2 cm unterhalb der Lochblende liegt, einen maximalen Durchmesser von 800 μ m (angenommen wurde eine Gaußsche Normalverteilung mit 2 σ Umgebung). Der Partikelstrahl besitzt hierbei eine Divergenz von 14° (voller Winkel).

2.2.2 Größenkalibrierung

Eine Unterscheidung der Partikelgrößen wird in dem LAMPAS 2 Instrument anhand des aerodynamischen Durchmessers d_{aer} getroffen. Der aerodynamische Durchmesser d_{aer} eines Partikels ist dadurch bestimmt, dass das gemessene Partikel die gleiche Sinkgeschwindigkeit in Luft aufweist wie ein kugelförmiges Partikel mit dem geometrischen Durchmesser d_{geo} und mit der Dichte 1 g/cm³. In der Praxis läßt sich der aerodynamische Durchmesser eines Partikels anhand der Kraftgleichung 2.3 bestimmen [Wachering, 1990], die das Strömungsverhalten eines Partikels beschreibt.

$$C\frac{\pi d_{aer}^2}{4}\rho_a \frac{(v_a - v_p)^2}{2} = \frac{1}{6}\pi d_{aer}^3 \rho_p \frac{dv_p}{dt}$$
(2.3)

Hierbei sind d_{aer} der aerodynamische Durchmesser, ρ_p die Dichte des Partikels, v_p die Sinkgeschwindigkeit des Partikels und v_a die Strömungsgeschwindigkeit der Luft. ρ_a ist die Dichte der umgebenden Luft und C der Strömungskoeffizient. Die linke Seite der Gleichung 2.3 beschreibt die Kraft, die durch die Geschwindigkeitsdifferenz $v_a - v_p$ zwischen umgebender Luft und Partikel auf das Partikel ausgeübt wird. Zur Messung des aerodynamischen Durchmessers werden häufig Düsenströmungen herangezogen, für die ebenfalls Gleichung 2.3 gilt. Hier muss der Strömungskoeffizient C, der im Wesentlichen von der Reynoldszahl und der Geometrie der Düse abhängt, experimentell ermittelt werden.

Durch die kurzzeitige Beschleunigung des Aerosols in der Düse werden Partikel mit größeren aerodynamischen Durchmessern aufgrund ihrer Trägheit nicht so stark beschleunigt, wie kleinere Partikel. Hieraus resultieren Partikelgeschwindigkeiten v_p , die mit abnehmendem aerodynamischen Durchmesser d_{aer} zunehmen und gegen die Strömungsgeschwindigkeit des Gases konvergieren. Dieses wird auch durch die von [Wachering, 1990] für verschiedene Düsengeometrien und Strömungen ermittelten Kalibrierungskurven bestätigt.

Um das LAMPAS 2 Instrument zu kalibrieren wurden Latexpartikel als Referenzpartikel eingesetzt. Benutzt wurden Latexpartikel der Firma Duke Scientific Corporation, Palo Alto, USA ($\rho = 1,05 \ g \ cm^{-3}$, Brechungsindex n = 1,59), die mittlere Durchmesser von 0,194 μ m, 0,496 μ m, 0,806 μ m, 0,966 μ m, 1,53 μ m und 2,02 μ m und Abweichungen vom mittleren Durchmesser kleiner gleich 5 % besitzen.



Abbildung 2.6: Größenkalibrierung mittels Latexpartikeln

Abbildung 2.6 zeigt die Größenkalibrierung für das LAMPAS 2 Instrument. Hierbei ist auf der Abszisse die Größe und auf der Ordinate die zugehörige Partikelgeschwindigkeit aufgetragen.

Die Geschwindigkeit der Partikel nähert sich mit abnehmendem Partikeldurchmesser der Geschwindigkeit der Gasmoleküle, die durch die Geschwindigkeit der Überschallströmung der ersten Düse bestimmt ist. Mit zunehmendem Partikeldurchmesser (bzw. zunehmender Partikelmasse) fällt die Geschwindigkeit der Partikel ab, da die großen Partikel in der Beschleunigungsphase aufgrund ihrer Massenträgheit nicht auf so hohe Geschwindigkeiten, wie die kleineren Partikel beschleunigt werden [Dahneke, 1978].

Für die Bestimmung der aerodynamischen Partikeldurchmesser wird wie oben beschrieben die Flugzeit der Partikel gemessen [Cheng et al, 1993] und hieraus mit Hilfe der Kalibrierungskurve ihr aerodynamischer Durchmesser bestimmt. Durch das Abflachen der Kurve für die kleineren Partikel führen geringe Schwankungen in der Flugzeit zu großen Schwankungsbreiten bei der Größenbestimmung.

2.2.3 Partikeldetektion

2.2.3.1 Detektionsoptik

Die Partikel, die das Einlasssystem verlassen, passieren den Strahl eines kontinuierlichen Lasers. Das hierbei gestreute Licht wird über Lichtwellenleiter, die in 12° Vorwärtsrichtung angeordnet sind, auf zwei Photomultiplier übertragen. Der Streulichtanteil in diese Richtung lässt sich für homogene, kugelförmige Partikel mit Hilfe der Streutheorie nach Gustav Mie abschätzen.



Abbildung 2.7: Richtung der gestreuten Strahlungsleistung $P(\Theta, \phi, n_k, \alpha, \lambda)$

Danach gilt für die Strahlungsleistung, die in die Raumrichtung Θ und ϕ abgestrahlt wird (vgl. Abbildung 2.7) [Heyder and Gebhart, 1986]:

$$P(\Theta, \phi, n_k, \alpha, \lambda) = I_0 \frac{\lambda^2}{4\pi^2} i(\Theta, \phi, n_k, \alpha)$$
(2.4)

 α beschreibt hier das Verhältnis zwischen Umfang des Partikels und der Wellenlänge λ des eingestrahlten Lichts:

$$\alpha = \frac{\pi d}{\lambda} \tag{2.5}$$
In Gleichung 2.4 steht I_0 für die eingestrahlte Leistung und n_k für den komplexen Brechungsindex des Partikels. Die Abhängigkeit für den Winkel ϕ ist gegeben durch:

$$i(\Theta, \phi, n_k, \alpha, \lambda) = i_1(\Theta, n_k, \alpha, \lambda) sin^2 \phi + i_2(\Theta, n_k, \alpha, \lambda) cos^2 \phi$$
(2.6)

Hierbei sind i_1 und i_2 die Anteile die senkrecht und parallel zur Polarisationsebene des einfallenden Lichts gestreut werden. Für unpolarisiertes Licht ist die gestreute Intensität:

$$i = (i_1 + i_2)/2 \tag{2.7}$$

Die Intensitätsparameter der Mie-Rechnungen i_1 und i_2 werden iterativ aus Legendre-Polynomen und Besselfunktionen berechnet.

Abbildung 2.8 zeigt das winkelabhängige Streuverhalten von Partikeln gemäß der Mie-Theorie. Die Rechnungen wurden mit dem Programm MIE4X4s (Department of Chemical Engineering, Delft University of Technology, Delft, Niederlande) durchgeführt, wobei als Näherung von sphärischen Partikeln und einem Größenparameter von $\alpha = 1$ ausgegangen wurde, d.h der Partikelumfang und die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts sind gleich groß. Dies kann angenommen werden, da die Partikel, die mit dem LAMPAS 2 Instrument gemessen werden, im Bereich zwischen 0,2 μm und 2 μm liegen und die Wellenlänge des Streulichtlasers mit $\lambda = 532$ nm in diesem Bereich ist. Der größte Anteil des eingestrahlten Lichts wird dabei in Vorwärtsrichtung gestreut, und die eingezeichneten, senkrechten, gestrichelten Linien bei $\pm 12^{\circ}$ zeigen den Winkel, unter dem das Streulicht des Partikels in dem Gerät gemessen wird.



Abbildung 2.8: Streuverhalten von Partikeln deren Durchmesser in der Größenordnung der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts liegt($\lambda = 532$ nm, $\alpha=1$).

Aus Gleichung 2.4 geht hervor, dass die gestreute Leistung von der Wellenlänge und der Strahldichte des eingestrahlten Lichts abhängt. Um nun eine möglichst hohe Ausbeute an Streulicht zu erhalten wird ein frequenzverdoppelter, diodengepumpter Nd:YVO4-Laser ($\lambda = 532$ nm) der Firma Crysta Laser mit 50 mW Leistung zur Detektion benutzt. Dieser wird mit Hilfe der Optik (Abbildung 2.9) in die Detektionsebene fokussiert, wobei der Fokusdurchmesser 30 μ m beträgt. Die Wellenlänge von 532 nm hat gegenüber den früher gebräuchlichen He-Ne-Lasern ($\lambda = 632$ nm) zusätzlich den Vorteil, dass die gebräuchlichen Photomultiplier in diesem Wellenlängenbereich eine höhere Quantenausbeute besitzen. Abbildung 2.9 zeigt die Optik für den Detektions- und Ionisationsstrahlengang. Der Strahl des Detektionslasers wird mittels Linse L_{D1} auf einen Zwischenfokus abgebildet. Hinter dem Zwischenfokus passiert er eine $\lambda/4$ Platte. Diese wandelt das linearpolarisierte Licht des Lasers in zirkular polarisiertes Licht um. Die Linse L_{D2} bildet den Zwischenfokus in die Detektionsregion mit einem Fokusdurchmesser von 30 μ m ab. Hierbei wird der Strahl mittels des Strahlversatzprismas SP in zwei Detektionsstrahlen aufgeteilt, die einen Abstand von 2,5 mm voneinander haben, und der Detektionsstrahlengang wird mit dem Ionisationsstrahlengang am Strahlvereiniger SV so justiert, dass die Foki der drei Strahlen in einer Linie übereinander liegen. Es wird so justiert, dass sich ein Abstand zwischen den Foki des 2. Detektionsstrahls und des Ionisationsstrahls von 1,5 mm ergibt.



Abbildung 2.9: Strahlengang des Detektions- und Ionisationslaserstrahls

Der Strahl des Ionisationslasers (N₂-Laser, $\lambda = 337$ nm, E = 300 μ J) wird durch die Linse L_{I1} auf einen Zwischenfokus gelenkt, der dann durch die Linse L_{I2} in die Ionisationsregion mit einem Fokusdurchmesser von 25μ m abgebildet wird. Zusätzlich ist in diesen Strahlengang noch ein Abschwächer A eingebaut, der die Strahldichte variiert um den Fragmentierungsgrad der Ionen zu beeinflussen.

2.2.3.2 Detektionselektronik

Abbildung 2.10 zeigt die Rohsignale eines Photomultipliers beim Durchgang eines Partikels durch die Detektionslaserstrahlen und dem sich anschließenden Ionisationslaserpuls. Das erhöhte Streulichtsignal zur Zeit t_1 signalisiert, dass zu diesem Zeitpunkt das Partikel den ersten Laserstrahl durchlaufen hat. Den zweiten Detektionslaserstrahl passiert das Partikel typischerweise zwischen 7 μ s und 13 μ s später, je nach aerodynamischem Durchmesser des Partikels, zum Zeitpunkt t_2 . Die Detektionselektronik muss die Zeit zwischen t_1 und t_2 erfassen und den Zeitpunkt zum Auslösen des Ionisationslasers berechnen. Der Strahl des Ionisationslasers trifft das Partikel zur Zeit t_3 . Der Zeitpunkt t_{T3} zum Auslösen des Ionisationslasers berechnet sich aus der Zeitdifferenz nach

$$t_{T3} = t_2 + \frac{s_{23}}{s_{12}}(t_2 - t_1) - t_{delay}$$
(2.8)

wobei s_{12} der Abstand der beiden Detektionslaserstrahlen, s_{23} der Abstand zwischen dem zweiten Detektionslaserstrahl und dem Ionisationslaserstrahl und t_{delay} die Verzögerungszeit des Lasers zwischen Triggerpuls und Emission ist.

Die Streulichtsignale der beiden Photomultiplier werden mit je einem Diskriminator ausgewertet. Die Diskriminatoren liefern dann pro Streulicht-



Abbildung 2.10: Streulichtsignale bei Partikelbewegung durch Detektionslaser

puls einen TTL-Puls, der an eine Koinzidenzeinheit weitergegeben wird. Bei gleichzeitigen Ereignissen (innerhalb von 100 ns) auf beiden Diskriminatoren wird durch einen TTL-Puls die Mikrokontrollereinheit zur Zeitmessung gestartet. Diese wartet dann die vom aerodynamischen Durchmesser abhängige Zeit t_2 - t_1 auf den TTL-Puls, der durch den Durchgang des Partikels durch den zweiten Detektionslaserstrahl ausgelöst wird. Aus der Zeit zwischen den beiden Pulsen wird dann nach Formel 2.8 der Triggerzeitpunkt des Ionisationslaser t_{T3} berechnet. Anschließend wird die gemessene Zeit, die zur Bestimmung der Partikelgröße verwendet wird, dem Messrechner übermittelt und zusammen mit den Massenspektren abgespeichert.

Die Koinzidenzschaltung wird angewandt, da für gewisse Partikeltypen und Formen die Streulichtsignale sehr nahe am Rauschuntergrund liegen können. Der Einsatz von zwei Photomultipliern, die das Streulichtsignal simultan aufnehmen, ermöglicht es, die Schwelle für die Detektionselektronik nahe an den Rauschuntergrund zu setzen, da nur Ereignisse erkannt werden, bei denen beide Photomultiplier zur gleichen Zeit ein Signal liefern.

2.2.4 Time-of-flight Massenspektrometer

Wie in Kapitel 2.2 bereits erläutert, werden die Partikel, die das Einlasssystem verlassen mittels des N_2 -Lasers verdampft und ionisiert. Die dadurch entstehenden Ionen werden dann mit dem bipolaren TOF-Massenspektrometer nachgewiesen.

Bei einem TOF-Massenspektrometer beschleunigt eine Hochspannung U_b die entstandenen Ionen, die dadurch die kinetische Energie von

$$E_{kin} = zeU_b = \frac{1}{2}m_I v^2 \tag{2.9}$$

erhalten.

Hierbei ist z die Ladungszahl, e die Elementarladung, m_I die Masse und v die Endgeschwindgkeit des Ions. Anschließend durchfliegen die Ionen eine feldfreie Driftstrecke bevor sie auf die Mikrokanalplatten (MCP) auftreffen und detektiert werden. Durch die unterschiedlichen Massen der einzelnen Ionensorten erreichen diese unterschiedliche Endgeschwindigkeiten. Hieraus resultieren unterschiedliche Zeiten, welche die einzelnen Ionen für die feldfreie Driftstrecke benötigen. Bei einer Driftstrecke der Länge s ergibt sich die Flugzeit t_f somit zu:

$$t_f = \frac{s}{\sqrt{2eU_b}} \sqrt{\frac{m_I}{z}} \tag{2.10}$$

Die Zeit, in der die Ionen beschleunigt werden, lässt sich durch die Gleichung

$$t_b = \frac{\sqrt{2m_I}}{\sqrt{ezU_b}} d \tag{2.11}$$

beschreiben, wobei d die Beschleunigungsstrecke angibt. Sie beträgt i.a. etwa

1 cm bis 2 cm. Die feldfreienfreien Driftstrecken haben im Gegensatz dazu Längen von mehreren 10 cm bis zu mehreren Metern.

Das in dieser Arbeit verwendete bipolare on-line Massenspektrometer LAMPAS 2 [Trimborn et al., 2000], welches in der Arbeitsgruppe zur chemischen Charakterisierung von Aerosolpartikeln entwickelt wurde, besitzt zwei Flugrohre mit je 640 mm Länge. Abbildung 2.11 zeigt den Aufbau des Massenspektrometers. Die Bestrahlungsstärke des fokussierten Laserstrahls entspricht etwa $9 \cdot 10^9$ Wcm⁻² bei einer Wellenlänge von $\lambda = 337$ nm. Die Ionen werden in der Ionisationsregion I mittels eines auf 30 μ m Durchmesser fokussierten Strahls eines N₂-Lasers erzeugt. Die Beschleunigungsgitter liegen auf den Potentialen G₁ = 0 V, G₂ = +3,75 kV, G₃ = +6,78 kV und G₄ = +9,64 kV und haben einen Abstand von jeweils 11 mm zueinander. Die Ionisationsregion liegt genau in der Mitte zwischen den Gittern G₂ und G₃ und somit auf einem Potential von +5,27 kV. Durch das elektrische Feld werden die positiv geladenen Ionen bis zum Gitter G₁ und die negativ geladenen Ionen bis zum Gitter G₄ beschleunigt um dann in die feldfreien Driftstrecken einzutreten.

Die positiven Ionen fliegen unbeschleunigt weiter bis zum Gitter G_0 , welches ebenfalls auf Erdpotential liegt. Danach werden sie auf auf dem Weg zur Mikrokanalplatte MCP_o^+ , die auf einem Potential von -1,8 kV liegt, nachbeschleunigt. Die in den Mikrokanalplatten MCP_o^+ und MCP_u^+ frei werdenden Elektronen gelangen dann auf die auf Nullpotential liegende Anode A⁺, an der dann die Signale abgenommen werden. Die Signale werden dann mittels eines 50 Ω Koaxialkabels (RG58) an ein digitales Oszilloskop weitergeleitet. Die Driftstrecke für die negativen Ionen wird durch ein Rohr und ein abschließendes Gitter G₅ realisiert. Dieses sowie das Rohr befinden sich auf dem selben Potential wie das letzte Beschleunigungsgitter G₄. Danach erreichen die



Abbildung 2.11: Schemazeichnung des Time-Of-Flight Massenspektrometers

Ionen auf die gleichfalls auf dem Potential von G_4 liegende Mikrokanalplatte MCP_o^- . Die in den beiden Mikrokanalplatten frei werdenden Elektronen treffen dann auf die Anode A⁻, die auf einem Potential von +11,25 kV liegt. Die Signale werden über einen Kondensator und einen 50 Ω Widerstand ausgekoppelt und, wie im Fall der Detektion der positiven Ionen, mittels eines Koaxialkabels (RG58) an das digitale Oszilloskop weitergeleitet.

Das digitale Oszilloskop zeichnet dann die beiden Flugzeitspektren negativer und positiver Ionen auf und übergibt sie an den Messrechner. Dieser wandelt die Flugzeitspektren in Massenspektren, führt eine Peakanalyse durch und speichert die Spektren zusammen mit den ermittelten Signaldaten (Flächen, Zentroiden, etc.).

2.3 Datenverarbeitung

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, können mit Hilfe der bipolaren on-line Lasermassenspektrometrie sowohl der aerodynamische Durchmesser einzelner Partikel als auch deren chemische Zusammensetzung bestimmt werden. Die Methode ist in der Lage die Massenspektren von vielen tausend Partikeln pro Tag zu registrieren. Um die Informationen, die diese Einzelspektren liefern, überschaubar und interpretierbar zu machen, ist eine Datenverarbeitung nötig, die in der Lage ist, die große Anzahl an individuellen Einzelpartikeln auf wenige Partikelgruppen zu reduzieren, die das Aerosol möglichst umfassend beschreiben. Dieses Problem der Datenreduktion wird von verschiedenen Arbeitsgruppen durch unterschiedliche Ansätze angegangen. Allen diesen Ansätzen ist gemein, dass versucht wird die Einzelpartikel mit Hilfe mathematischer Algorithmen in Gruppen von einander ähnlichen Partikeln einzuordnen. Die so entstehenden Partikelklassen werden dann durch eine Art "mittleres" Spektrum repräsentiert welches möglichst gut eine Gruppe von Einzelpartikeln mit ähnlichen chemischen Zusammensetzungen beschreiben soll. Die geläufigsten Methoden, die zum Auffinden solcher Partikelklassen benutzt werden sind neben chemi-[Kaufmann et al., 1980] [Silva and Prather, 1997] schen Histogrammen [Spengler et al., 1998] die Principle Components Analyse (PCA)[Xhoffer et al., 1991] [Xhoffer et al., 1992], neuronale Netzwerke [Song et al., 1999] und die Fuzzy Cluster Analyse [Hinz et al., 1999].

In dieser Arbeit wurde die von Hinz et al. entwickelte Methode benutzt und erstmals an realen, atmosphärischen Aerosolen erprobt und verbessert. Die Fuzzy Clustering Methode hat gegenüber den anderen genannten Clusterverfahren den Vorteil, dass die Partikel nicht eindeutig einer der durch den Algorithmus gefundenen Partikelklassen zugeordnet werden. Der Algorithmus erlaubt es stattdessen, die Partikel in mehr als eine Klasse mit unterschiedlichen Zugehörigkeitsfaktoren einzuordnen, d.h die Partikel werden den Klassen nicht hart, sondern "unscharf" (fuzzy) zugeordnet. Der Algorithmus ist somit auch in der Lage einzelne Partikel als Mischpartikel aus verschiedenen Partikeltypen zu beschreiben. Bei einer festen Zuordnung würden Mischpartikel genau einer Klasse zugeordnet, wodurch sich die Anteile der einzelnen Partikel zugunsten einer Partikelklasse verschieben könnten.

2.3.1 Der c-means Algorithmus

Der Fuzzy c-means-Algorithmus geht auf einen von Duda und Hard 1973 veröffentlichten Algorithmus [Duda and Hard, 1973], den Hard-c-means, bzw. Hard-ISODATA- Algorithmus zurück. Dieser Clusteralgorithmus war allerdings noch kein Fuzzy-Cluster-Algorithmus sondern er ordnete die Messdaten den Clustern "hart" zu. Dies bedeutet, dass jeder Messwert eindeutig genau einem Cluster zugeordnet wird. 1974 wurde der Hard-c-means-Algorithmus dann von Dunn erweitert [Dunn, 1974]. Diese Erweiterung stellte die erste Fuzzy-Variante dieses Cluster-Algorithmus dar. Der erweiterte Algorithmus ordnet die Daten den Clustern "unscharf" zu, d.h. hier kann ein Datenpunkt anteilig mehreren Clustern zugeordnet werden. Der Anteil, mit dem der Datenpunkt zu einem bestimmten Cluster gehört wird hierbei durch die so genannte Zugehörigkeit beschrieben. Für die Zugehörigkeiten gilt, dass die Summe aller Zugehörigkeiten 1 betragen muss. Insbesondere bedeutet dies, dass es sich bei dieser Clusteranalyse um eine probabilistische Clusteranalyse handelt [Höppner et al., 1997], das heißt für diese Arten von Cluster-Algorithmen gilt bei einer gegebenen Zugehörigkeitsfunktion f(x)(k) mit x einem Element aus dem Datenraum X und k einem Cluster aus der Menge der Cluster K:

$$\forall x \in X : \sum_{k \in K} f(x)(k) = 1 \quad \land \quad \forall k \in K : \sum_{x \in X} f(x)(k) > 0 \tag{2.12}$$

Eine probabilistische Clusteranalyse zeichnet sich also dadurch aus, dass die Summe der Zugehörigkeiten eines zu analysierenden Elements auf eins normiert ist.

Die Erweiterung von Dunn erlaubt zwar eine unscharfe Zuordnung der Daten zu den Clustern, allerdings lässt sich hier nicht der Grad der Unschärfe über den Algorithmus einstellen. Eine weitere Modifizierung durch Bezdek [Bezdek, 1973] ermöglicht es, auch den Grad der Unschärfe der Zuordnung festzulegen. Der Grad der Unschärfe wird durch einen Exponenten m, den sog. "Fuzzifier", an der Bewertfunktion f(x)(k) gesteuert. Hierbei ist durch den Algorithmus eine Bewertfunktion folgender Gestalt zu optimieren:

$$b(f) = \sum_{x \in X} \sum_{k \in K} f^m(x)(k) d^2(x,k) \quad mit \quad m > 1$$
 (2.13)

Wobei d(x,k) eine Distanzfunktion im Klassenraum darstellt, d.h. d(x,k) bestimmt den "Abstand" der einzelnen Elemente voneinander. Dem Fuzzifier m kommt hier folgende Bedeutung zu: Je größer m ist, umso unschärfer wird die Klassifizierung. Bei einem Wert von m = 1 ordnet der Algorithmus die Werte wieder "hart" zu. Für die Aerosolforschung hat sich ein Wert von m = 1,3 bewährt, da dann über die einzelnen Cluster nicht zu stark "gemittelt" wird.

Die Bestimmung der Clusterzentren wird über folgenden Algorithmus realisiert, wobei als Bezeichungen gelten:

- c: Anzahl der Klassen (2 \leq c $\leq\,$ Anzahl Objekte)
- J: Anzahl Objekte

- μ_{ij} : Zugehörigkeit des j-ten Objekts \mathbf{X}_j zur i-ten Klasse
- \mathbf{x}_j : Merkmalsvektor zum Objekt \mathbf{X}_j
- Θ : Zugehörigkeitsmatrix mit den Elementen μ_{ij}
- V_i : Klassenschwerpunkt mit $V_i \in \mathbf{K}$
- \mathbf{d}_{ij} : Abstand des Vektors \mathbf{X}_j von dem Klassenschwerpunkt \mathbf{V}_i

Zur Initialisierung des Algorithmus werden die Klassenschwerpunkte V_i aus zufälligen Vektoren erzeugt.

1.Schritt:

Aus den Klassenzentren werden mit der Gleichung 2.14 die Zugehörigkeiten der Objekte μ_{ij} zu den Klassenzentren V_i bestimmt.

$$\mu_{ij} = \frac{1}{\sum_{k=1}^{c} \left(\frac{d_{ij}}{d_{kj}}\right)^{\frac{2}{m-1}}}, \qquad \forall i = 1...c, \forall j = 1...J$$
(2.14)

2.Schritt:

Aus den mit Hilfe der Gleichung 2.14 bestimmten Zugehörigkeiten μ_{ij} werden die neuen (besseren) Klassenschwerpunkte V_i mit folgender Gleichung berechnet.

$$V_{i} = \frac{\sum_{j=1}^{J} (\mu_{ij})^{m} x_{j}}{\sum_{j=1}^{J} (\mu_{ij})^{m}}, \qquad \forall i = 1...c$$
(2.15)

Die Schritte eins und zwei werden solange wiederholt, bis der Abstand (definiert über geeignete Matrixnorm) zweier aufeinanderfolgend berechneten Zugehörigkeitsmatrizen einen vorgegebenen Wert ϵ unterschreitet, d.h.:

$$\left\|\Theta^{(t+1)} - \Theta^{(t)}\right\| < \epsilon \tag{2.16}$$

Ist diese Bedingung erfüllt, so stellen die berechneten V_i die optimalen Klassenzentren der Objekte X_j dar.

Um die Güte einer Klassifizierung zu beurteilen, wurde der Partitionskoeffizient pK eingeführt. Er berechnet sich über folgende Gleichung:

$$pK = \sum_{j=1}^{J} \sum_{i=1}^{c} \frac{(\mu_{ij})^2}{J}$$
(2.17)

Der pK-Wert liegt im Bereich zwischen $c^{-1} \leq pK \leq 1$. Hierbei zeigt ein Wert von eins an, dass die gefundene Klasseneinteilung "scharf" ist, d.h. die einzelnen Objekte können jeweils genau einem Clusterzentrum zugeordnet werden. Liegt der Wert hingegen bei c^{-1} , so ist davon auszugehen, dass keine repräsentativen Clusterzentren gefunden wurden.

Der Fuzzy c-means-Algorithmus besitzt die im folgenden beschriebenen Eigenschaften:

- Er erkennt kugelförmige Punktewolken in n-dimensionalen Räumen
- Der Cluster wird durch den Mittelpunkt repräsentiert (Prototyp, bzw. Klassenzentrum)
- Alle Cluster müssen die gleiche Mächtigkeit besitzen (gleich Anzahl an zugehörigen Daten)
- Das Distanzmaß zwischen Datum (Objekt) und Prototyp ist der euklidische Abstand.
- Die Anzahl der Cluster ist vorzugeben, d.h die Clusterzahl ist nicht selbstbestimmt.

Aufgrund der oben genannten Eigenschaften ist der Algorithmus gut zum Klassifizieren von Partikelspektren geeignet. Ähnliche Partikel sollten gleiche Massensignale in ähnlichen Intensitätsverhältnissen zueinander aufweisen. Sie sollten also einen "Cluster" bilden. Da man davon ausgehen kann, dass die Spektren bei ähnlichen Partikeln im wesentlichen durch statistische Schwankungen variieren und alle Variationen gleich wahrscheinlich sind, sollten sich ihre vektorisierten Spektren (siehe 2.3.2) gleichförmig um ein "mittleres" Partikelspektrum verteilen, welches durch die erste Eigenschaft des Algorithmus gefordert wird. Weiterhin lässt sich die chemische Zusammensetzung des Partikelclusters durch das mittlere Spektrum beschreiben. Da Partikel (auch innerhalb eines Clusters) nicht identisch sind und da auch Partikel auftreten können, die aus zwei oder mehr verschiedenen Partikeltypen zusammengesetzt sein können, eignet sich gerade die unscharfe Clusterung für deren Beschreibung. Die Partikel werden dann auch als Mischpartikel erkannt und anteilmäßig den gefundenen Partikelklassen zugeordnet. Die einzige Bedingung für die erfolgreiche Klassifizierung durch den c-means Algorithmus, die nicht erfüllt wird, ist, dass alle Partikelklassen die gleiche Mächtigkeit besitzen sollen. Das Fehlen dieser Voraussetzung ist jedoch insofern nicht problematisch, da durch den Algoritmus die "Hauptkomponenten" des Aerosols bestimmt werden sollen. Dies bedeutet aber, dass einzelne (im Verhältnis zur Gesamtpopulation sehr wenige) Partikel nicht als eigene Klasse berechnet und somit vernachlässigt werden. Bei der Zuordnung der Partikel zu den berechneten Clusterzentren besitzen diese dann zu kleine Zugehörigkeiten und werden als "nicht zu den Klassenzentren gehörend" markiert. Diese Spektren können dann gesondert, entweder durch eine Klassifizierung dieser Spektren oder die Bestimmung der Zugehörigkeiten zu anderen Partikelklassen, ausgewertet werden.

2.3.2 Spektrenauswertung mittels Fuzzy Cluster Analyse

Für die Auswertung der in dieser Arbeit gemessenen bipolaren Massenspektren wurde ein Algorithmus nach dem in 2.3.1 beschriebene Fuzzy-Cluster-Verfahren (c-means) verwendet. Um diesen Algorithmus nutzen zu können müssen die Daten in eine für den Algorithmus verwertbare Form gebracht werden. Hierzu werden die Spektren hinsichtlich der elementaren und molekularen Signale analysiert, d.h. die Massenspektren werden als ein n-dimensionaler Vektor dargestellt. Dabei ist n die Anzahl der verwendeten Masseneinteilungen. Das bedeutet hier einen 600-dimensionalen Vektor, der sich aus den Massen eins bis 300 des negativen und des positiven Spektrums zusammensetzt. Jeder ganzzahligen Masse wird also eine Vektordimension zugeordnet.

Die Vorstufe zu dieser Vektordarstellung des Massenspektrums wird durch die Aufnahmesoftware Ulisses 8.01 (Bernhard Spengler) bewerkstelligt. Mit dem Programm lassen sich neben den Rohdaten auch so genannte Reportdateien (r-files) abspeichern. Diese Dateien beinhalten neben den Werten der Partikelgrößen und Geräteeinstellungs-Parameter nicht das gesamte Massenspektrum, sondern nur die Daten der von dem Programm erkannten Signale. Die digitalisierten Signalflächen aus den Massenspektren der positiven und negativen Ionen werden dann zusammen mit der dazugehörigen Masse in dem r-File gespeichert.

Die auf diese Weise vorverarbeiteten Spektren werden von dem Programm PReport 8 ausgelesen und in eine Matrix geschrieben. Tabelle 2.1 zeigt einen Ausschnitt aus einer typischen Bewertungsmatrix. Diese Matrix enthält in der ersten Spalte der ersten Zeile die Matrixgröße, die sich aus der Anzahl an zu bewertenden Partikeln und der Anzahl der in den Spektren vorkommenden Massensignalen ergibt. Weiterhin stehen in der ersten Spalte die Massenzahlen der von dem Programm Ulisses erkannten Signale. Die weiteren Spalten enthalten die Namen der Massenspektren und die Peakflächen, die den Massenzahlen der ersten Spalte zugeordnet werden. Zur Evaluierung der Daten wurden für diese Arbeit die Massen der positiven und negativen Ionen bis jeweils 300 u berücksichtigt, was zu einer Matrix mit maximal 600 Zeilen führt.

482/241	UAS01D30.R01	UAS01D30.R15	UAS01D30.R17	
:	:	:	:	
17	0,13242	0	0,33058	
18	0	0	$0,\!053355$	
19	0	0	$0,\!045655$	
20	0	0	0	
21	0	0	0	
22	0	0	0	
23	0	0	0	
24	0,077889	0	0,09681	
25	0,073164	0	$0,\!14673$	
26	0	0,036755	0,62225	
27	$0,\!68885$	0	0,071645	
28	0,071139	0	0,042354	
29	0,051836	0	0,045655	
30	0,037797	0	0	
:	:	:	:	

Tabelle 2.1: Ausschnitt aus einer Bewertungsmatrix

Diese Matrix wird im nächsten Schritt transponiert, da die Clusterungssoftware diese in transponierter Form benötigt. Mit diesem Schritt ist die Datenvorverarbeitung abgeschlossen.

Im jetzt folgenden Schritt werden die Clusterzentren für die Partikelpopulation mit Hilfe des c-means-Algorithmus berechnet. Hierzu wird das Programm CM-Job der Firma INBITEC (Berlin) verwendet. Das Programm beginnt seine Berechnungen mit einer zufällig erstellten Matrix, aus der dann mit Hilfe des in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Algorithmus iterativ die Klassenzentren für die jeweilige, vorgegebene Klassenanzahl berechnet werden. Dieses Programm ermöglicht die automatisierte Berechnung der Clusterzentren für verschiedene Clusteranzahlen. Es kann hier im Vorhinein mit mehreren verschiedenen Anzahlen von Clustern gerechnet werden, um dann aus den Ergebnissen die optimale Anzahl von Clustern zu bestimmen, da der Algorithmus hierzu nicht selbstständig nicht in der Lage ist.

Das Programm CM-Job ermöglicht die Einstellungen einiger, für die Clusteranalyse notwendigen, Parameter. Hierzu gehören das Abbruchkriterium, an Hand dessen das Programm die Berechnung beendet, die maximale Anzahl an Iterationen, und die Wahl des "Fuzzifiers". Für die Klassifizierung der Massenspektren von Aerosolen hat sich herausgestellt, dass ein Wert von 1,3 für den Fuzzifier gut geeignet ist. Dieser Wert stellt einen guten Kompromiss dar zwischen einer zu scharfen Klassifizierung, die die Individualität der Partikel (speziell von Mischpartikeln) nicht berücksichtigt, und einer zu unscharfen Klassifizierung, die zu einer zu starken Mittelung der Spektren führen würde.

Im nächsten Schritt werden die Matrizen, die die Vektoren der Klassen-

zentren enthalten für die weitere Verarbeitung transponiert und und normiert. Hierzu wird der Skalar der Dimension mit dem größten Wert auf den Wert Eins gesetzt und die Skalare der anderen Dimensionen eines Vektors entsprechend skaliert. Diese Normierung wird für jeden Vektor der Klassenmatrix individuell durchgeführt. Man erhält somit für jedes Klassenzentrum einer Population einen Vektor mit einem maximalen Skalar von 1. Berechnet man also z.B. eine Population mit 5 Klassen, so erhält man nach dieser Operation 5 normierte Vektoren.

Diese Matrizen lassen sich in eine Tabellenkalkulation laden und hier als ein Strichspektrum darstellen.

Die Partikelpopulation wird anschließend mit Hilfe des Programms PReport bewertet, d.h. die Partikel werden den berechneten Klassenzentren unscharf zugeordnet. Hieraus erhält man dann die Verteilung der Partikel auf die einzelnen Klassenzentren, bzw. den Anteil der einzelnen Partikelklassen an der Gesamtpopulation.

Nun muss noch die optimale Anzahl an Klassenzentren festgelegt werden. Da der Algorithmus hierzu nicht in der Lage ist, muss diese von dem Anwender festgelegt werden. Zur Bestimmung der optimalen Klassenzahl wird zunächst von einer zu großen Anzahl Klassen ausgegangen, die dann durch die Zusammenfassung von chemisch ähnlichen Klassen auf die optimale Klassenzahl reduziert wird. Dies bedeutet, dass bei einer kleinen Population (weniger als ca. 500 Partikel) typischerweise zwei-Klassen bis 10-Klassen-Klassifizierungen durchgeführt und die Zugehörigkeiten berechnet werden. Ausgehend von der 10-Klassen-Klassifizierung werden chemisch ähnliche Klassen zu neuen Gruppen zusammengefasst, sodass man eine reduzierte "Klassenanzahl" n erhält. Jetzt wird die Klassifizierung nach n Klassen mit dieser chemischen "Gruppierung" der vormals 10 Klassen verglichen. Stimmen die Spektren der n-Klassen Klassifizierung und der chemischen Gruppierung überein, so werden nun die Zugehörigkeiten der Partikel auf die einzelnen Klassen, bzw. Gruppen miteinander verglichen. Sind die 10 Klassen richtig zusammengelegt worden, so stimmen auch die Zugehörigkeiten (bis auf wenige Prozent) miteinander überein. Diese n-Klassen Klassifizierung ist dann die optimale Klassifizierung mit der optimalen Anzahl an Klassen. Das Ergebnis wird zusätzlich noch dadurch abgesichert, dass die Iterationszahlen zur Berechnung der n Klassen ein Minimum, bzw. die grafische Auftragung der pK-Werte gegen die Klassenzahl bei n Klassen einen Wendepunkt besitzen sollte.

Bei größeren (mehr als ca. 500 Partikel) oder bei sehr heterogenen Partikelpopulationen muss die anfängliche maximale Anzahl Klassenzentren entsprechend so gesetzt werden, dass sie in jedem Fall über der optimalen Klassenanzahl liegt.

Die die Beurteilung der Qualität der Spektrenklassifizierung muß manuell durch den Anwender geschehen. Dies lässt sich auf zwei Arten bewerkstelligen.

Zum einen können die Einzelpartikelspektren mit den berechneten Klassenspektren verglichen werden, um festzustellen, ob die Klassenspektren wirklich die Partikelpopulation beschreiben. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig, da hierfür alle Einzelspektren gesichtet werden müssen.

Zum anderen lässt sich die Qualität der Klassifizierung auch durch Vergleich der Klassenspektren mit bekannten Klassenspektren aus vorangegangenen Messungen beurteilen. Treten bei einer Messung bekannte Partikelklassen aus vorangegangenen Messungen auf und liegt die Zahl der nicht klassifizierten Spektren unter 5 %, so kann davon ausgegangen werden, dass diese die Partikelpopulation zufriedenstellend beschreiben. Dies ist allerdings nur eine Plausibilitätsbetrachtung. Um sicher zu gehen, muss nach der vorangegangenen Methode vorgegangen werden.

2.4 Synthese und Probenvorbereitung künstlicher atmosphärischer Aerosole

Das atmosphärische Aerosol entstammt vielen natürlichen und anthropogenen Quellen. Aus diesem Grund besteht es aus verschiedenen Partikelarten mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Hinzu kommt, dass die Partikel durch atmosphärische Prozesse, wie z.B. Aufnahme von Wasser, Reaktionen mit Säuren und Anlagerung anderer Partikel verändert werden. Diese Veränderungen bewirken unter anderem auch das Entstehen von Mischpartikeln, wie z.B. die Verdrängung von Chlorid in Seesalzpartikeln durch Nitrat und Sulfat oder die Bildung von Kohlenstoff-Salz-Partikeln [Harrison and Kitto, 1990].

Um das atmosphärische Aerosol genauer bestimmen zu können und Zusammenhänge zwischen z.B. chemischen und optischen Eigenschaften der Partikel zu erkennen, sind neben den "Feldmessungen" auch Labormessungen an künstlichen Aerosolen nötig. Hierzu wird die mögliche chemische Zusammensetzung der atmosphärischen Partikel anhand der Signale in den Klassenspektren des atmosphärischen Aerosols, bzw. durch Vergleich mit vohergehenden Messungen, bestimmt. Auf der Basis dieser chemischen Interpretation wird dann jede Partikelklassen einzeln synthetisiert. Reinpartikel (Partikel mit einfacher chemischer Zusammensetzung) werden durch Vernebeln einer Lösung der chemischen Substanz oder bei Feststoffen durch Trockendispergieren eines Pulvers in den luftgetragenen Zustand (Aerosol) überführt. Die Synthese und Darstellung von Mischpartikeln benötigt weitere, besonders auf die einzelnen Partikeltypen abgestimmte Methoden der Partikelsynthetisierung.

Im folgenden werden die für diese Arbeit verwendeten drei Arten der Syn-

these von Mischpartikeln vorgestellt. Mit Hilfe dieser Methoden lassen sich sowohl reine Salzpartikel, als auch Kohlenstoffmischpartikel und organische Partikel synthetisieren.

2.4.1 Salzpartikel

Die Synthese von Salzpartikeln ist die am einfachsten zu realisierende und aus der Literatur bekannte Art der Partikelsynthese [Greiner, 1989]. Da die Salze wasserlöslich sind, kann die Darstellung einfach durch Vernebeln von Lösungen aus Salzmischungen erfolgen. Hierzu wird die qualitative Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols anhand der ausgewerteten Massenspektren bestimmt. Anschließend werden die benötigten Salzkomponenten abgewogen und in Wasser gelöst. Diese Lösung wird anschließend in einen Ultraschallvernebler gegeben.

Abbildung 2.12 zeigt schematisch den Ablauf der Aerosolerzeugung. Die Salzlösung wird mit Hilfe des Ultraschallverneblers zerstäubt. Dabei entstehen laut [Mercer, 1973] Tröpfchen mit Durchmessern im Bereich von 1 μ m und 10 μ m. Die so entstehenden Tröpfchen werden durch den Luftstrom mitgenommen, der durch das LAMPAS 2 Instrument bzw. den Filtersammler erzeugt wird. Das aus den Tröpfchen der Salzlösung bestehende Aerosol wird anschließend durch eine Trockeneinheit geleitet. Diese besteht aus einem beheizten Rohr und einem sich daran anschließenden zylindrischen Drahtgeflecht, welches mit einem Mantel aus Blaugel umgeben ist. Nach dem Trocknen sind aus den Tröpfchen nun Partikel im Größenbereich von 0,8 μ m und 1,5 μ m entstanden. Das so aufbereitete Aerosol aus Salzmischpartikeln wird schließlich in das LAMPAS 2 Instrument zur massenspektrometrischen Untersuchung überführt. Stimmen die Massenspektren des Aerosols in den wesentlichen, signifikanten Signalen mit dem des gesuchten (natürlichen) Aerosols überein, kann das Aerosol als erfolgreich synthetisiert angesehen und zur Untersuchung weiterer Aerosolparameter verwendet werden. Stimmen die Signale nicht mit denen des natürlichen Aerosols überein, so wird anhand der Massenspektren eine neue Salzmischung vorbereitet und wie oben beschrieben vorgegangen.



Abbildung 2.12: Schematischer Ablauf der Synthese von Salz(misch)partikeln

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die jeweiligen Aerosolpartikel auf Filtern gesammelt um sie dann auf ihre optischen Eigenschaften wie z.B. den komplexen Brechungsindex hin zu untersuchen. Außerdem wurden die synthetischen Aerosole auf einen Probenträger aufgebracht und in einem Rasterelektronenmikroskop mittels EDX auf Morphologie und Elementzusammensetzung untersucht.

Künstliche Aerosole aus Salzpartikeln lassen sich am genausten darstellen, weil sich die stöchiometrische Zusammensetzung des Aerosols durch die Konzentrationen der einzelnen Salze in der Salzlösung einstellen lässt.

2.4.2 Kohlenstoffmischpartikel

Die Synthese von künstlichen Partikeln, die sowohl elementaren Kohlenstoff als auch Salzkomponenten enthalten, lässt sich nicht mit der oben beschriebenen Methode realisieren. Dies liegt insbesondere an den hydrophoben Eigenschaften des Kohlenstoffs. Wird entsprechend dieser Methode der Kohlenstoff zusammen mit einer Salzlösung in den Vernebler gegeben, so entstehen i.a. keine Kohlenstoff-Salz Mischpartikel. Vielmehr ist bei diesem Vorgehen anschließend ein Mischaerosol aus reinen Kohlenstoffpartikeln und Salzpartikeln zu beobachten.

Das kann verhindert werden, indem man die Salz-Kohlenstoffmischung vor dem Zerstäuben herstellt. Abbildung 2.13 zeigt schematisch die während dieser Arbeit entwickelte Partikelsynthese für diese Art Partikel. Hierzu wird eine trockene Mischung CSM1 aus Kohlenstoffpartikeln C und einer Salzmischung SM hergestellt. Diese Mischung wird anschließend in einem Mörser fein verrieben. Daraufhin gibt man Wasser im Überschuss (und/oder andere Lösungsmittel, z.B. 0,1 M HNO₃) auf das Kohlenstoff-Salz Gemisch, verreibt diese Mischung wiederum im Mörser und erhält so eine Suspension CSM2. Diese Suspension wird anschließend in einem Trockenschrank bis zur Trockene eingeengt. Der Vorgang wird mehrmals wiederholt. Durch diese Art der Probenvorbereitung wird eine "Alterung" des Kohlenstoffs herbeigeführt, die dazu führt, dass die Kohlenstoffpartikel Salzkomponenten anlagern.

Die so erhaltene trockene Kohlenstoff-Salz-Mischung CSM3 wird mit Hilfe eines Trockendispergierers in ein Aerosol überführt. Der Trockendispergierer besteht aus einem Kunstfofffläschchen, mit einer engen Öffnung. Bei schnellem Zusammendrücken des Fläschchens wird Luft zusammen mit einem Teil



Abbildung 2.13: Schematischer Ablauf der Synthese von Kohlenstoff-Salzmischpartikeln (CSM3) ausgehend von Kohlenstoffpartikeln (C) und einer Salzmischung (SM).

der Partikel ausgestoßen. Da die Trockendispergierung zu einer stoßweisen Erzeugung des Aerosols führt, wird dem Dispergierer ein Behälter (Homogenisierungskammer) nachgeschaltet, welcher homogenisierend auf den Aerosolfluss wirkt. Dadurch erhält man einen konstanteren Strom von Aerosolpartikeln. Anschließend wird ähnlich wie bei den Salzmischungen weiter verfahren, d.h. das erzeugte Aerosol wird mittels der Massenspektrometrie kontrolliert und es wird gegebenenfalls eine neue Aerosolmischung bereitet.

2.4.3 Partikel mit organischen Komponenten

Für die Erzeugung von Partikeln, die einer Klasse aus Mischpartikeln mit organischen Komponenten angehören, wurde eine dritte Art der Partikeler-



Vernebler

Abbildung 2.14: Schematischer Ablauf der Synthese von Salzpartikeln mit organischen Komponenten

zeugung angewandt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mit dieser Methode, die zur Herstellung von Partikeln durch homogene Nukleation entwickelt wurde, erstmals seesalzartige Partikel mit organischen "Partikeln" gemischt. Abbildung 2.14 zeigt schematisch den Ablauf für die Herstellung dieser Art von Aerosol. Dabei wird, wie bei der Darstellung von reinen Salzmischpartikeln, eine Salzlösung mit Hilfe eines Ultraschallverneblers in ein Salzaerosol überführt und anschließend die entstehenden Tröpfchen mit Hilfe einer in 2.4.1 beschriebenen Trockeneinheit getrocknet.

Diese Salzpartikel werden anschließend in eine Aerosolkammer (Volumen V = 500 l [Warscheid and Hoffmann, 2002]) überführt. In dieser Kammer befindet sich synthetische Luft (20,5 % O₂, 79,5 % N₂) mit 300 ppb Pinendampfund 300 ppb Ozon- Volumenanteilen. Der Pinendampf bildet zusammen mit Ozon feste Partikel über sogenannte gas-to-particle-conversion, die im Wesentlichen Oxidationsprodukte des Pinen, wie z.B. Pinsäure, enthalten [Warscheid and Hoffmann., 2001]. Diese Aerosolpartikel bilden zusammen mit den Salzpartikeln Salzmischpartikel mit organischen Komponenten, die mit dem Massenspektrometer LAMPAS 2 nachgewiesen werden können. Anschließend wird mit den Partikeln verfahren, wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben. Das entstandene Aerosol wird mit Hilfe der Massenspektrometrie auf seine Ähnlichkeit zum natürlichen Aerosol hin untersucht und die Zusammensetzung geändert, bis die Massenspektren mit denen des natürlichen Aerosols in den signifikanten Signalen übereinstimmen. Dann kann das "erfolgreich" synthetisierte Aerosol benutzt werden, um an ihm weitere Aerosoluntersuchungen durchzuführen.

Diese Darstellung des Aerosols wurde hier gewählt, um eine Methode zu erhalten, die es erlaubt, die atmosphärischen Entstehungsprozesse des atmosphärischen Aerosols nachzuvollziehen und zu verstehen. Durch diese Art der Aerosolsynthetisierung lassen sich somit Aussagen über die Veränderung von Aerosolpartikeln unter atmosphärischen Bedingungen treffen.

2.4.4 Biologische Partikel

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen synthetischen Partikeln lassen sich biologische Partikel natürlich nicht im Labor synthetisieren. Auch ist durch die Vielzahl der möglichen Arten von biologischen Partikeln nicht sicherzustellen, dass genau die gleichen Partikel, die in der Atmosphäre gemessen wurden, für die Laboruntersuchungen benutzt werden. Deswegen wurden in dieser Arbeit beispielhaft Partikel biologischen Ursprungs mit dem LAMPAS 2 Instrument nachgemessen. Diese Messungen dienten nicht dem Zweck, die genaue Partikelart und die komplexe Zusammensetzung der Partikel zu bestimmen, sondern vielmehr nachzuprüfen, ob die von uns benutzten und in der Literatur angegebenen biologischen Marker tatsächlich mit dem on-line-Lasermassenspektrometer in biologischen Proben nachweisbar sind.

Bei der Auswahl der möglichen biologischen Proben zeigte sich, dass Blütenpollen für diese Überprüfung der Marker sehr gut geeignet sind. Zudem ist es naheliegend, dass die gemessenen atmosphärischen biologischen Partikel Pollen waren. Dies ist insofern nicht abwegig, als die Pollendurchmesser im Größenbereich $\geq 1 \ \mu m$ liegen und Pollen durch Wind über weite Strecken transportiert werden können.

Für die Messungen wurden von Bienen gesammelte, nicht weiterverarbeitete Pollen verwendet. Das bedeutet, dass es sich um verschiedene Pollenarten handelt.

Die verklumpten Pollen werden zuerst in reines Ethanol gegeben und mit einem Mörser vorsichtig zerrieben. Durch das Ethanolbad werden einige Pollen aus dem Verbund gelöst und bilden beim Verrühren mit dem Ethanol eine Suspension. Diese Suspension wird durch Abdekantieren von den Resten getrennt. Anschließend wird diese Suspension in einen Eppendorf-Cup überführt. Dieses wird dann für 2 Minuten in einer Zentrifuge bei 10.000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert. Die Pollen reichern sich dabei am Boden des Cups an und es steht eine leicht gelbe Flüssigkeit über den Pollen. Diese Flüssigkeit wird abdekantiert. Dann werden in denselben Eppendorf-Cup Teile der übrig gebliebenen Suspension aus dem Mörser hinzu dekantiert und erneut zentrifugiert. Die so erhaltenen Pollen werden dann abschließend mehrmals mit destilliertem Wasser gereinigt.

Nach dieser Vorbereitung werden die Pollen dann in einen Ultraschall-

vernebler überführt und vernebelt. Die Probenzuführung in das Massenspektrometer erfolgt wie bei den Salzpartikeln (Abschnitt 2.4.1 und Abbildung 2.12), d.h sie durchlaufen nach dem Vernebeln eine Trockenstrecke und werden dann in das Massenspektrometer überführt.

2.4.5 Mineralische Partikel

Bei den mineralischen Partikeln wurde aus ähnlichen Gründen wie bei den biologischen Partikeln ein standardisierter mineralischer Staub im Labor vermessen. Dies wurde mit dem Ziel durchgeführt die spezifischen Signale für mineralische Stäube zu bestimmen, bzw. zu verifizieren.

Als Referenz wurde hier ein Staub des Typs "SAE fine dust" (SAE fine test dust, Powder Technology Incorporate, Burnsville, USA) benutzt, bei dem die Zusammensetzung weitestgehend bekannt ist. Da der Staub "rein" und in der richtigen Partikelgröße vorliegt, muss er nur trockendispergiert und in das LAMPAS 2 Instrument überführt werden. Dies geschieht auf die gleiche Weise, wie bei den Kohlenstoff-Salz Mischpartikeln.

Kapitel 3

Ergebnisse

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit führen zu Auswertestrategien für große Datensätze, die mittels on-line Lasermassenspektrometrie gewonnen werden.

Der Abschnitt 3.1 dient der Charakterisierung der LAMPAS 2 Methode. Er zeigt das Verhalten der statistischen Fuzzy Clusteranalyse an niederdimensionalen Beispielrechnungen sowie an "einfachen" Partikelsystemen und den Einfluss der Geräteparameter, wie Ionisationslaserwellenlänge oder Bestrahlungsstärke.

Der zweite Teil 3.2 zeigt die Anwendung der während dieser Arbeit erarbeiteten Auswertestrategien an einem großen Datensatz atmosphärischer Partikel. Dieser Datensatz wurde während der Feldmesskampagne LACE 98 gewonnen.

Um die in 3.2 gewonnenen Ergebnisse abzusichern, wurden wichtige atmosphärische Partikelklassen anhand ihrer Massenspektren synthetisiert. Diese synthetisierten Partikel wurden erstmals verwendet um weitere Aerosoldaten aus ihnen zu erhalten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abschnitt 3.3 dargestellt.

Den Abschluss des Kapitels bildet der Abschnitt über Korrelationen der chemischen Partikelzusammensetzung mit meteorologischen Daten. Es wird anhand der LACE 98 Messkampagne dargestellt, wie hieraus Aerosolquellen bestimmt werden können.

3.1 Grundlagenuntersuchungen

Der Inhalt dieses Kapitels umfasst die statistische Auswertung und Absicherung der Messergebnisse. Die Auswertung basiert auf der in Kapitel 2.3 beschriebenen Klassifizierung mit Hilfe der Fuzzy-Clusteranalyse.

Der Abschnitt 3.1.1 beginnt mit einer eingehenden Untersuchung des Fuzzy Clustering Algorithmus, wobei die Entwicklung von Kriterien zur Bestimmung der optimalen Klassenzentren und Klassenanzahl im Vordergrund steht. Das Vorgehen wird anhand von zwei- und 20-dimensionalen Testpopulation verdeutlicht.

In Abschnitt 3.1.1.2 werden die Ergebnisse statistischer Untersuchungen an binären Partikelsystemen dargestellt. Diese zeigen das Zusammenspiel zwischen den physikalischen Einflüssen und der statistischen Auswertung mittels der Fuzzy-Clusteranalyse auf.

Anschließend werden die physikalischen Einflüsse untersucht, die bei Partikeln der gleichen Art zu unterschiedlichen Fragmentierungen, und somit zu unterschiedlichen charakteristischen Massenspektren führen können. Hierzu gehört eine eingehende Untersuchung des Einflusses der Bestrahlungsstärke und der Wellenlänge des Ionisationslasers.

3.1.1 Statistische Untersuchungen

3.1.1.1 Clusterkriterien

Das Verhalten des Fuzzy Clustering Algorithmus wurde anhand von zweidimensionalen und 20 dimensionalen Beispielen eingehend untersucht. Das Testen des Algorithmus an den zweidimensionalen Beispielen hat den Vorteil gegenüber den Untersuchungen an den 600-dimensionalen Messdaten (siehe Kapitel 2.3.2), dass die Güte der Klassenzentrensuche einfacher (augenscheinlich) zu bewerten ist. Bei den 20 dimensionalen Beispielen wurde speziell Wert darauf gelegt, dass hier Cluster untersucht wurden, bei denen einige Dimensionen mit dem Wert Null belegt wurden. Dies ähnelt den Daten der Massenspektren, da hier auch nicht bei allen Massen ein Signal detektiert wird.

Die Testpopulationen wurden erzeugt, indem Punkte im mehrdimensionalen Raum vorgegeben wurden und durch eine Zufallsfunktion Werte um diese Punkte gesetzt wurden. Die Punkte, um welche die Werte gestreut werden, stellen somit näherungsweise die Klassenzentren dar. Bei einer Berechnung der Klassenzentren durch den Algorithmus sollten diese somit mit den eingegebenen Punkten übereinstimmen, bzw. zumindest in deren Nähe liegen.

Wie schon in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, wurde der Algorithmus entwickelt, um gleichmächtige Punktewolken, d.h Punktewolken mit ähnlich vielen zugehörigen Elementen, im n-dimensionalen Raum zu finden. Beim Einsatz des Algorithmus zur Erkennung von Partikelklassen aus Einzelpartikelspektren ist davon auszugehen, dass sich Partikel mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung zu kugelförmigen Wolken um die Klassenzentren im n-dimensionalen Raum anordnen. Die einzelnen Partikeltypen werden aber i.Allg. nicht alle in den selben Konzentrationen auftreten, so dass nicht davon ausgegangen werden kann, dass alle die selbe Mächtigkeit besitzen.

Um dieser Abweichung von den Anforderungen des Algorithmus gerecht zu werden, wurde der Algorithmus speziell an Partikelklassen mit verschiedenen Mächtigkeiten und unterschiedlichen Streuungen um das Zentrum getestet. Praktisch bedeutet das, dass bei der Berechnung der synthetischen Punktewolken die Anzahl der zu einem Clusterzentrum gehörenden Vektoren zwischen 20 und 2000 Vektoren variiert. Zudem wurden bei der Erzeugung der Vektoren ihre Abstände zum Clusterzentrum in weiten Bereichen verändert.

Zweidimensionale Testrechnung: Das hier aufgeführte Beispiel (Tabelle 3.1, Abbildung 3.1) weist alle obigen Besonderheiten auf. Um zu testen wie selektiv der Algorithmus auf Unterklassen in einer Klasse reagiert, wurden zwei Zentren (4 und 5) so gewählt, dass sie nahe aneinander liegen und die zugehörigen Datenpunkte einander überlappen. Die unten stehende Tabelle zeigt die Koordinaten der Klassenzentren, die Streuung und die Anzahl der Werte um diese Klassenzentren.

Da der Algorithmus, wie in Kapitel 2.3.1 ausgeführt, nicht von sich aus die richtige Anzahl Klassen ermitteln kann, muss ihm diese vorgegeben werden. Bei der oben beschriebenen Beschaffenheit der Datenpunkte ist es sinnvoll



Abbildung 3.1: Berechnete Klassenzentren bei verschiedener Klassenanzahl von 5 oder 6 Klassenzentren auszugehen.

Bei einer Klassifizierung in 5 Klassen sollte der Algorithmus die Klassenzentren in die jeweiligen Mitten der Punktewolken 1, 2, 3 und 6 legen. Als fünfte Klasse sollte dann die Ansammlung von Datenpunkten 4 und 5 als eine Klasse erkannt werden (siehe Abbildung 3.1). Das Zentrum dieser Klasse müsste somit zu dem Punkt (10;11) (oder dessen unmittelbare Nähe) berechnet werden. In Abbildung 3.1 sind die einzelnen Datenpunkte und die durch den Fuzzy-Algorithmus berechneten Klassenzentren aufgetragen. In dem Beispiel ist deutlich zu erkennen, dass das Ergebnis der 5 Klassenauswertung (rote ausgefüllte Kreise) genau die oben genannten Punkte als Klassenzentren findet.

Wird der Datensatz mit einer 6 Klassen Klassifizierung ausgewertet, so

Datenpunkt	Zentrum	Streuung um Zentrum	Anzahl Datenpunkte
1	20;20	2	300
2	12;17	2	1000
3	21;15	2	900
4	10;12	1,5	700
5	10;10	1,5	400
6	15;10	2	500

Tabelle 3.1: Parameter des zweidimensionalen Datensatzes

sollte er zusätzlich noch die Klassenzentren 4 und 5 voneinander unterscheiden. Dies bedeutet, dass in dem Fall nicht der Punkt (10;11) als Klassenzentrum berechnet wird, sondern die beiden Punkte (10;10) und (10;12). Die berechneten Zentren bei der 6 Klassen Klassifizierung sind in Abbildung 3.1 als Dreiecke dargestellt. Auch hier sind die Ergebnisse wie erwartet.

Wird dem Algorithmus eine Klassenzahl von mehr als 6 Klassen vorgegeben (hier im Beispiel 7 Klassen), so sollte der Algorithmus mehrere Klassenzentren in mindestens einer der Punktewolken finden. Wie in Abbildung 3.1 deutlich zu erkennen ist, legt er in diesem Beispiel je zwei Klassenzentren in die Cluster 2 und 3. Er unterscheidet aber hier nicht mehr die ineinander übergehenden Klassen 4 und 5. Dies stellt ein typisches Ergebnis eine Klassifizierung dar, unter der Bedingung, dass die Berechnung "nur" einmal erfolgt. Bei einer nicht optimalen Klassenanzahl neigt der Algorithmus dazu, andere als die optimalen Klassenzentren zu berechnen.

Dieses Beispiel verdeutlicht, dass der Algorithmus nur dann die richtigen Klassenzentren findet, wenn die Anzahl der Klassen richtig vorgegeben wird. Die Unterscheidung zwischen richtiger Anzahl Klassenzentren und zu hoher
Anzahl lässt sich im zweidimensionalen Fall leicht durch eine graphische Darstellung klären. Bei den hier untersuchten Massenspektren handelt es sich jedoch nicht um Objekte im zweidimensionalen, sondern im 600-dimensionalen Raum. Somit müssen Kriterien bzw. Methoden entwickelt werden, welche die "richtige" Anzahl an Klassen liefern. Als Hilfe zur Bestimmung der optimalen Anzahl an Klassen dient der pk-Wert des Fuzzy c-means Algorithmus. Für sich allein gesehen eignet sich dieser Wert nicht zur Bestimmung der Klassenzahl, sondern dient nur als Hinweise neben anderen Kriterien.

Lässt man den Algorithmus die Klassenzentren für eine fest vorgegebene Zahl von Klassen mehrfach berechnen, so zeigt sich, dass er nicht immer gegen die gleichen Klassenzentren konvergiert. Dies bedeutet, dass bei mehrfacher Berechnung unterschiedliche Klassenzentren berechnet werden, die gravierend voneinander abweichen können. Abbildung 3.2 zeigt die Ergebnisse von 4 Berechnungen mit je 6 Klassenzentren. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ergebnisse der Berechnungen, die mit A und B markiert sind, die Mittelpunkte der Punktewolken richtig wiedergeben, während die Berechnungen, die mit C und D markiert sind, die Klassen 4 und 5 nicht trennen. Stattdessen werden in die Punktewolken 2 (Berechnung D) und 6 (Berechnung C) jeweils zwei Klassenzentren berechnet. Da es sich (wie oben beschrieben) bei den beiden Punktewolken 2 und 6 aber um kreisförmige Punktewolken um ein Zentrum handelt, dürfte hier nur ein Klassenzentrum berechnet werden.

Eine genauere Untersuchung der Ergebnisse mit mehrfacher Berechnung der Klassenzentren bei gleicher Klassenanzahl zeigt, dass Berechnungen, die wenige Iterationen benötigen, ehe sie das Abstandskriterium erfüllen, die Klassenzentren richtig wiedergeben. Im Gegensatz hierzu findet der Algorithmus die Klassenzentren mit zunehmender Iterationszahl schlechter bzw.



Abbildung 3.2: Berechnete Klassenzentren für 6 Klassen mit voneinander abweichender Iterationszahl

gar nicht. Dieses Phänomen ist auch bei den Untersuchungen, die der Abbildung 3.2 zugrunde liegen, deutlich zu erkennen. Der Algorithmus benötigte für die Berechnungen A und B 31 bzw. 33 Iterationen, während die Berechnung C 248 und die Berechnung D 126 Iterationen benötigte. Weiterhin zeigt sich, dass die berechneten Klassenzentren, obschon von unterschiedlichen Zufallsmatrizen ausgegangen wird, bei gleicher bzw. ähnlicher Anzahl von Iterationen identisch sind.

20-dimensionale Testrechnung: Das gleiche Bild zeigt sich bei Rechnungen an höherdimensionalen Testpopulationen. Die Tabellen 4.1 und 4.2 (siehe Anhang) zeigen einen 20-dimensionalen Testdatensatz. Hierbei stehen in den Zeilen, die mit "Zentrum1" bis "Zentrum6" bezeichnet sind die vorgegebenen Clusterzentren, um die herum die Testpopulationen erzeugt wurden. Die Zeilen, die mit Clx(9 Iter.) und Clx(245 Iter.) beginnen, beinhalten die Clusterzentren, die der Fuzzy-Algorithmus aus der Population berechnet hat. Es ist gut zu erkennen, dass die Clusterzentren, die durch neun Iterationen bestimmt wurden, näher an den vorgegebenen Zentren liegen als die, bei denen 245 Iterationen benötigt wurden. Dies wird auch durch die Berechnung der euklidischen Abstände der berechneten zu den vorgegebenen Clusterzentren bestätigt. Diese errechnen sich über die Gleichung:

$$d = \sum_{k=1}^{c} \sum_{i=1}^{n} \left(V_{ki} - B_{ki} \right)^2$$
(3.1)

Hierbei ist V_{ki} die i-te Komponente des k-ten vorgegebenen Clusterzentrums, B_{ki} des k-ten berechneten Clusterzentrums, c die Anzahl Cluster und n die Dimension des Vektorraums.

Die Tabelle 3.2 zeigt für zwei Berechnungen die benötigte Anzahl an Iterationen und den euklidischen Abstand der berechneten Clusterzentren zu den vorgegebenen Clusterzentren. Der Abstand, der sich bei der Klassifizierung mit neun Iterationen ergibt, ist mit 32 deutlich kleiner, als der Abstand bei der Klassifizierung, die 245 Schritte benötigte. Es zeigt sich also auch hier, dass die Klassifizierung, die bei festgehaltener Klassenzahl die wenigsten Schritte benötigt, die optimalen Klassenzentren liefert.

Für die Bestimmung der Klassenzentren einer unbekannten Population ergibt sich somit folgendes Vorgehen, um sowohl die optimale, als auch die mindest benötigte Anzahl Klassen zu finden:

Zuerst lässt man den Algorithmus die Klassenzentren für eine Anzahl von 2 bis X Klassen berechnen. Hierbei steht X für eine Anzahl bei der in

	gute Klassifizierung schlechte Klassifizi		
Iterationen	9	245	
euklidischer Abstand	32	241760	

Tabelle 3.2: Summe der euklidischen Abstände der berechneten zu den vorgegebenen Clusterzentren

jedem Fall davon auszugehen ist, dass sie das System überbestimmt, d.h., dass mehr Klassen als benötigt berechnet werden. Jede dieser Berechnungen sollte mehrfach erfolgen, um sicherzustellen, dass der Algorithmus jeweils mit der kleinsten Zahl von Iterationen die Klassenzentren bestimmt.

Für jede Klassenzahl werden die Iterationen und pk-Werte gemittelt und graphisch aufgetragen. Die Klassenzahlen an denen die Iterationen ein Minimum bzw. die Kurve der pk-Werte eine Schulter besitzen, werden als vertrauenswürdig angenommen. Von nun an werden diejenigen ermittelten Klassenzentren benutzt, bei deren Berechnung die wenigsten Iterationen nötig waren. Hierbei sollten zwei Berechnungen mit vergleichbar vielen Iterationen, wie oben bereits erwähnt, die gleichen Klassenzentren ergeben.

Um die optimale Klassenzahl zu ermitteln, müssen nun die Ergebnisse der Clusterberechnungen mit verschiedenen Klassenanzahlen miteinander verglichen werden, um zu klären, ob mit zunehmender Klassenanzahl die zugewonnene Information wirklich eine neue Art von Partikeln beschreibt, oder ob der Algorithmus versucht, Klassen aus Berechnungen mit geringerer Klassenanzahl aufzutrennen ohne dadurch neue Informationen zu liefern. Wie schon an dem zweidimensionalen Beispiel oben zu sehen ist, hängt das von den Vorgaben zur Diversifizierung der Klassen ab. In dem Beispiel kann der Bereich um die Punktewolken 4 und 5 sowohl als eine Gruppe, als auch als 2 Gruppen von Punkten angesehen werden. Hier muss also der Benutzer entscheiden, ob die Trennung der beiden Gruppen wirklich einen Informationsgewinn erbringt.

Die Bestimmung der optimalen Klassenanzahl lässt sich auch auf einem etwas abgewandelten Weg bestimmen. Hierbei geht man von der Berechnung mit der höchsten Klassenanzahl aus und fasst die hier gefundenen Klassen zu Gruppen zusammen, die ähnliche Vektoren besitzen. Anschließend wird die Anzahl der Gruppen bestimmt und mit der Klassifizierung verglichen, die dieser neuen Gruppenanzahl entspricht. Die Klassen der zusammengefassten Gruppen sollten dann durch die Klassen der Berechnung mit reduzierter Klassenanzahl beschrieben werden. Weiterhin sollten die aufsummierten Zugehörigkeiten der einzelnen Datenpunkte zu der Gruppe von Klassen bis auf geringe Abweichungen (< 5 %) der Zugehörigkeit der Datenpunkte zu der berechneten Klasse entsprechen. Damit wird sichergestellt, dass sich die einzelnen Klassen einer Gruppe durch die einzelne Klasse beschreiben lassen. Um dieses Ergebnis noch weiter abzusichern, kann eine hierarchische Clusteranalyse auf die Klassenzentren der Berechnung mit der höchsten berechneten Klassenanzahl angewandt werden, um sicherzustellen, dass diese die Klassen zu den gleichen Gruppen zusammenfasst. Bei der hierarchischen Clusteranalyse werden die (euklidischen) Abstände der Clusterzentren zueinander berechnet. Clusterzentren, die im Verhältnis zu den anderen einen geringen Abstand besitzen, sind hierbei einander ähnlicher als Clusterzentren mit größeren Abständen. Dies lässt sich dann, wie in Abbildung 3.3 gezeigt als Baum darstellen. In der Abbildung sind diejenigen Clusterzentren sich am ähnlichsten, die am weitesten unten zusammengefasst werden, d.h. die



Abbildung 3.3: Grafische Darstellung einer hierarchischen Clusteranalyse von 5 Clusterzentren

Clusterzentren 3 und 4 sind sich ähnlicher als z.B. die Clusterzentren 2 und 5.

Bei der Klassifizierung der Daten sind dann die richtigen Klassen ermittelt worden, wenn sowohl die manuelle Gruppierung der Clusterzentren, als auch die hierarchische Clusteranalyse die gleichen Klassen zusammenfasst.

Die Untersuchungen haben also gezeigt, dass der Algorithmus bei Berechnungen mit "wenigen" Iterationen die Klassenzentren n-dimensionaler Punktewolken sicher erkennt. Der Algorithmus hat jedoch Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Anzahl der Klassenzentren. Diese Aufgabe muss vom Benutzer übernommen werden. Eine nicht optimale Anzahl vorgegebener Klassenzentren führt aber nicht automatisch zu falschen Ergebnissen. Benutzt man stets die Berechnungen mit den wenigsten Iterationen, so hat sich gezeigt, dass der Algorithmus bei zu geringer Anzahl vorgegebener Klassenzentren diese sinnvoll zusammenfasst, dadurch aber Detailinformationen verloren gehen. Werden zuviele Klassenzentren angenommen, so werden Punktewolken, die eigentlich zu einem Zentrum gehören, getrennt. Dies führt i.Allg. nicht zu einem Informationsgewinn. Die optimale Anzahl von Klassen muss also vom Benutzer festgelegt werden und setzt somit dessen Fachkenntnis bei der Interpretation der Musterspektren voraus.

3.1.1.2 Untersuchungen an binären Systemen

Um die Leistungsfähigkeit und Reproduzierbarkeit der Messung von Einzelpartikeln mit Hilfe der on-line Lasermassenspektrometrie und die Evaluierung der Einzelspektren durch den c-means Algorithmus zu testen, wurden Messungen an Systemen aus zwei Aerosolkomponenten durchgeführt.

Das Verhalten von binären Systemen wird hier an zwei Aerosolkomponenten aus Kohlenstoffpartikeln (Aktivkohle Norit SX 2, Fa. NORIT Nederland B.V., Amersfoort, Niederlande) und einer vernebelten eisenhaltigen Salpetersäurelösung (z-tek Single-Element Iron Standard, 1000 μ g Eisen in 1000 ml 2 % Salpetersäure, P/N 4400-1000261, z-tek, Amsterdam, Niederlande) dargestellt.

Als erstes wurden die beiden Partikeltypen je einzeln mit dem LAMPAS 2 Instrument gemessen. Die so erhaltenen Daten wurden dann mit Hilfe des Fuzzy-Algorithmus ausgewertet, um so die für die Partikel typischen "mittleren" Spektren zu erhalten. Hierbei zeigt sich, dass die eisenhaltigen Partikel durch 4 (siehe Abb. 4.2) und die Kohlenstoffpartikel durch 3 repräsentative Partikelspektren (siehe Abb. 4.1) beschreibbar sind. Die Vielzahl von Klassen pro Partikeltyp erklärt sich dadurch, dass einerseits die Partikel eines Typs nicht vollkommen identisch sind, andererseits, dass die einzelnen Partikel nicht immer mit der gleichen Strahldichte ionisiert werden. Dies resultiert dann in den Partikelklassen in 4.2 und 4.1, die sich bei einem Partikeltyp im wesentlichen durch ihre Signalhöhen unterscheiden. Tabelle 3.3 zeigt die charakteristischen Verbindungen mit ihren Massenzahlen auf.

Partikelart	Bezeichnung der Ionen	Kationen	Anionen	Masse / u
Kohlenstoff	Kohlenstoffcluster	C_n^+	C_n^-	$n \cdot 12$
partikel				
eisenhaltige	Natrium	Na ⁺		23
Partikel	Kalium	K^+		39
	Eisen	Fe^+		56
	Chlorid		Cl^{-}	35 / 37
	Nitrat		NO_3^-	62
	Nitrat (Fragmention)		NO_2^-	46
	Nitratcluster		$\mathrm{NaN}_{2}\mathrm{O}_{6}^{-}$	147

Tabelle 3.3: Auflistung der charakteristischen Ionen der beiden Partikeltypen des binären Systems

Neben der Bestimmung der Partikelklassen aus den einzelnen Einzelmessungen wurden auch die Spektren der Einzelmessungen zusammen ausgewertet. Dies dient dazu, den Fuzzy-Algorithmus allein, ohne störende Messartefakte zu testen. Diese Auswertung aller Spektren resultiert in 7 repräsentativen Partikelklassen. Diese sind nicht identisch mit den Klassen der oben beschriebenen Auswertung. Vielmehr erscheinen hier 3 Partikelklassen, die den eisenhaltigen und 4 Partikelklassen, die den Kohlenstoffpartikeln zugeordnet werden können. Die drei eisenhaltigen Partikelklassen sind den Klassen 2, 3 und 4 der Auswertung der Einzeldaten mit Zugehörigkeiten größer als 99 % ähnlich. Die kohlenstoffhaltigen Klassen werden den Klassen 5, 6 und 7 zugeordnet. Hier erhält man ebenfalls eindeutige Zuordnungen zu den Klassen der Einzelauswertung mit Zugehörigkeiten größer als 99 %. Die Klasse 1 wird hier von dem Algorithmus wahrscheinlich deswegen nicht erkannt, da sie mit nur etwa 3 % in dem "gemeinsamen" Aerosol vorhanden wäre. Bei den Kohlenstoffpartikeln kommt noch eine Klasse hinzu. Sie ergibt sich aus der Aufteilung der Klasse 1 der Einzelauswertung in 2 Unterklassen.

Vergleicht man nun die Partikelanteile, die der Algorithmus aus den Klassen der Einzeldaten und den Klassen der Auswertung der Gesamtdaten berechnet hat, so ergibt sich folgendes Bild:

Es wurden aus den Einzelmessungen 106 eisenhaltige und 115 kohlenstoffhaltige Partikel gemeinsam ausgewertet, d.h. 48 % der Partikel sind eindeutig eisenhaltige Partikel und 52 % sind Kohlenstoffpartikel. Die Evaluierung der gemeinsamen Daten der Einzelmessungen zeigt, dass 47,6 % den Partikelklassen der eisenhaltigen und 52,4~% den Partikelklassen der Kohlenstoffpartikel zugeordnet werden. Ebenso zeigt eine Bewertung aller Spektren nach den Klassen, die aus den Einzelmessungen berechnet wurden, dass die Verhältnisse der Partikeltypen hier ebenfalls sehr ähnlich ist. So zeigt sich hier ein Verhältnis von eisenhaltigen zu Kohlenstoffpartikeln von 48.2 % zu 51.8 %. Der Algorithmus ist also in der Lage, die beiden Partikelarten sowohl anhand von Klassen, die aus Messungen reiner Partikelpopulationen stammen, als auch anhand der Klassen, die aus der Auswertung des gesamten Datensatzes gewonnen wurden, zu trennen und ihre Anteile zu bestimmen (siehe auch Tabelle 3.4). Die Auswertung des gesamten Datensatzes zeigt außerdem, dass der Algorithmus nur Klassen berechnet, die eindeutig einer der beiden Partikelarten zuzuordnen ist. Er berechnet also keine Partikelklassen, die Mischpartikel der beiden Aerosolkomponenten beschreiben würden.

Bewertung nach	Anteile an eisen-	Anteile an
	haltigen Partikeln	Kohlenstoffpartikeln
eingesetzte	48 %	52~%
Partikelspektren		
Klassen des	47,6~%	52,4~%
Gesamtaerosols		
Klassen der	48,2~%	51,8~%
"reinen" Aerosole		

Tabelle 3.4: Berechnete Anteile der beiden eingesetzten Aerosolarten

Als zweites wurden die beiden Partikelarten gleichzeitig in das Massenspektrometer überführt. Dies wurde durch ein T-Stück bewerkstelligt, dass direkt auf den Partikeleinlass des LAMPAS 2 Instruments montiert war. Durch die beiden übrigen Anschlüsse gelangt jeweils eine Aerosolkomponete an den Einlass. Durch diese Art des Aufbaus haben die beiden Aerosolkomponenten wenig Zeit miteinander zu reagieren, da nur der Bereich des T-Stücks als mögliche Reaktionskammer zur Verfügung steht.

Das Aerosol, welches auf diese Weise gemessen wurde, wurde ebenso ausgewertet wie weiter oben schon für die gemeinsamen Spektren der Einzeldaten geschehen. Es wurden also aus dem Aerosol selbst neue Klassen berechnet und nach ihnen bewertet, andererseits wurde dieses Aerosol mit Hilfe der aus den Einzelmessungen bestimmten Klassen bewertet.

Die Bestimmung der Partikelklassen aus dem Aerosolgemisch resultiert in 7 Klassen, von denen 3 Klassen den eisenhaltigen (Abbildung 3.4, Klas-



Abbildung 3.4: Partikelklassen des Aerosols aus 2 Komponenten



Abbildung 3.5: Partikelklassen des Aerosols aus 2 Komponenten

sen 1-3), 3 Klassen den Kohlenstoff- (Abbildung 3.5, Klassen 5-7) und eine Klasse Mischpartikeln (Abbildung 3.4, Klasse 4) zugeordnet werden kann. Die Klassen, die die "reinen" Partikeltypen beschreiben sind wiederum mit Zugehörigkeiten von >85~% den Klassen der Einzelauswertung ähnlich. Das Spektrum der Mischklasse zeigt Signale von Kohlenstoffclustern. Diesen sind die Signale von NO_x (m/z = 46 u; m/z = 62 u) überlagert. Dies wird auch aus ihren Zugehörigkeiten zu den Klassen der Einzelmessungen deutlich. Die Mischklasse ähnelt den Kohlenstoffklassen mit einer Zugehörigkeit von 68 %während sie nur eine Zugehörigkeit von 32 % zu den eisenhaltigen Klassen besitzt. Um dieses Ergebnis mit der Bewertung nach den Klassen der Einzelmessungen zu vergleichen, wurde die Mischklasse vorerst nicht mit in die weitere Betrachtung einbezogen. Von den restlichen Partikeln (die den einzelnen "reinen" Partikelarten zuzuordnen sind) entfallen 56 % auf die eisenhaltigen und 44 % auf die Kohlenstoffpartikel. Die Bewertung nach "reinen" Partikelklassen der Einzelmessungen ergibt für beide Partikeltypen je einen Anteil von 50 %. Diese Unterschiede in den Anteilen der Partikel lassen zwei Deutungen zu. Zum einen kann man nicht davon ausgehen, dass die Mischklasse genau zu je 50 % aus Kohlenstoff- und eisenhaltigen Partikeln gebildet wird. Zum anderen ist der Anteil der Spektren, die nicht durch die 7 Klassen beschrieben werden, mit 4,2 % mehr als doppelt so hoch wie der, der sich aus Bewertung der Partikel nach den gemeinsamen Partikelklassen ergibt.

Zusammenfassend zeigt die Messung der binären Systeme, dass sowohl der Berechnungsalgorithmus, als auch die gesamte Messmethode die in sie gesetzten Erwartungen erfüllen. Der Algorithmus gibt die Anteile der eingesetzten Partikeltypen sehr gut wieder. Abweichungen in den berechneten Partikelklassen sind damit zu erklären, dass bei der größeren Anzahl an Partikeln gewisse Klassen eine untergeordnete Rolle spielen und durch andere Klassen der "gleichen" Partikelart mit beschrieben werden. Ebenso werden bei Messungen von binären Partikelgemischen die einzelnen Partikel richtig wiedererkannt. Außerdem ist die Methode in der Lage Mischpartikel zu erkennen und als eigene Klasse darzustellen. Wird hier auf Spektren aus "Bibliotheken", d.h. aus Einzelmessungen zurückgegriffen, so können keine Mischpartikel bestimmt werden. Die Anteile an "reinen" Partikeln wird aber richtig wiedergegeben.

3.1.1.3 Einfluss der Ionisationswellenlänge

Bei anderen on-line Lasermassenspektrometern, die nach einem ähnlichen Prinzip arbeiten wie das LAMPAS 2 Instrument, finden Ionisationslaser mit unterschiedlichen Wellenlängen Anwendung. In der Partikelanalytik häufig verwendete Laser sind in Tabelle 3.5 aufgeführt.

Lasertyp	Ionisations-	Photonen-	Instrument	
	wellenlänge /nm	energie / eV		
Excimer Laser	157; 193; 248;	7,9; 6,4; 5;	LAMPAS 2	
OPTex	308;351	4; 3,5	Ford Forschungs-	
Fa. Lambda Physik			zentrum	
Nd:YAG Laser frequenzvervierfacht	266	4,7	Modell 3800 ATOFMS TSI Inc.	
N ₂ -Laser LSI VSL 337 ND-S	337,1	3,7	LAMPAS 2 (Universität Giessen)	

Tabelle 3.5: Ionisationswellenlängen in der Partikelanalytik und Beispiele

Um Ergebnisse, die mit den verschiedenen Instrumenten erzielt wurden, vergleichbar zu machen und die Einschränkungen der einzelnen Instrumente zu klären, wurden Testaerosole mit den unterschiedlichen Instrumenten gemessen. Direkt zugänglich waren die LAMPAS 2 Instrumente des Ford-Forschungszentrums und der Universität Gießen. Die Messparameter dieser beiden Instrumente stimmen bis auf die Ionisationslaserwellenlänge überein. Dies ermöglichte die vergleichende Messung vieler künstlicher Aerosole bei Wellenlängen von $\lambda_{ion} = 193$ nm und $\lambda_{ion} = 337$ nm. Weiterhin war für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (im folgenden PAK genannt) ein Vergleich von Messungen mit $\lambda_{ion} = 337$ nm und $\lambda_{ion} = 266$ nm möglich, da eine identische Probe sowohl mit dem LAMPAS 2 Instrument, als auch mit dem TSI ATOFMS untersucht wurde.

Bei dem Vergleich der beiden LAMPAS 2 Instrumente standen die Messungen von (atmosphärisch relevanten) reinen Salz- bzw. Salzmischpartikeln im Vordergrund. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Frage gelegt, unter welchen Bedingungen Substanzen, wie NaCl oder polyzyklische Kohlenwasserstoffe (PAK) mit dem N₂-Laser ionisierbar sind. Weiterhin wurden die Spektren von Partikeln verglichen, die mit beiden Lasertypen ionisierbar sind.

Atmosphärisch relevante Partikeltypen, die mit dem LAMPAS 2 Instrument bei einer Ionisationswellenlänge von 337 nm nicht und bei 193 nm gut detektierbar sind, sind z.B. Seesalzpartikel, die im Wesentlichen aus Natriumchlorid bestehen, und reine Ammoniumsulfatpartikel. Weiterhin zeigt sich, dass sich beide Substanzen dann mit einer Wellenlänge von $\lambda = 337$ nm nachweisen lassen, wenn sie nicht rein sondern als Mischung mit anderen Komponenten vorliegen. Beispiele dafür sind Mischpartikel aus Natriumchlorid und Kohlenstoff bzw. gealtertes Seesalz (siehe 3.3.1.1), welches noch Nitrate und Sulfate enthält, sowie Kohlenstoff-Natriumchlorid-Mischpartikel. In all diesen Fällen lässt sich Natriumchlorid gut nachweisen.

Um dieses zu verstehen, wurden Absorptionsmessungen (UV/VIS Spektrometer, V-550, JASCO GmbH, Groß Umstadt, Deutschland) an 0,1 molaren wässrigen Salzlösungen durchgeführt, wie sie zur Herstellung synthetischer Aerosolpartikel dienen. Abbildung 3.6 zeigt die Extinktionskoeffizienten verschiedener Salzlösungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Partikel, die aus den wässrigen Lösungen von "gealtertem Seesalz", Ammoniumnitrat bzw. Salpetersäure hergestellt wurden, lassen sich bei einer Ionisationswelenlänge von 337 nm nachweisen. Diese Lösungen zeigen ein schwaches Maximum des Extinktionskoeffizienten bei 300 nm. Aus diesem Maximum resultiert eine Extinktionskoeffizient bei 337 nm von 0,32 l mol⁻¹ cm⁻¹ für die Salpetersäure und 0,41 l mol⁻¹ cm⁻¹ für die Ammoniumnitratlösung. Im Gegensatz dazu liegt der gemessene Extinktionskoeffizient der Natriumchlorid-, bzw. Ammoniumsulfatlösung unter der Nachweisgrenze des Messgerät, d.h. er ist um mindestens den Faktor 1000 kleiner als der der nitrathaltigen Lösungen.

Im folgenden wird gezeigt, dass die Nachweisbarkeit von schwach absorbierenden Partikeln wesentlich von der Bestrahlungsstärke des Ionisationslaserstrahls abhängt.

Für den Nachweis von nitrathaltigen Partikeln werden hohe Bestrahlungsstärken von 10^9 W cm⁻² des Ionisationslaserstrahls benötigt, wohingegen Kohlenstoffpartikel schon bei Bestrahlungsstärken von 10^6 W cm⁻² bis



Abbildung 3.6: Extinktionskoeffizienten einiger "Salzlösungen" aus denen atmosphärisch relevante Partikel synthetisiert wurden

 10^7 W cm^{-2} nachgewiesen werden können (siehe Abb. 3.8). Zugleich zeigt sich, dass aus einem Aerosol aus z.B. Ammoniumnitratpartikeln ein kleinerer Anteil der Partikel ionisiert wird, als dies bei einem Aerosol aus z.B. Kohlenstoff oder Eisen(III)chlorid-Partikeln der Fall ist. Die Extinktionskoeffizienten von Kohlenstoff bzw. Eisen(III)chlorid liegen bei $\lambda = 337$ nm um etwa den Faktor 4000 über dem reiner Nitratpartikel (ϵ (FeCl₃)=1390 l mol⁻¹cm⁻¹).

Dies lässt zwei mögliche Deutungen für die Nachweisbarkeit der Partikel zu. Zum einen zeigt sich, dass die lineare Absorption bei nitrathaltigen Partikeln um etwa den Faktor 1000 niedriger ist, als bei sehr gut nachweisbaren Partiklen aus z.B. Kohlenstoff oder Eisen(III)chlorid. Da zum Nachweis dieser nitrathaltigen Partikel aber auch eine um den Faktor 1000 höhere Bestrahlungsstärke erforderlich ist, ist die Energie, die in einem solchen Partikel deponiert wird von ähnlicher Größenordnung, wie bei den gut absorbierenden Partikeln. Zum anderen ist bei Bestrahlungsstärken von 10^9 W cm^{-2} die Wahrscheinlichkeit für Mehrphotonenprozesse deutlich höher als bei 10^6 W cm^{-2} , so dass bei diesen Bestrahlungsstärken diese Ionisierungsprozesse überwiegen können.

Es zeigt sich zudem, dass sowohl die nitrathaltigen Partikel, als auch Natriumchlorid und Ammoniumsulfatpartikel mit dem Excimer-Laser bei 193 nm gut nachweisbar sind. Die Absorptionsmessungen (Abb. 3.6) lassen für alle Lösungen eine deutliche Absorption im Wellenlängenbereich unter 210 nm erkennen. Abbildung 3.7 zeigt das Einzelspektrum eines "reinen" Ammoniumsulfatpartikels welches bei einer Ionisationswellenlänge von 193 nm detektiert wurde. Das Spektrum der negativ geladenen Ionen zeigt ein deutliches Signal bei m/z = 97 u, das dem Ion HSO_4^- zugeordnet werden kann. Im positiven Spektrum lassen sich NH_4^+ (m/z = 18 u), NO^+ (m/z = 30 u) und SO^+ (m/z = 48 u) nachweisen. Das Signal bei m/z = 12 u ist ein Artefakt, das auch ohne Partikeleinlass zu beobachten ist.

Die Untersuchungen der Absorptionseigenschaften der Lösungen, die zur Herstellung synthetischer Partikel dienen, zeigen, dass diese Partikel wegen der fehlenden Absorption der Laserstrahlung nicht ionisiert werden können. Dieses wird weiterhin dadurch unterstützt, dass die Ionen dann nachweisbar sind, wenn sie in einer absorbierende Matrix aus Kohlenstoff oder anderen Salzen gebunden sind [Dale et al., 1996].

Neben diesen atmosphärisch relevanten Salzpartikeln sind aus medizinischer Sicht Aerosole von Bedeutung, die aus Verbrennungsprozessen (z.B



Abbildung 3.7: Spektren eines Ammoniumsulfatpartikels gemessen bei 193 nm Ionisationswellenlänge (Partikeldurchmesser $d_{aer} = 0.5 \ \mu m$)

Autoabgaspartikel) stammen [Hinz et al., 1997]. Hierbei ist der Nachweis von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen von besonderem Interesse, weil solche Verbindungen toxische bzw. karzinogene Eigenschaften besitzen. PAK wurden in Verbrennungsgasen mittels "Resonanter Multi-Photonen-Ionisation" (kurz REMPI) erfolgreich nachgewiesen, bzw. quantifiziert [Zimmermann et al., 1997]. Mit off-line Methoden wurden an Partikeln kondensierte PAK z.B. durch Laser Desorption/Ionisations Flugzeitmassenspektrometrie [Dotter et al., 1996] bestimmt. Dotter et al. benutzten für die Desorption/Ionisation der Nitro-PAK-haltigen Partikel Wellenlängen von 266 nm bzw 213 nm.

Da PAK i.Allg. erst im fernen UV absorbieren und ihre Ionisationsenergien im Bereich von 6,58 eV (Benzoflouaranthen) bis 7,95 eV (Fluoranthen) liegen werden für ihre Detektion Laser mit kurzen Wellenlängen und hohen Photonenenergien verwendet. Diese Laser können in den PAK durch $\pi \to \pi^*$ Übergänge Zwischenzustände anregen, so dass eine hohe Wahrscheinlichkeit für Zweiphotonenprozesse existiert. Ein Zweiphotonenprozess reicht z.B. bei einem frequenzvervierfachten Nd-YAG-LASER ($\lambda = 266$ nm, E = 4,7 eV) aus, um die Moleküle zu ionisieren, wohingegen dieses bei z.B. Fluoranthen mit einer Wellenlänge von $\lambda = 337,1$ nm (E=3,7 eV) nicht zu erreichen ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden Verbrennungsaerosolpartikel mit dem LAMPAS 2 Instrument bei 337,1 nm Ionisationswellenlänge untersucht. Diese Partikel wurden der ersten Verbrennungskammer einer 0,7 MW Verbrennungsanlage entnommen. Bei der Aerosolprobe handelt es sich um dieselbe, die bereits mit dem ATOFMS-Instrument mit einer Ionisationswellenlänge von 266 nm gemessen wurde [Zimmermann et al., 2003].

Abbildung 3.8 zeigt zwei Spektren der positiv geladenen Ionen, die mit dem LAMPAS 2 ($\lambda = 337,1$ nm) aufgenommen wurden. Das Spektrum a) wurde mit der vollen Bestrahlungsstärke des N₂-Laser ionisiert, d. h. mit $5 \cdot 10^9$ Wcm⁻². Hierbei sind die PAK nicht zu detektieren, da sie durch die hohe Laserintensität stark fragmentieren. Das Spektrum in b) wurde mit verminderter Bestrahlungsstärke von ca. $1 \cdot 10^7$ Wcm⁻² gemessen. In diesem Einzelspektrum sind deutlich die Signale verschiedener PAK-Spezies zu erkennen, die in Tabelle 3.6 aufgelistet sind.

Die Messungen von Zimmermann [Zimmermann et al., 2003], die mit einer Wellenlänge von 266 nm aufgenommen wurden, zeigen Signale bei denselben Massen. Unterschiede zu den Messungen von Zimmermann liegen in der Intensität der einzelnen Signale. Außer der Vergleichbarkeit der Signale

Spezies	m/z in u
Chrysen / Benzoanthracene:	228
Perylen / Benzoflouranthen / Benzopyren:	252
Benzoperylen:	276
Coronen:	300
Benzocoronen:	350
Dibenzo[a,bc]coronen:	374
Dibenzo[a,g]coronen / Dibenzo[a,j]coronen	
Periflanthen:	400
Benzonaphthocoronen:	424
Dibenzo[a,bc]ovalen:	472

Tabelle 3.6: Identifikation einiger PAK-Signale

sind auch die Bestrahlungsstärken bei beiden Messungen ähnlich. Sie liegen im Bereich von ca. $1 \cdot 10^7 \text{ Wcm}^{-2}$ bei dem LAMPAS 2 Instrument und ca. $5 \cdot 10^7 \text{ Wcm}^{-2}$ bei dem von Zimmermann benutzten ATOFMS (model 3800 aerosol time-of-flight mass spectrometer, TSI Inc., St.Paul, MN, USA). Bei höheren Bestrahlungsstärken fragmentieren in beiden Geräten die Moleküle so stark, dass eine Identifikation der einzelnen Spezies nicht möglich ist, u.a. weil die eigentlichen Molekülionen nicht mehr detektiert werden.

Messungen mit unterschiedlichen Bestrahlungsstärken zeigen, dass die Fragmentierung mit zunehmender Bestrahlungsstärke zunimmt. Hierbei tritt der Effekt auf, dass die Spektren von Messung zu Messung deutlich variieren und auch bei hohen Bestrahlungsstärken, die weit über der Schwelle liegen, immer wieder einzelne Spektren geringer Fragmentierung auftreten. So zeigen Messungen mit einer Ionisationslaserwellenlänge von $\lambda_{ion} = 193$ nm an



Abbildung 3.8: Spektren von Verbrennungsaschepartikeln mit a) hoher Bestrahlungsstärke und b) mit niedriger Bestrahlungsstärke, gemessen mit LAMPAS 2 bei $\lambda = 337,1$ nm (d_{aer} = 1µm)

künstlichem gealterten Seesalz drei verschiedene Arten von Spektren (Typen a) und b) siehe Abbildung 3.9):

- a) Spektren mit Natrium
nitrat- bzw. Natriumsulfat
clusterionen mit Signalen bis m/z = 165 u
- b) Spektren bei denen die größeren Clusterionen fehlen
- c) Spektren mit stark überhöhtem Natriumionensignal bei m/z =23 u

Das Spektrum 3.9a zeigt das typische Spektrum eines synthetischen, gealterten Seesalzpartikels, welches nicht vom Zentrum des Ionisationslaserstrahls getroffen wurde, bzw. mit verminderter Bestrahlungsstärke $(\lambda = 193 \text{ nm})$ ionisiert wurde. Es sind im positiven Ionenspektrum deutlich die Signale von Na⁺, Na₂OH⁺, Na₂NO₃⁺ und des Natriumsulfatclusters Na₃SO₄⁺ zu erkennen. Das Spektrum der negativ geladenen Ionen zeigt ebenfalls Signale von Nitratclustern (NaN₂O₅⁻ / KN₂O₄⁻, m/z = 131 u; NaN₂O₆⁻/

 KN_2O_5^- , mz = 147 u) sowie von Sulfat- (SO₃⁻, m/z = 80 u; HSO₄⁻, m/z = 97 u) und Chloridionen (Cl⁻, m/z = 35 u/ 37 u).



Abbildung 3.9: Vergleich der Spektren von synthetischen Seesalzpartikeln, die a) Signale größerer Clusterionen und b) nur Signale bei kleinen Massen zeigen ($d_{aer}=1.5 \ \mu m, \ \lambda=193 \ nm, \ P=5\cdot 10^9 \ W/cm^2$)

Im Gegensatz hierzu wurde das Partikel, dessen Spektrum in Abbildung 3.9b zu sehen ist, mit hoher Bestrahlungsstärke gemessen. In diesem Spektrum verschwinden die größeren Nitrat und Sulfatcluster und es sind nur noch die Signale der kleineren Verbindungen bis zu Massen von m/z = 108 u bei den positiv geladenen und m/z = 97 u bei den negativ geladenen Ionen zu erkennen. Wird die Pulsenergie noch weiter erhöht, erscheinen im Spektrum der positiven Ionen nur noch Signale von Natrium (Na⁺, m/z =23 u) und NO⁺ (m/z = 30 u).

Stellt man die Pulsenergie des Lasers auf einen festen Wert ein, so treten dennoch alle Arten von Spektren auf. Erhöht man bei dem Ionisierungslaser die Pulsenergie, so steigt der Anteil der stark fragmentierten Spektren an und der Anteil der gering fragmentierten Spektren nimmt ab. Bei den Untersuchungen ließ sich das Anzahlverhältnis der Spektren vom Typ a) zu Typ b) zwischen 1,9 bei niedrigen und 1,3 bei hohen Bestrahlungsstärken variieren. Mit den zu Verfügung stehenden Lasern war es aus dem oben genannten Grund weder möglich nur Spektren vom Typ a) noch nur vom Typ b) zu erhalten.

Das Auftreten beider Arten von Spektren bedeutet, dass nicht alle Partikel mit der gleichen Bestrahlungsstärke ionisiert werden, auch wenn die Leistung des Lasers konstant gehalten wird. Es ist daher davon auszugehen, dass nicht alle Partikel in gleicher Weise vom Laserstrahl getroffen werden, d.h. die Partikel werden unterschiedlich stark ionisiert, je nachdem, ob sie vom Zentrum des Laserstrahls getroffen werden, oder ob sich die Partikel außerhalb der Mitte des Strahls befinden. Das deutet darauf hin, dass die Konstanz der Ionisierung erkennbar von der Genauigkeit der Triggereinheit abhängt, die für die Ionisierung des Partikels zum richtigen Zeitpunkt verantwortlich ist.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Ionisationswellenlänge bei Partikeln, die sich mit beiden Laserwellenlängen ionisieren lassen, nur einen geringen Einfluss auf die erhaltenen Messdaten hat. So unterscheiden sich z.B. die Spektren von synthetischem, gealterten Seesalz bei den Wellenlängen $\lambda_{ion} = 193$ nm und $\lambda_{ion} = 337$ nm nur in den relativen Intensitäten der einzelnen Signale. Wesentliche Unterschiede zwischen den beiden Ionisationswellenlängen treten nur bei Partikeln auf, die bei einer Wellenlänge von $\lambda_{ion} = 337$ nm nicht absorbieren. Hierbei erhält man bei der größeren Wellenlänge keine verwertbaren Spektren, während diese Partikel mit $\lambda_{ion} = 193$ nm gut nachweisbar sind.

Die Bestrahlungsstärke macht sich dadurch bemerkbar, dass die Anzahl der stärker fragmentierten Partikelspektren mit der Bestrahlungsstärke zunimmt. Allerdings treten bei hohen Bestrahlungsstärken auch zusätzlich gering-fragmentierte Spektren auf.

Dies zeigt, dass die Spektren unterschiedlicher Instrumente durchaus vergleichbar sind. Bei den Messungen ist allerdings darauf zu achten, dass die Partikel nicht mit zu hoher Bestrahlungsstärke desorbiert und ionisiert werden, da sie dann zu stark fragmentieren und somit Informationen über größere Moleküle verloren gehen. Wird die Bestrahlungsstärke allerdings zu niedrig gewählt, so werden Partikel, die nicht vom Zentrum des Laserstrahls getroffen werden, nicht ionisiert. Für die Auswertung der Spektren bedeutet dies, dass die gleichen Partikel unterschiedlichen Partikelklassen zugeordnet werden. Ob es sich bei den unterschiedlichen Klassen um die gleiche Art von Partikeln handelt, ist im Anschluss daran durch Labormessungen an synthetischen Partikeln zu klären.

3.1.1.4 Testmessung an Partikelgemisch

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Messung eines unbekannten Partikelgemisches. Es handelte sich dabei um ein bläulich-grünes, leicht verklumptes Pulver. Die Partikel wurden, wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, trocken dispergiert, um sie in den luftgetragenen Zustand zu überführen.

Die Partikelspektren wurden mit dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Fuzzy c-means-Algorithmus ausgewertet. Es zeigt sich, daß das Partikelgemisch durch vier repräsentative Spektren beschrieben werden kann. Diese sind in Abbildung 3.10 dargestellt.

Die ersten drei Partikelklassen sind durch mineralische Komponenten dominiert, während die vierte Partikelklasse eher auf biologische Partikel schließen lässt. Die einzelnen Partikelklassen lassen sich wie folgt charakterisieren.

Die Partikel, die der Klasse 1 angehören, sind im positiven Ionenspektrum durch Metallionen bzw. deren Oxide bestimmt. Hierzu gehören die Signale von Li⁺, Na⁺, Al⁺, K⁺ und Ti⁺. Das Spektrum der negativen Ionen ist bestimmt durch Schwefel, Chlorid, Sulfate und Phosphate, sowie durch Titancluster.

Die Partikel der Klasse 2 sind, ebenso wie die der Klasse 1, im positiven Ionenspektrum durch Metallionen (Lithium, Natrium, Aluminium, Titan) bestimmt. Das negative Spektrum besteht aus Signalen von Phosphat-, Chlorid- und Sulfationen. Diese sind aber kleiner als bei der Klasse 1.

Die dritte Partikelklasse zeichnet sich durch hohe Lithium- und Natriumsignale im positiven Ionenspektrum aus. Bei den negativen Ionen erscheinen hohe Signale von Phosphaten, Sulfaten und Titanclustern. Zudem zeigt sich ein hohes OH⁻ Signal (m/z = 17). Neben diesen kommen noch Signale (im Spektrum nicht bezeichnet) von organischen Säuren (HCOO⁻, m/z = 45 u;



Abbildung 3.10: Die vier Partikelklassen des Testaerosols

 CH_3COO^- , m/z = 59 u; und $CH_3CH_2COO^-$, m/z = 73 u) hinzu.

In den Spektren der Klasse 4 sind Signale für Li⁺ (m/z =7 u), Na⁺ (m/z= 23 u) und ein hohes Kaliumsignal bei m/z = 39 u deutlich zu erkennen. Zudem erscheinen noch Signale bei m/z = 74 u und m/z = 104 u, wobei letzteres K₂CN⁺ zuzuschreiben ist. Im Spektrum der negativen Ionen zeigt sich nur ein Signal bei m/z = 79 u, welches PO_3^- repräsentiert. Diese Spektren ähneln den Spektren von Pollen, die in dem Kapitel 3.3.1.4 vorgestellt werden. Es ist daher zu vermuten, dass es sich bei dieser Partikelklasse um Pollen handelt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Testaerosol aus vier grundlegenden Partikelklassen zusammengesetzt ist. Drei der Klassen sind mineralischer Natur, d.h. sie sind von Metall-, Metalloxidsignalen dominiert. Eine dieser Klassen besitzt neben diesen mineralischen Komponenten auch noch Signale von organischen Säuren. Die vierte Partikelklasse beschreibt eine Klasse biologischer Partikel. Zwischen den mineralischen Partikelklassen treten nur geringe Unterschiede auf, die von dem Algorithmus dennoch richtig getrennt werden. Eine manuelle Auswertung hätte hier vermutlich ähnliche Partikelklassen fälschlich zu einer gemeinsamen Klasse zusammengelegt. Die Testmessung an einer unbekannten Probe zeigt, dass der Algorithmus auch unter realen Bedingungen zu vernünftigen Ergebnissen führt. Wie sich im Anschluss an die Testmessungen zeigte, bestand die Probe aus drei unterschiedlichen, feinpartikulären Mineral-Farbpigmenten, sowie Pollen der Sonnenblume.

3.2 Ergebnisse der LACE 98 Messkampagne

Dieses Kapitel stellt die Ergebnisse der LACE 98 Messkampagne vor.

Die Abschnitte 3.2.2 und 3.2.3 dieses Kapitels beschreiben zwei unterschiedliche Vorgehensweisen bei der Auswertung einer "großen" Partikelpopulation. Bei der Methode "Auswertung von Einzeldatensätzen" werden jeweils die Partikel eines zusammenhängenden Zeitabschnitts und einer Größenordnung ausgewertet. Die erhaltenen Klasseneinteilungen der jeweiligen Datensätze werden dann untereinander verglichen und ähnliche Klassen zusammengefasst.

Bei dem zweiten Ansatz "Auswertung des Gesamtdatensatzes" wird die gesamte Partikelpopulation ohne Rücksichtnahme auf Größe und Messdatum zusammengefasst und mittels der Fuzzy-Clusteranalyse klassifiziert. Mit dieser Methode erhält man nur einen Satz an repräsentativen Klassen, welchen der Algorithmus ohne manuelles Zusammenfassen der errechneten Partikelklassen liefert. Die so erhaltenen Partikelklassen werden mit denen der "Auswertung der Einzeldatensätze" verglichen.

Abschließend werden die Ergebnisse mit denen der anderen, an der Messkampagne beteiligten Gruppen verglichen.

3.2.1 Beschreibung des Messobjektes und des Messortes

Das hier untersuchte atmosphärische Aerosol wurde während der Feldmesskampagne LACE 98 im Juli und August 1998 in Brandenburg vermessen. Der Messort war das Messfeld Falkenberg. Dieses befindet sich in direkter Nähe zu dem Meteorologischen Observatorium Lindenberg (MOL) des Deutschen Wetterdienstes, welches durch seine besondere Lage ausgezeichnet ist. Es liegt inmitten des Naturschutzgebiets der Brandenburger Seenplatte etwa 50 km südöstlich von Berlin und etwa 50 km von der polnischen Grenze entfernt. In dieser Lage ist mit Aerosolen aus sehr unterschiedlichen Bereichen zu rechnen:

Eine mögliche Aerosolquelle ist die direkte Umgebung des Messfeldes. Das Aerosol sollte dann im Wesentlichen aus biogenen und mineralischen Partikeln bestehen.

Bei Windströmungen aus nord-westlicher Richtung sind Partikel aus Berlin zu erwarten. Dies würde dann vor allem aus Verbrennungsaerosole wie Flugaschen und "Abgaspartikel" bestehen.

In Anbetracht der vorherrschenden Luftströmungen sind Luftmassen zu erwarten, die sich längere Zeit über dem Atlantik bzw. der Ostsee befunden haben. Hierbei ist mit einer Beladung von Seesalzpartikeln, bzw. gealterten Seesalzpartikeln zu rechnen.

Während dieser vier Wochen andauernden Messkampagne wurden ca. 50.000 Partikel mit dem LAMPAS 2 Instrument detektiert. Aus dieser Zeitspanne wurden von den beteiligten Arbeitsgruppen sieben Tage, die sogenannte "golden period" ausgewählt [Ansmann et al., 2002], zu denen ein vollständiger Datensatz vorhanden ist. Hieraus resultiert ein Datensatz von annähernd 7000 Partikelspektren.

Für die Charakterisierung des Aerosols war die LAMPAS 2 Methode im Zusammenhang mit der Messkampagne insofern von besonderer Bedeutung, als sie als einzige Methode vor Ort in der Lage war, die Partikel on-line chemisch zu vermessen. Hiermit lassen sich auch flüchtige Partikelbestandteile bestimmen, die für die Korrelation von chemischen mit optischen oder hygroskopischen Daten notwendig sind. Durch die Komplexität des Messobjekts sind all diese Daten notwendig, um ein Bild von der Bedeutung der Partikel für atmosphärische Prozesse zu bekommen.

Neben der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung werden im Folgenden anhand optischer Messungen an synthetisierten Aerosolen und anhand meteorologischer Daten Korrelationen der Partikelzusammensetzung mit optischen Eigenschaften und Partikelquellen aufgezeigt.

3.2.2 Auswertung der Einzeldatensätze

3.2.2.1 Beschreibung der verschiedenen Partikeltypen

Wie oben beschrieben, wurde für die Auswertung der gesamten Partikelpopulation der LACE 98 Messkampagne der Datensatz in kleinere logisch zusammengehörende Populationen unterteilt. Der Auswertung liegen die Daten von sieben Messtagen zugrunde. Die Tage wurden sowohl unter meteorologischen Gesichtspunkten als auch unter Berücksichtigung der Aerosolparameter ausgesucht. Die ausgewählten Messungen fanden in drei zeitlich zusammenhängenden Blöcken statt. Es handelt sich um die Tage: 31.07.1998, 01.08.1998, 05.08.1998, 06.08.1998 und 09.08.1998-11.08.1998.

Für die Auswertung wurden die Massenspektren der Partikel eines Messtages und je einer Größenklasse (mittlere aerodynamische Durchmesser von: $0,2 \ \mu m, 0,5 \ \mu m, 0,8 \ \mu m, 1,0 \ \mu m$ und $1,5 \ \mu m$) zusammengefasst. Die so gewonnenen Partikelpopulationen bestehen je nach Partikelkonzentrationen des jeweiligen Messtages aus 100 - 500 Partikeln. Durch diese Einteilung entstehen 35 verschiedenen Klassifizierungen, die das Gesamtaerosol an allen sieben Tagen und in den fünf Größenbereichen beschreiben.



Abbildung 3.11: Partikel
klassen der 1,0 $\mu \mathrm{m}$ Partikel vom 10.08.98

Bei den so gemachten Klassifizierungen zeigte sich, dass sich die Partikel eines Tages und einer Größenklasse durch typischerweise 4-6 Klassen beschreiben lassen. Abbildung 3.11 zeigt die Musterspektren der Partikeltypen, wie sie am 10.08.1998 in der Größenordnung um 1 μ m gemessen wurden.

Die Klassen sind in der Reihenfolge dargestellt, in welcher der Fuzzy-Algorithmus sie ausgibt. Die Klasse 1 repräsentiert die Klasse der sekundären Aerosolpartikel. Sie wird von Salzkomponenten und zusätzlichen Ammoniumionen dominiert. Die Klassen 2 und 4 beschreiben Partikel aus gealtertem Seesalz. Die Spektren zeigen Signale für Natrium, Chlor, Nitrate und Natrium-Nitrat-Cluster. Klasse 3 ist die Klasse der Kalium dominierten Salzpartikel während die Klasse 5 die Kohlenstoffpartikeln repräsentiert. Wie an diesem Beispiel gut zu erkennen ist, ist die Reihenfolge der durch den Fuzzy-Algorithmus berechneten Klassen willkürlich und hat weder mit der chemischen Ähnlichkeit der Partikel noch mit der Ähnlichkeit der Musterspektren zu tun.

Die Auswertung der am 10.08.1998 gemessenen Partikel mittels des Fuzzy Algorithmus ergibt für die einzelnen Größenklassen folgende optimale Klassenanzahlen (Tabelle 3.7):

aerodyn. Durchmesser /µm	0,2	$0,\!5$	0,8	1,0	$1,\!5$
optimale Klassenanzahl	5	6	5	5	5

Tabelle 3.7: Anzahl der gefundenen Partikelklassen vom 10.08.1998

Aufgrund dieser Art des Vorgehens bei der Auswertung erhält man somit für die Messungen am 10.08.1998 insgesamt 26 Partikelklassen, die die Partikelpopulation des gesamten Tages über alle Größenklassen beschreiben. Eine derartige Auswertung für jeden ausgewerteten Tag führt zu 185 verschiedenen Klassen. Die Musterspektren der einzelnen Klassen sind im Anhang in den Abbildungen 4.3 bis 4.37 dargestellt. Bei genauerer Betrachtung der einzelnen Auswertungen zeigt sich, dass einige Klassen immer wieder erscheinen. Dies lässt vermuten, dass das gesamte Aerosol aus einer wesentlich geringeren Zahl verschiedener Partikelarten besteht. Durch Zusammenfassen der einzelnen Klassen nach gleichen Mustern, bzw. gleicher chemischer Zusammensetzung lässt sich die Anzahl der Klassen, die nötig sind, um das Aerosol der sieben Messtage in allen Größenbereichen zu beschreiben, auf 10 reduzieren.

Diese 10 Klassen sind in den Abbildung 3.12 und 3.13 dargestellt. Sie lassen sich grob in drei chemisch zusammengehörende Gruppen einteilen. Eine Gruppe besteht aus Partikeln, die mehr mineralischer Natur sind (Natrium-Kalzium- Kohlenstoffmischpartikel 3.12a, mineralische Partikel 3.12b). Diese werden zusammengefasst, da sie sich vor allem durch einen hohen Anteil an Metallen bzw. Metalloxiden auszeichnen. Die zweite Gruppe bilden die stark salzdominierten Partikel, die im Wesentlichen aus Nitraten, Sulfaten u.ä. bestehen (Klassen 3.12c, 3.12d, 3.12e, 3.13a). Teilweise sind diese Partikeltypen auch intern mit Kohlenstoff gemischt, wobei dieser hier jedoch eine untergeordnete Rolle spielt. In der dritten Gruppe sind die kohlenstoffdominierten Partikelklassen zusammengefasst (Klassen 3.13b, 3.13c, 3.13d, 3.13e). Auch hier gibt es Mischpartikel aus Kohlenstoff- und Salzkomponenten, wobei der Kohlenstoffanteil deutlich höher ist als bei der Gruppe der salzdominierten Partikel. Die Unterscheidung ergibt sich durch das Verhältnis der Signalintensitäten von Kohlenstoff- zu Salzsignalen.

Im folgenden werden die Partikelklassen der Gruppen im einzelnen vor-

gestellt. Der Name der jeweiligen Partikelklasse beschreibt ihre, durch die chemische Zusammensetzung assoziierte Bedeutung. Die Namen lassen, mit Ausnahme der "gealterten Seesalzpartikel", zunächst nicht auf die Herkunft der Partikel schließen. Die wichtigsten, während der LACE 98 Messkampagne nachgewiesenen Ionen sind mit den zugehörigen Massen in der Tabelle 4.3 im Anhang zusammengefasst.

Das erste Spektrum (Abbildung 3.12a) repräsentiert die Natriumbzw. Kalzium- Kohlenstoffmischpartikel (mineral & carbonaceous) [Vogt et al., 2003]. Diese Massenspektren stimmen gut mit den Spektren von Abgaspartikeln überein. Die Spektren dieses Partikeltyps zeichnen sich durch hohe Natrium- und Kalziumsignale (möglicherweise aus den Katalysatoren [Hertzberg, 2001]) aus. Weiterhin enthalten sie Signale von Nitrat, Phosphat, Sulfat und Kohlenstoff. Aufgrund der hohen Anteile an Kalzium und Phosphaten / Sulfaten wird diese Partikelklasse hier zu den mineralischen Partikeln gezählt.

Die Abbildung 3.12b zeigt das Musterspektrum für die Klasse der mineralischen Partikel. Diese zeichnen sich durch hohe Anteile an Metallen und Metalloxiden aus. Dies sind im Besonderen Natrium, Aluminium, Aluminiumoxid, Kalium und Eisen. Im negativen Ionenspektrum sind zusätzlich noch Signale von Chlor- und Phosphationen zu sehen. Weiterhin enthalten die Partikel noch sekundäre Komponenten wie z.B. Ammonium, Nitrat und Sulfat. Dieser Partikeltyp zeichnet sich durch den Nachweis von OH⁻-Ionen aus. Dies tritt auch bei weiter unten beschriebenen hydrophilen Partikeltypen auf. Die Detektion der OH⁻-Ionen könnte auf anhaftendes Wasser oder auf kohlenstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen hindeuten [Vogt et al., 2003] [Murphy and Thomson, 1997]. In vielen Partikeln diesen Typs konnte neben den oben genannten Metallen auch noch Blei nachgewiesen werden. Die aus gealtertem Seesalz bestehenden Partikel werden durch das Spektrum in Abbildung 3.12c repräsentiert. Die Spektren dieses Partikeltyps werden sowohl von Natriumverbindungen, als auch von Natrium- bzw. Kaliumclustern dominiert [De Bock et al., 1994]. Hinzu kommen noch Anteile von Magnesium. Typischerweise haben diese Partikel hohe Anteile an Nitraten und nur niedrige Anteile an Chlor. Dies ist auf atmosphärische Prozesse zurückzuführen, bei denen das Chlor in den Partikeln durch Nitrate ersetzt wird [Harrison and Kitto, 1990] [Mamane und Gottlieb, 1992] [Weis and Ewing, 1999].

Neben dieser reinen Form des gealterten Seesalzes konnte während der Messkampagne LACE 98 noch eine modifizierte Form nachgewiesen werden. Hierbei handelt es sich um gealtertes Seesalz mit organischen Komponenten (Abbildung 3.12d). Die Spektren dieser Partikelart unterscheiden sich von denen der reinen gealterten Seesalzpartikeln durch zusätzliche Signale von organischen Säuren (CH₃COO⁻ und C₂H₅COO⁻).

Die Klasse 3.12e und die Klassen, die in Abbildung 3.13 zusammengefasst sind, besitzen einen signifikanten Anteil an Kohlenstoff. Es wird hier über die Namensgebung noch der Anteil am Kohlenstoff in diesen Mischpartikeln beschrieben, wobei in den Abbildungen 3.12 und 3.13 gilt, dass der Kohlenstoffanteil zu den weiter hinten dargestellten Klassen hin zunimmt.

Die Abbildung 3.12e zeigt das repräsentative Spektrum der "Kaliumsalzpartikel mit Kohlenstoff". Diese Partikelklasse ist durch ein hohes Kaliumsignal und kleinere Signale von Natrium, Nitrat, Phosphat, Kohlenstoff und Blei charakterisiert.

Die Klasse der "Natriumsalzpartikel mit Kohlenstoff", deren Spektrum in Abbildung 3.13a zu sehen ist, ist nahezu identisch mit der vorangegangenen Klasse. Sie wird jedoch nicht von einem sehr hohen Kaliumsignal, sondern


Abbildung 3.12: Spektren 1-5 der 10 repräsentativen Klassen



Abbildung 3.13: Spektren 6-10 der 10 repräsentativen Klassen

von einem Natriumsignal dominiert.

Die Klasse der "Kohlenstoffpartikel mit Salz" (Abbildung 3.13b) wird von Kohlenstoffsignalen im Spektrum dominiert. Neben Kohlenstoff besteht diese Art von Partikeln noch aus Natrium, Kalium, Aluminium, Aluminiumoxid, Nitraten und Sulfaten. Im Gegensatz zu den beiden vorangegangenen Klassen, die ebenfalls Kohlenstoff und salzartige Komponenten beinhalten, ist hier jedoch, wegen der Dominanz der Kohlenstoffsignale, davon auszugehen, dass die Partikel anteilmäßig mehr Kohlenstoff enthalten als die Salzpartikel mit Kohlenstoff.

Das Spektrum in Abbildung 3.13c zeigt die Klasse der biogenen Kohlenstoffpartikel. Diese Partikel bestehen aus Kohlenstoffverbindungen. Sie beinhalten zusätzlich Nitrate und Sulfate wie auch Phosphat und viel Kalium. Das Auftreten von Phosphat und großen Anteilen an Kalium ist ein Marker für Kohlenstoff biogenen Ursprungs [Andreae, 1983] [Artaxo et al., 1994].

In Abbildung 3.13d sind die Spektren von "Kohlenstoffpartikel mit sekundären Anteilen" zu sehen. Diese sind ebenfalls vom Kohlenstoff dominiert. Hinzu kommen hier noch Signale von Ammonium, Nitrat und Sulfat. Sie repräsentieren den Anteil der Partikel die sich durch sekundäre Prozesse in der Atmosphäre gebildet haben. Durch diese sekundären Anteile sind die Partikel in der Lage Wasser an sich zu binden. Dies wird auch durch die starken Signale von OH⁻ deutlich, die Hinweise auf Wasseranteile am Partikel sein können.

Die letzte Klasse ist die Klasse der "reinen Kohlenstoffpartikel". Ihr repräsentatives Spektrum ist in Abbildung 3.13e zu sehen. Es besteht aus Kohlenstoffclustern C_n . Diese Partikel haben i.Allg. im Gegensatz zur vorhergehenden Klasse keinen Wasseranteil, was auf die Hydrophobizität von Kohlenstoff zurückzuführen ist.

3.2.2.2 Herkunft der Partikel

Die Partikel der oben aufgelisteten 10 Klassen entstammen sowohl anthropogenen als auch natürlichen Quellen.

Bei den Natrium- bzw. Kalzium- Kohlenstoffmischpartikel (mineral & carbonaceous) könnte es sich um Abgaspartikel von Automobilen handeln. Diese Klasse zeigt bei den massenspektrometrischen Untersuchungen die gleichen Signale, wie die, die direkt am Auspuff von Autos mit Bezinmotor bzw. in der Nähe von Autobahnen gemessen wurden [Vogt et al., 2003].

Die mineralischen Partikel entstehen in großem Maße durch Bodenerosion und sind vornehmlich bei Aerosolen zu finden, deren partikeltragenden Luftmassen ländliche Gebiete überquerten.

Als Quelle der gealterten Seesalzpartikel ist das Meer anzusehen (hier Atlantik, Nord- und Ostsee). Sie entstehen durch aufgestäubtes Meerwasser, welches in den luftgetragenen Zustand übergeht und dann abtrocknet. Die relativ großen Anteile an Nitraten und Sulfaten sind auf die "Alterungsprozesse" der Partikel in der Atmosphäre zurückzuführen. Hierbei wird das in dem Meerwasser vorhandene Chlorid durch Nitrate bzw. Sulfate ersetzt [Harrison and Kitto, 1990]. Bei den Partikeln die aus gealtertem Seesalz mit organischen Bestandteilen bestehen, ist davon auszugehen, dass "reine" Seesalzpartikel bei ihren Wanderungen durch die Atmosphäre organischer Substanzen entweder durch Kondensation oder Anlagerung organischer Partikel aufgenommen haben. Als potentielle organische Substanzen kommen hier z.B. Terpene, die von Wäldern ausgeschieden werden, in Frage. Die Partikelklassen "Kohlenstoffpartikel mit Salz" und "Salzpartikel mit Kohlenstoff" bestehen wahrscheinlich aus Partikeln, die bei z.B. industriellen Verbrennungsprozessen entstehen. Dies erklärt sowohl die Anwesenheit von Kohlenstoff, als auch von Salzen. Teilweise handelt es sich hier auch um Flugaschen, was bei der Klasse der "Kohlenstoffpartikel mit Salz" auch durch die Aluminiumsignale bestätigt wird. Ein weiterer Hinweis darauf, dass diese Partikel aus industriellen Prozessen stammen, geben die Wanderungswege der Partikel, die in Kapitel 3.4.1 und 3.4.2 beschrieben sind.

Bei den biogenen Kohlenstoffpartikeln handelt es sich um Partikel aus der Verbrennung von Biomasse oder aber um Pollen, Bakterien, usw.. Dies bestätigen vor allem die Marker für biogene Partikel, Kalium, Kohlenstoff und Phosphate.

Die beiden Klassen "reiner Kohlenstoff" und "Kohlenstoff mit sekundären Komponenten" sind auf Partikel zurückzuführen, die durch anthropogen bestimmte Verbrennungen bestehen. So entstehen bei Fahrzeugen mit Dieselmotor große Mengen an Kohlenstoffpartikeln. Diese Kohlenstoffpartikel können bei längerem Aufenthalt in der Athmosphäre altern und dabei z.B. Nitrate, Sulfate oder Ammoniak aufnehmen. Die Messung von reinem Kohlenstoff lässt somit die Vermutung zu, dass eine lokale Partikelquelle vorliegt.

3.2.2.3 Verteilung der Partikeltypen im Gesamtaerosol

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde, zeigen die Messungen, dass das Aerosol an den verschiedenen Messtagen aus immer wieder den gleichen Typen von Partikeln besteht. Das bedeutet aber nicht, dass es sich immer wieder um das gleiche Aerosol handelt, was auch aus den Messungen der anderen Partikeleigenschaften, wie Anzahlverteilung, optische Parameter, Hygroskopizität, usw. deutlich wird.

Der Unterschied zwischen den Aerosolen der einzelnen Messtage ist also nicht durch verschiedene Partikeltypen bestimmt, sondern vielmehr durch unterschiedliche Anteile der 10 Partikelklassen am Gesamtaerosol. Abbildung 3.14 zeigt die Partikelverteilung vom 06.08.1998, wie sie bei LACE 98 gemessen wurde.



Abbildung 3.14: Größenteilung der Partikelklassen vom 06.08.1998

Auch wenn die Partikelverteilungen von Tag zu Tag variieren, sind an dem Beispiel die typischen Merkmale der Verteilung abzulesen. So sind die Partikel mit großen aerodynamischen Durchmessern ($d_{aer} \geq 0, 8 \ \mu m$) durch gealterte Seesalzpartikel dominiert. Im Gegensatz hierzu überwiegen die kohlenstoffhaltigen und salzdominierten Partikel bei kleineren Partikeldurchmessern. Die Abgaspartikel sind i.Allg. nur bei den Partikeln mit aerodynamischen Durchmessern $d_{aer} \leq 0, 8 \ \mu m$ zu finden. Mineralische Partikel gibt es

dagegen in allen Größenbereichen.

Bei einem Vergleich der Messtage besitzen die einzelnen Aerosole eine ähnliche Zusammensetzung und auch eine ähnliche generelle Partikelverteilung. Diese weicht aber im speziellen von der hier vorgestellten allgemeinen Verteilung deutlich ab. So variiert zum Beispiel der Anteil an gealterten Seesalz Partikeln im Größenbereich über 0,8 μm zwischen 33 % am 1. August und 75 % am 31. Juli (Abbildungen 4.39 und 4.38).

Die nach Größen aufgeschlüsselten Anzahlverteilungen für die betrachteten Messtage der LACE 98 Messkampagne sind in den Abbildungen 4.38 bis 4.44 im Anhang zu finden.

Weitere Einzelheiten bzgl. der Verteilung der einzelnen Partikelklassen auf die unterschiedlichen Größenklassen und deren Abhängigkeiten von den meteorologischen Bedingungen werden im Kapitel 3.4 besprochen.

3.2.3 Auswertung des Gesamtdatensatzes

Um die Zuverlässigkeit des Algorithmus und eine weitere Auswertemethode, die weniger Benutzereingriffe erfordert, zu testen, wurden alle Spektren zusammen (ca. 7000), unabhängig vom aerodynamischen Durchmesser und Messdatum, vom Fuzzyalgorithmus klassifiziert und anschließend tage- und größenweise bewertet. Im Idealfall sollte das Ergebnis dieser Berechnungen dann die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Klassen liefern.

Als dritte Methode wurden die 185 Klassen, die die Auswertung der Einzeldatensätze liefert, erneut mit Hilfe des Fuzzy-Algorithmus klassifiziert. Hierbei entfällt somit die manuelle Zusammenfassung der Klassen. Diese Auswertung müsste dann auch wieder zu den oben gefundenen 10 repräsentativen Klassen führen.

Für beide beschriebenen Ansätze wurden die Daten nach der in Abschnitt 3.1.1.1 beschriebenen Methode ausgewertet und die Ergebnisse sowohl untereinander, als auch mit den 10 repäsentativen Klassen der Einzeldatenauswertung verglichen.

Da bei dieser Auswertung möglicherweise mehr als 10 Klassen die optimale Klassenanzahl bilden, wurden bei beiden Ansätzen zwei bis zwanzig Klassen berechnet. Der Vergleich der beiden Auswertungen zeigt, dass sowohl die 5 Klassen- als auch die 8 Klassen- Klassifizierung beider Ansätze übereinstimmen, also ähnliche Klassenzentren liefern. Die Klassifizierung mit höherer Klassenanzahl (d.h. 10, 12, 14 Klassen) zeigt hier ein etwas anderes Verhalten. In diesen Fällen stimmen 9 bis 10 der berechneten Klassen beider Berechnungen überein. Die restlichen Klassen lassen sich nicht gegenseitig zuordnen und stellen weitere Aufspaltungen der übereinstimmenden Klassen dar. Daraus lässt sich schließen, dass der Algorithmus, wie in 3.1.1.1 beschrieben nicht mehr "neue" Klassen findet, sondern durch die zu große Klassenanzahl gezwungen ist, Klassen weiter aufzuteilen. Weil diese Aufteilung aber in beiden Fällen nicht übereinstimmt, kann davon ausgegangen werden, dass diese Aufspaltung nicht sinnvoll ist, d.h. nicht zu mehr Informationen führt. Das wird auch durch eine manuelle Sichtung der Klassifizierung bestätigt.

Die Klassifizierung des Gesamtdatensatzes führt somit zu zwei Ergebnissen, die mit den Ergebnissen der Einzeldatenauswertung übereinstimmen:

Zum Ersten zeigt sich, dass die Auswertung 8 repräsentative Klassen liefert, also weniger Klassen als die Auswertung der Einzeldatensätze ergibt. Ein Vergleich mit der Einzeldatensatzauswertung ergibt, dass für diese 8 Klassen eine Entsprechung in den 10 repräsentativen Klassen der Einzeldatenauswertung existiert. Die zwei fehlenden Klassen gehen bei den kohlenstoffdominierten Partikelklassen verloren, da sie in eine Klasse zusammengefasst bzw. nicht als eigene Klasse gefunden werden. Dies trifft im Besonderen auf die Klasse des biogenen Kohlenstoffs zu, der in der Gesamtauswertung nicht auftritt. Das lässt sich dadurch erklären, dass biogene Kohlenstoffpartikel nur an einem der ausgewerteten Tage auftraten und dann auch noch mit kleinem Anteil an dem Aerosol. Die Klasse der biogenen Kohlenstoffpartikel ist somit nicht repräsentativ für das gesamte Aerosol, sondern nur für diesen einen Tag. In die Gruppe der repräsentativen Klassen wurde sie daher nur aus Gründen der Vollständigkeit aufgenommen.

Zum Zweiten ist der Algorithmus in der Lage die Klassen "richtig" zusammenzufassen. Dies äußert sich hier in der 5 Klassen Klassifizierung. Diese liefert als Ergebnis die übergeordneten Partikelklassen. Wie in Kapitel 3.2.4 näher erläutert wird, lassen sich die Partikel in 5 grundlegende Klassen zusammenfassen, die mit anderen Messverfahren vergleichbar sind. Dies sind die Klassen mineralische Partikel, gealterte Seesalzpartikel, Salzpartikel mit Kohlenstoff, Kohlenstoffpartikel mit Salzanteilen und kohlenstoffdominierte Partikel. Die Klassifizierung nach 5 Klassen bestätigt somit die Zusammenfassung der Partikel, die im Rahmen des Vergleichs zwischen den verschiedenen chemischen Methoden empirisch vorgenommen wurde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Klassifizierung des Gesamtdatensatzes und anschließende tage- und größenweise Bewertung, sowohl aus den Rohdaten, als auch aus den Klassen der Einzeldatensatzklassifizierungen und die Klassifizierung der Einzeldatensätze, zu kohärenten Ergebnissen führen. Der Vorteil der Klassifizierung des gesamten Datensatzes mit anschließender Bewertung nach den einzelnen Tagen und Größenklassen ist ganz klar in der weniger benutzerintensiven Bearbeitung der Daten zu sehen. Der Benutzer muss bei dieser Auswertemethode nur noch die richtige Anzahl an Klassen festlegen. Hierbei geht die zeit- und größenaufgelöste Aerosolzusammensetzung aufgrund der Bewertung nach den einzelnen, kleineren Datensätze, nicht verloren. Nachteilig wirkt sich jedoch aus, dass der Algorithmus auf selten vorkommende Partikel keine Rücksicht nimmt, und diese Partikel somit nicht mit einer eigenen Klasse berücksichtigt. In dem oben angeführten Fall werden die biogenen Kohlenstoffpartikel dann zu den übrigen Kohlenstoffklassen hinzugefügt. Dies wirkt sich nicht so sehr in der Interpretation des gesamten Aerosols, sondern in der späteren Beurteilung der Aerosolzusammensetzung der entsprechenden einzelnen Datensätze aus.

3.2.4 Vergleich mit Ergebnissen aus weiteren chemischen Untersuchungen

Wie bereits im Abschnitt 3.2.1 erwähnt, wurden bei der Messkampagne LACE 98 die einzelnen Aerosolparameter von mehreren Arbeitsgruppen mit unterschiedlichen Methoden bestimmt. Hierbei kamen sowohl Einzelpartikelanalysen, wie auch Methoden zur Bestimmung des Gesamtaerosols (bulk) zum Einsatz. Im Einzelnen handelte es sich um folgende Methoden:

- Kapillarelektrophorese und Thermodesorption (CE/TD; bulk) (Institut f
 ür Troposph
 ärenforschung, Leipzig [Neus
 üß et al., 2002])
- Rasterelektronenmikroskopie mit EDX (REM; Einzelpartikel) (Tu-Darmstadt [Ebert et al., 2002])

- Lasermikrosonde (LAMMA; Einzelpartikel) (Universität Hohenheim [Gieray et al., 1997])
- On-line Lasermassenspektrometrie (LAMPAS; Einzelpartikel)

Die einzelnen Verfahren beruhen i.Allg. auf unterschiedlichen Prinzipien und lassen somit auch für die Methode spezifische Rückschlüsse zu. Leicht ersichtlich ist dies an der Kapillarelektrophorese, bei der es sich um eine Methode handelt, aus der sich die Massenzusammensetzung des Aerosls bestimmen lässt. Die übrigen drei Analysemethoden sind Einzelpartikelanalysen, die Partikelanzahlkonzentrationen als Ergebnis liefern. Durch die Rasterelektronenmikroskopie in Zusammenhang mit EDX wird eine Brücke geschlagen zwischen den reinen Einzelpartikelanalysen (LAMMA, bzw. LAMPAS) und den Aussagen der Kappilarelektrophorese. Die REM ist in der Lage sowohl die Elementzusammensetzung einzelner Partikel zu bestimmen und somit Anzahlverteilungen zu erhalten, als auch Massenanteile am Gesamtaerosol zu bestimmen.

Neben diesen offensichtlichen Unterschieden in der Bestimmung der chemische Zusammensetzung des Aerosol treten auch Unterschiede in der Aussagekraft der Einzelpartikelanalysen auf. So können mittels Elektronenmikroskopie/EDX zwar Parameter wie Morphologie und Elementverteilung bestimmt werden, das Verfahren lässt aber keine Aussagen über die chemischen Verbindungen in den einzelnen Aerosolpartikeln zu. Weiterhin treten auch noch gravierende Unterschiede in der Aussage der beiden massenspektrometrischen Messverfahren LAMMA und LAMPAS auf. So ist es mit dem LAMMA 500-Instrument (Leybold, Köln) nicht möglich, von ein und demselben Partikel sowohl positive, als auch negative Ionen zu bestimmen. Das Instrument kann hier nur Aussagen gesondert entweder für Kationen oder für Anionen treffen. Im Unterschied hierzu beherrscht das LAMPAS Instrument die simultane Bestimmung sowohl der positiven als auch der negativen Ionen eines Einzelpartikels. Das LAMPAS Instrument unterscheidet sich auch insofern von allen anderen Methoden, als hier die Partikel nicht gesammelt und später vermessen werden, sondern die Analyse des Aerosols "in situ" passiert. Dies hat im Gegensatz zu den anderen Methoden den Vorteil, dass z.B. keine Artefaktbildung durch Reaktionen der Partikel miteinander (auf dem Probenträger) mehr auftreten können. Durch die schnelle Überführung der Aerosolpartikel in das Hochvakuum und deren sofortige Analyse lassen sich, im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie und LAMMA, auch leicht flüchtige Verbindungen nachweisen. Dies wird unter anderem auch dadurch ermöglicht, dass eine adiabatische Expansion des Gasanteils des Aerosols beim Durchgang durch die Düse stattfindet (siehe 2.2.1), welche zu einer Abkühlung des Gases und somit auch der Partikel führt, so dass die flüchtigen Bestandteile mitunter am Partikel gefrieren können [Dahneke, 1978].

Aufgrund dieser unterschiedlichen Aussagen der einzelnen Messmethoden lassen sich die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen nicht unmittelbar miteinander vergleichen. Um einen Vergleich zu ermöglichen wurden "neue" Aerosolklassen definiert. Diese Klassen ergaben sich, indem die einzelnen Aerosolklassen der jeweiligen Methoden zu einigen wenigen Aerosolklassen zusammengefasst wurden. Aus dieser Zusammenfassung, die durch eine rein empirische Zuordnung der Aerosolklassen mit ähnlichem chemischen Charakter zustande kommt, resultieren fünf übergeordneten Klassen. Die Bezeichnungen dieser fünf Aerosolklassen und deren Zuordnung zu den Klassen der LAMPAS 2 Klassifizierung der Einzeldaten (siehe Abschnitt 3.2.2), sind in Tabelle 3.8 dargestellt.

	gemeinsame Bezeichnung	Bezeichnung LAMPAS
	aller chem. Analysen	
1.	mineralische Partikel	mineralischer Staub / Abgas
2.	(gealtertes) Seesalz	gealtertes Seesalz
3.	organischer Kohlenstoff	biogener Kohlenstoff
4.	Kohlenstoff mit Sulfat	C + sekundär / C + Salz / Salz + C
5.	reiner Kohlenstoff	Kohlenstoff

Tabelle 3.8: Zuordnung der Klassen der LAMPAS-Klassifizierung zu den empirisch gewonnenen übergeordneten Partikelklassen

Wie schon in Abschnitt 3.2.3 erwähnt, stimmt diese empirische Einteilung des Aerosols in fünf Klassen mit der aus der Klassifizierung des Gesamtdatensatzes überein. Da diese empirische Einteilung vor der Klassifizierung des Gesamtdatensatzes und unabhängig von dem Fuzzy-Algorithmus durchgeführt wurde, stellt die Klassifizierung durch den Fuzzyalgorithmus eine weitere Bestätigung dieser übergeordneten Einteilung des Gesamtaerosols dar.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse zur Aerosolzusammensetzung nach den verschiedenen Methoden ist diese abhängig von den untersuchten Größenbereichen der Partikel. Dabei tritt die Schwierigkeit auf, dass bei den einzelnen Verfahren unterschiedliche Größenbegriffe verwendet werden. Bei CE, LAMPAS und LAMMA werden die Größen der Aerosolpartikel über deren Strömungseigenschaften bestimmt, d.h. diese Methoden benutzen den aerodynamischen Durchmesser als Größenkriterium. Durch die unterschiedlichen "Cut-Offs" der benutzten Impaktoren, bzw. Einlassysteme und voneinander differierende Größenstandards kommen hier leichte Unterschiede zustande. Die chemische Analyse durch das REM hingegen benutzt die geometrischen Durchmesser der Partikel, wie sie auf dem Probenträger zu sehen sind. Diese können sich, je nach Form der Partikel, gravierend von deren aerodynamischen Durchmessern unterscheiden.

Um dieses Problem zu umgehen und da gravierende Unterschiede (wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben) nur zwischen der Zusammensetzung der feinen und der groben Partikelfraktion bestehen, wurden anschließend die Daten dieser zwei Größenbereiche, analog zu früheren Einteilungen [Heintzenberg, 1989], miteinander verglichen. Die Einteilung der Partikel in die beiden Größenbereiche ist aus oben genannten Gründen für die einzelnen Methoden etwas unterschiedlich und wird durch die Zusammensetzung des Aerosols bestimmt. Dies führt dazu, dass die Grenze je nach Instrument zwischen 0,6 μ m und 1,2 μ m liegt. Bei dem LAMPAS-Instrument wurde die Grenze bei $0.8 \ \mu m$ gesetzt, da sich die Zusammensetzung des Aerosols mit größeren Durchmessern gravierend von denjenigen mit kleineren Durchmessern unterscheidet.

Aus den oben genannten Gründen und aus den Erfahrungen früherer Aerosolexperimente war bei einem Vergleich der chemischen Eigenschaften des Aerosols nicht von einer guten Übereinstimmung der Ergebnisse auszugehen. Der Vergleich der vier oben beschriebenen Methoden zeigt jedoch, dass die Ergebnisse bei reduzierter Klassenzahl und Einteilung in zwei Größenbereiche gut übereinstimmen. Bei der Komplexität des Messobjekts sind hier Abweichungen von weniger als 10 % Partikelanteil am Aerosol als gut anzusehen.

Abbildung 3.15 demonstriert die Ergebnisse des Vergleichs, der für Partikel der kleineren Größenklasse (je nach Methode $d_{aer} < 0.6-1.2 \ \mu m$) vom 10.08.1998 durchgeführt wurde. Die Graphik zeigt den Vergleich der Metho-



Abbildung 3.15: Vergleich der mit verschiedenen Methoden gemessenen Massenanteile bzw. Anzahlanteile der Größenklasse bis $d_{aer} < 0.6 - 1.2 \ \mu m$ (je nach Methode).

den für die feinen Partikel, wobei die ersten beiden Säulen die relativen Massenanteile der einzelnen Aerosolkomponenten und die hinteren drei Säulen den Anteil der einzelnen Partikelklassen an der Gesamtpopulation beschreiben. Die Rasterelektronenmikroskopie/EDX erweist sich hier (wie oben beschrieben) als Bindeglied zwischen der CE und den anderen Methoden, da sowohl Massen- als auch Anzahlkonzentrationen bestimmt werden können. Man erkennt, dass der Anteil an Kohlenstoff mit Sulfatanteil von allen drei Einzelpartikelmethoden mit etwa 65 - 70 % angegeben wird. Ebenso stimmt der Anteil an kohlenstoffhaltigen Partikeln und mineralischen Partikeln gut überein.

Unterschiede ergeben sich bei der Bestimmung der Anteile an reinem Kohlenstoff bzw. organischem Kohlenstoff. Das LAMPAS- Instrument misst hier mit einem Anteil unter 1 % die wenigsten Partikel aus reinem Kohlenstoff, wohingegen die anderen Methoden 5 % bis 10 % ermitteln. Die Anteile an organischem Kohlenstoff, die mit der elektronenmikroskopischen Methode und dem LAMPAS 2 gemessen wurden stimmen mit jeweils 5 % gut überein. Die Diskrepanzen bei den Anteilen an reinem Kohlenstoff rühren möglicherweise vom Verdampfen flüchtiger Substanzen bei den off-line-Methoden her [Hidy, 1984] [Gieray, 1991]. Dadurch würden Kohlenstoffverbindungen, die von dem LAMPAS 2-Instrument als C+Sulfat oder als organischer Kohlenstoff bestimmt werden, von den anderen Methoden als reiner Kohlenstoff interpretiert.

Der Vergleich der beiden Methoden, die die relativen Massenanteile der einzelnen Komponenten am Gesamtaerosol bestimmen, fällt nicht so positiv aus. Hierbei stimmen die beiden Methoden in so fern überein, dass sie beide die Klasse der mineralischen Komponenten mit 43 % (REM) und 60 % als Hauptkomponente bestimmen. Die Anteile der kohlenstoffhaltigen Komponenten differieren jedoch stark voneinander. Dies liegt möglicherweise daran, dass die nicht löslichen und nicht desorbierbaren Anteile bei der Bestimmung mittels Kapillarelektrophorese (CE) und Thermodesorption (TD) nur abgeschätzt und dem reinen Kohlenstoff zugeschrieben werden. Dies würde die Messung des deutlich höheren Anteils an reinem Kohlenstoff bei dieser Methode erklären.

3.3 Untersuchungen an synthetisierten atmosphärischen Aerosolpartikeln

In den bisherigen Betrachtungen bzgl. des atmosphärischen Aerosols wurde besonders auf die statistische Aufbereitung der Daten und der chemischen Interpretation der Partikelklassen Wert gelegt. Diese Art der Auslegung der Daten, deren Einordnung in Partikelklassen und die Namensgebung resultieren aus der chemischen Auswertung der Spektren und dem Vergleich mit Spektren aus vorangegangenen Messungen. Das bisherige Vorgehen lässt keinen Raum für weitere Untersuchungen und Interpretationen des Aerosols als die, die aus den Spektren in Kombination mit weiteren parallelen Messungen, wie z.B. Meteorologie und Messungen optischer Parameter, aus der eigentlichen Messkampagne zugänglich sind. Diese zusätzlichen Messungen sind mitunter sehr aufwändig und lassen, wie z.B. bei den meisten Messungen der optischen Eigenschaften (z.B. Telephotometer, Sonnenphotometer, usw.), keine Aussagen über die Wirkung einzelner Partikeltypen zu, da sie das Gesamtaerosol vermessen.

Um das gemessene atmosphärische Aerosol genauer zu charakterisieren und um weitere seiner Eigenschaften zu bestimmen, wurden die Aerosolkomponenten anhand der charakteristischen Massenspektren der Partikelklassen im Labor synthetisiert. Dieses Vorgehen hat mehrere Vorteile:

- a) Eine genauere chemische Analyse der Partikel wobei auch Angaben über ungefähre prozentuale Anteile chemischer Verbindungen möglich sind.
- b) Weitere Vermessung des Aerosols mit Hilfe anderer nachfolgender Messmethoden, die nicht am eigentlichen Messort vorhanden sein müssen.
- c) Bestimmung der Aerosolparameter einer Partikelklasse mittels Bulk--

Messmethoden.

d) Durch die Verbindung der Aerosoleigenschaften mit einer chemischen Partikelklasse lassen sich bei späteren Messkampagnen diese Parameter aufgrund der Massenspektren bestimmen, sofern hier die gleiche Art von Partikeln auftritt.

In den folgenden Abschnitten 3.3.1 und 3.3.3 wird die Synthese der Partikel beschrieben. Die Möglichkeiten, die sich aus synthetisierten Partikeln ergeben, werden anhand von Beispielen weiter vertieft.

3.3.1 Untersuchung der chemischen Eigenschaften

Für die weiteren chemischen und optischen Untersuchungen wurden für die vorliegende Arbeit nicht alle Aerosoltypen synthetisiert, die während LACE 98 gemessen wurden. So wurden Partikeltypen, bei denen die Eigenschaften ohne weitere Untersuchungen bekannt und in der Literatur zu finden sind, nicht weiter betrachtet. Im Speziellen gehören hierzu die Partikel, die aus reinem Kohlenstoff bestehen.

Ein besonderes Augenmerk wurde deshalb auf diejenigen Partikel gelegt, bei denen weder die Herkunft geklärt ist, noch etwas über ihre Entstehung und Eigenschaften bekannt ist. Dies betrifft vor allem die Mischpartikel. Hierbei sind im Speziellen die Kohlenstoff-Salz-Mischpartikel, sowie die (See-) Salzpartikel mit organischen Komponenten zu erwähnen.

Neben diesen Partikeln wurden im Rahmen dieser Arbeit noch Untersuchungen an "reinen" gealterten Seesalzpartikeln durchgeführt. Bei diesen Partikeln sind sowohl Herkunft, chemisches Verhalten in der Atmosphäre, als auch die meisten Aerosolparameter bekannt, wodurch sie als Maß für die grundsätzliche Aussagekraft und die Güte der Partikelsynthese dienen können. Außerdem erlaubt die Synthese einen genaueren Einblick in die Chemie dieser Partikel.

3.3.1.1 Gealterte Seesalzpartikel

Die Synthese von gealterten Seesalzpartikeln lässt sich sehr einfach realisieren. Da alle ihre salzartigen Komponenten wasserlöslich sind, lassen sie sich durch Vernebeln einer wässrigen Lösung darstellen. Das methodische Vorgehen für diese Synthese wurde bereits in Abschnitt 2.4.1 beschrieben.

Das atmosphärische gealterte Seesalz zeigt in seinem Spektrum (Abbildung 3.12c) Signale von Natrium-, Magnesium-, Nitrat-, Natrium-, Kaliumcluster- und Chloridionen. Um eine ungefähre Vorstellung von den Mengenverhältnissen der einzelnen Ionen zu bekommen, wurden für die ersten Versuche hauptsächlich Natriumchlorid und Ammoniumnitrat eingesetzt, welche in Wasser gelöst wurden. Es stellte sich allerdings heraus, dass die massenspektrometrischen Signalverhältnisse des atmosphärischen gealterten Seesalzes hiermit nicht herzustellen waren. Mit dieser Mischung ist man nicht in der Lage, die Dominanz der Nitratcluster in den Spektren, die bei dem atmosphärischen Aerosol besteht, zu erreichen. Deshalb wurde in den folgenden Synthesen anstelle von Ammoniumnitrat Salpetersäure als Nitratlieferant eingesetzt. Dieses Vorgehen erlaubt eine Partikelsynthese, bei der die Nitratsignale klar gegenüber den Chloridsignalen dominieren. Darüber hinaus ähnelt es den atmosphärischen Prozessen, da in diesen der Austausch des Chlorids durch das Nitrat auch über Anlagerung von Salpetersäure geschieht ([Harrison and Kitto, 1990], [Gard et al., 1998]). Nachdem die Verhältnisse der wesentlichen Komponenten der gealterten Seesalzpartikel eingestellt waren, wurden weitere Komponenten hinzugefügt, die im Spektrum des atmosphärischen Aerosols eher untergeordnete Rollen spielen.



Abbildung 3.16: Vergleich der Spektren von Einzelpartikeln des
a) natürlichem gealterten Seesalz und b) synthetisiertem gealterten Seesalz (Partikel-
durchmesser: $d_{aer}=1 \ \mu m$)

Hierzu gehören die Komponenten Magnesium und Sulfat. Sie wurden in Form von Natriumsulfat und Magnesiumchlorid dem System hinzugefügt.

In Abbildung 3.16 ist das Ergebnis der Synthese des gealterten Seesalzes dargestellt. Hierbei zeigt das erste Spektrum das Einzelspektrum eines typischen, gealterten Seesalzpartikels, welches bei der LACE 98 Messkampagne detektiert worden ist. Das zweite Spektrum stammt aus der Messung der synthetischen Partikelpopulation. Für die Erzeugung dieser Spektren wurde eine Mischung aus NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂ und Salpetersäure in dem Molverhältnis von 1 : 0.85 : 2.3 : 0.11 verwendet. Die eingesetzten Ionen entsprechen den Hauptkomponenten, die von Kester et al. [Kester et al., 1967] zur Synthese von künstlichem Seesalz beschrieben werden.

Es ist deutlich zu erkennen, dass alle wesentlichen Signale des Spektrums des "natürlichen Partikels" wiedergegeben werden. Dies gilt sowohl für die einfachen Molekülionen wie NO_2^- (m/z = 46 u), NO_3^- (m/z = 62 u) und HSO_4^- (m/z = 97 u), als auch für die Clusterionen wie $NaN_2O_4^-$ (m/z = 115 u), $NaN_2O_5^-$ (m/z = 131 u), $NaN_2O_6^-$ (m/z = 147 u), $Na_2NO_3^+$ (m/z = 108 u) und $Na_3NO_4^+$ (m/z = 165 u). Neben den wesentlichen Signalen stimmen auch ihre relativen Verhältnisse zueinander überein.

Die Untersuchungen an dem synthetisierten Seesalz haben neben der reinen Reproduktion der Spektren bzw. der Partikel auch in einem weiteren Punkt zur Aufklärung der Partikelchemie beigetragen. Sowohl in dem positiven Ionenspektrum des "natürlichen" Partikels als auch in dem des synthetischen ist ein hohes Signal bei der Masse 40 zu sehen. Das Spektrum der synthetischen Partikel zeigt, dass dieses Signal nicht unbedingt, wie allgemein üblich, als Kalziumsignal zu werten ist. Da es auch in dem Spektrum der synthetisierten Partikel auftritt, welche kein Kalzium enthalten, muss es einen anderen Grund für dieses Signal geben. Es lässt sich in dem synthetischen Spektrum nur als NaOH⁺ deuten. Diese Erklärung wird durch die Spektren der Voruntersuchungen der Partikelsynthese gestützt. Das Signal tritt auch in Spektren auf, die nur aus Natriumchlorid und Salpetersäure synthetisiert wurden. Dies schließt das Vorkommen von Kalzium in "natürlichem" gealterten Seesalz nicht aus, es relativiert aber alle entsprechenden Aussagen über gealtertes Seesalzaerosol, die mit ähnlichen massenspektrometrischen Methoden gewonnen wurden.

3.3.1.2 Kohlenstoff-Salz-Mischpartikel

Bei den Kohlenstoff-Salz-Mischpartikeln sehen die Verhältnisse deutlich anders aus, als bei den reinen Salzpartikeln. Da man nicht davon ausgehen kann, dass diese Art der Partikel direkt durch Verbrennung, Zerstäubung, o.ä. entsteht, muss sie sich durch Reaktionen in der Atmosphäre bilden. Die beiden Komponenten dieser Art von Partikeln, der Kohlenstoff und die Salzkomponente, besitzen sehr unterschiedliche hygroskopische Eigenschaften. Während die Salzkomponenten gut in Wasser löslich sind und somit eine Partikelentstehung aus der flüssigen Phase möglich ist, ist der schwarze Kohlenstoff i.a. nicht wasserlöslich und stark hydrophob. Aufgrund dieser Tatsache ist eine einfache physikalische Anlagerung der beiden Partikel in der Atmosphäre nicht sehr wahrscheinlich. Ebenso wäre eine Benetzung der Kohlenstoffpartikel mit salzhaltigen Wassertröpfchen, die dann beim Abtrocknen auskristallisieren nicht sehr wahrscheinlich.

Dieses Verhalten der beiden Partikelkomponenten ist auch im Labor zu beobachten. Die Synthesemethode für Partikel, wie sie bei den gealterten Seesalzpartikeln benutzt wurde, lässt sich bei den Kohlenstoff-Salz-Mischpartikeln nicht anwenden. Gibt man Kohlenstoffpartikel zusammen mit einer wässrigen Salzlösung in einen Ultraschallvernebler und verfährt wie mit den reinen Salzpartikeln, dann entsteht beim Abtrocknen des Aerosols eine externe Mischung aus Salz- und Kohlenstoffpartikeln, d.h. man erzeugt auf diese Weise reine Kohlenstoffpartikel und reine Salzpartikel.

Um die Problematik der schlechten Mischbarkeit der beiden Aerosolkomponenten zu umgehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Art der Probenvorbereitung entwickelt. Hierbei werden die Mischpartikel durch das Zusammenspiel von mechanischer Arbeit (Verreiben der Komponenten im Mörser, Lösen der Substanzen und thermischer Behandlung (Trockenschrank bei 90 °C) schon vor dem eigentlichen Zerstäuben gebildet. Um eine Vermischung der beiden Komponenten zu erreichen wurde eine Mischung aus Natriumchlorid und Kohlenstoffpartikeln hergestellt, wobei die Darstellung der Probe, wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, verläuft. Zur Vorbereitung der Probe wurde die Kohlenstoff-Salz-Mischung 7 bis 10 mal mit Wasser und HNO₃ aufgeschlemmt, um die Aerosolklasse geeignet zu synthetisieren. Messungen bei einer geringeren Anzahl von Wiederholungsvorgängen zeigen deutlich, dass die Partikel dann im Wesentlichen noch extern gemischt vorliegen. Durch das häufige Verreiben und wiederholte Aufschlemmen verbinden sich die beiden Komponenten zu Mischpartikeln. Bei jedem dieser Schritte aus mechanischer Arbeit und Verdunstung der flüssigen Bestandteile verbleibt ein kleiner Teil der Salzes an den Kohlenstoffpartikeln. Sobald an einer Stelle eines Kohlenstoffpartikels etwas von dem Salz haften bleibt, kann sich an dieser Stelle weiteres "Salz" anlagern.

In der vorliegenden Arbeit wurden Kohlenstoff-Salz-Mischpartikel synthetisiert, die den "Natriumsalzpartikeln mit Kohlenstoff" (Abb. 3.13a) der LACE 98 Messkampagne entsprechen. Die hierfür verwendete Mischung, be-



Abbildung 3.17: Vergleich a) des Musterspektrums der atmosphärischen und b) Einzelspektrum eines synthetischen Kohlenstoff-Salz-Gemischs (Partikelgröße $d_{aer}=0.8~\mu m$)

stand aus Aktivkohle (Norit SX, Fa. Norit, Amersfoort, Niederlande), Natriumchlorid und Salpetersäure. In der Abbildung 3.17 ist

- b) ein Spektrum eines synthetisierten Kohlenstoff-Salz-Mischpartikels aufgeführt.

Diese Abbildung zeigt deutlich die Ähnlichkeit zwischen dem repräsentativen Spektrum der "Natriumsalzpartikeln mit Kohlenstoff"-Klasse und dem Einzelspektrum eines synthetisierten Kohlenstoff-Salz-Partikels. In beiden Spektren wird das positive Ionenspektrum durch das Na⁺-Signal dominiert. Zusätzlich sind in beiden Spektren die Kohlenstoffsignale deutlich erkennbar. Die beiden Spektren der negativen Ionen bestehen im Wesentlichen aus Kohlenstoff(C_n^-) und Nitrationen (NO_x), wobei die Nitrationen hier die salzartige Komponente repräsentieren. Ebenso stimmt das Verhältnis zwischen Nitrat und Kohlenstoffionen beider Spektren recht gut überein. Die Massenspektren unterschieden sich lediglich in der Art, wie der Kohlenstoff fragmentiert. Dies könnte durch den Einsatz eines anderen Kohlenstoffstandards möglicherweise geändert werden. Die hier eingesetzte Aktivkohle vom Typ Norit SX wurde gewählt, da sie sich aufgrund ihrer porösen Partikelstruktur gut zur Synthese dieser Art von Partikeln eignet, weil an ihr die Salzkomponenten gut haften bleiben.

3.3.1.3 Salzpartikel mit organischen Komponenten

Wie schon in Kapitel 2.4.3 beschrieben, benötigt die Darstellung von Salzpartikeln mit organischen Komponenten eine Reaktionskammer für Aerosole (im folgenden Aerosolkammer genannt). Die in Abbildung 3.18 gezeigten Messungen wurden an der Aerosolkammer am ISAS in Dortmund durchgeführt. In dieser Kammer ist es möglich z.B. Pinen, welches in die Kammer verdampft wird, mit Hilfe von Ozon und UV-Licht zu oxidieren [Warscheid and Hoffmann., 2001]. Wird die Reaktion ohne Zugabe weiterer Reaktionspartner durchgeführt, so entstehen bei der Oxidation des Pinens leicht volatile Produkte. Diese Produkte können dann durch Gas-zu-Partikel-Konversion Aerosolpartikel bilden [Kückelmann et al., 2000].

Diese Methode dient normalerweise zur Erzeugung von Partikeln durch homogene Nukleation, d.h. zur Bildung von Partikeln aus nur einer Komponente. Sie wurde im Rahmen dieser Arbeit, durch Zugabe von Salzpartikeln in die Reaktionskammer so abgeändert, dass sich hierdurch Partikel aus mehr als einer Komponente bilden [Ravishankara, 1997]. Die Salzpartikel wurden außerhalb der Reaktionskammer gebildet, so dass davon auszugehen ist, dass sich die Reaktionsprodukte aus der Oxidation des Pinen an die Salzpartikel anlagern. Es konnte hier nicht geklärt werden, ob die Mischpartikel durch die Anlagerung der gasförmigen Reaktionsprodukte oder der entstandenen Partikel gebildet werden. Die lange Zeit (> 0,5 h), die der Reaktor in Betrieb sein muss ehe Mischpartikel zu sehen sind, weist jedoch auf die vorherige Bildung organischer Partikel durch Gas-zu-Partikel-Konversion hin.

Zur Absicherung der Ergebnisse wurden vor der heterogenen Reaktion der Salz- mit den organischen Partikeln, die reinen organischen Partikel sowohl mit dem LAMPAS 2 Instrument (LDI-MS), als auch mittels chemischer Ionisationsmassenspektrometrie unter Atmosphärendruck (APCI-MS) untersucht. Die beiden Methoden zeigten gute Übereinstimmung in den Ergebnissen, insbesondere auch im Nachweis von Dimeren der entstandenen Carbonsäuren [Warscheid et al., 2001].

Bei der Darstellung der Salzpartikel mit organischen Komponenten wurde nicht die komplexe Mischung für die synthetische Darstellung der synthetischen gealterten Seesalzpartikel benutzt, sondern eine Mischung, die nur die wesentlichen Komponeten des Salzes enthält. Deshalb wurde als Salzkomponente eine Lösung von NaCl in 0,1 molarer Salpetersäure verwendet. Abbildung 3.18b) zeigt das Spektrum eines synthetisch hergestellten Salzpartikels mit organischen Komponenten. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass es sich, wie beim natürlichen Aerosol (siehe Abbildung 3.18a) und Abbildung 3.12d)), um Mischpartikel aus Salz- und Organikkomponenten handelt. Die NO_2^- (m/z = 46 u), NO_3^- (m/z = 62 u) und Cl^- (m/z = 35/37 u) und die organischen Anteile durch die Signale von $\rm CH_3COO^-~(m/z\,=\,59~u)$ und $CH_3CH_2COO^-$ (m/z = 73 u) repräsentiert. Hinzu kommen noch typische Signale der Oxidationsprodukte des Pinens bei den Massen $\rm m/z\,=\,117$ u, m/z = 147 u und m/z = 171 u im negativen Ionenspektrum, die auch bei den Voruntersuchungen an den "reinen Pinenpartikeln" nachzuweisen waren. Im Speziellen konnte das Signal bei m/z = 171 u als Norpinsäure identifiziert werden.

Aufgrund der hier aufgezeigten Ähnlichkeiten zwischen den Spektren des natürlichen und der synthetisierten Partikel, kann davon ausgegangen werden, dass die während LACE 98 als gealterte Seesalzpartikel mit organischen Komponenten identifizierten Partikel richtig interpretiert wurden. Dies bedeutet, dass eine Reaktion von Seesalzpartikeln mit volatilen organischen Verbindungen in der Atmosphäre tatsächlich stattfindet.



Abbildung 3.18: Spektren eines
a) atmosphärischen und b) synthetischen Salzpartikels mit organischen Komponenten (
 $\lambda_{ion}=337,1$ nm, d_{aer}=0,8 µm)

Durch den Einsatz der Aerosolkammer, in der die Reaktion zwischen den beiden Aerosolkomponenten stattfindet, lässt sich bei dieser Art der Synthese allerdings keine quantitative Aussage über die Aerosolzusammensetzung treffen.

3.3.1.4 Biologische Partikel

Um die Eigenschaften biologischen Aerosols zu untersuchen, wurden Blütenpollen als Referenzaerosol verwendet. Eingesetzt wurden Pollen, die aus einer Imkerei bezogen wurden. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den eingesetzten Proben nicht um sortenreine Pollen handelte. Dies wurde auch anhand der verschiedenartigen Morphologie, die durch Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM-Aufnahmen) bestimmt wurden, bestätigt.

Die REM-Bilder zeigen zudem, dass die Probe aus Pollen unterschiedlicher Größe und Art bestand. Viele der in der Probe enthaltenen Pollen besitzen geometrische Durchmesser von 10 μ m bis 30 μ m (Abb. 3.19a), d.h. sie sind i.a. zu groß für das LAMPAS 2 Instrument. Die REM-Aufnahmen zeigen allerdings neben diesen großen und vollständigen Pollen auch kleinere Pollen oder Pollenfragmente, in dem Größenbereich um 1 μ m (Abb. 3.19b). Aerosolpartikel dieser Größe lassen sich problemlos in das Massenspektrometer überführen und messen.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Pollen zeigt, dass die aus der Literatur [Andreae and Crutzen, 1997] bekannten Marker für biologische Proben durch das LAMPAS 2 Instrument richtig wiedergegeben werden. Als Marker für die biogene Herkunft des Aerosols wurden hier speziell organische Säuren, Sulfate, Phosphate und hohe Anteile an Kalium verwendet.



Abbildung 3.19: REM-Aufnahme der biologischen Probe

Die Abbildung 3.20b) zeigt ein typisches Massenspektrum, das von der aufbereiteten Pollenprobe gemessen wurde. Das Massenspektrum enthält, wie auch die Spektren der biogenen Kohlenstoffpartikel (Abbildung 3.20a), im positiven Ionenspektrum hohe Anteile an Kalium (m/z = 39/41 u). Weiterhin sind Kohlenstoffcluster (m/z = 24/36/48/... u) sowohl im positiven, als auch im negativen Ionenspektrum zu erkennen. Im negativen Ionenspektrum finden sich auch die Ionen der übrigen Marker, d.h. organische Säuren (m/z = 45/59/73 u), PO₂⁻ (m/z = 63 u) bzw. PO₃⁻ (m/z = 79 u) und H₂PO₄⁻ (m/z = 97 u). Da alle diese Marker nur in diesen beiden Proben (atmosphärisches Aerosol und Pollen) auftreten, nicht jedoch in den anderen gemessenen Partikeln, kann davon ausgegangen werden, dass die oben beschriebenen Marker auch in der on-line Lasermassenspektrometrie Anwendung finden können.

Bei einem Vergleich der Spektren 3.20a) und 3.20b) sind allerdings deutliche Unterschiede in den Intensitäten der einzelnen Ionen zu sehen. Das Spektrum des atmosphärische Aerosols ist durch die Signale der Kohlenstoffcluster und einem sehr hohen Kaliumsignal bestimmt, wohingegen bei



Abbildung 3.20: Musterspektren der
a) biogenen Kohlenstoffpartikel und b) der Pollenprobe

der Probe aus Blütenpollen eher die Markersignale dominieren. Dies kann zweierlei Gründe haben: Zum Einen ist es unwahrscheinlich, dass genau diese Art biologischen Materials während der Messkampagne gemessen wurde, und zum Anderen kann das Material in der Atmosphäre Alterungsprozessen unterworfen gewesen sein, die ein leichteres Ionisieren des Kohlenstoffs fördern.

3.3.1.5 Mineralische Partikel

Um die Eigenschaften mineralischen Aerosols zu charakterisieren, wurde ein standardisierter Staub vernebelt und mittels des LAMPAS 2 Instruments vermessen. Als Probe diente ein Staub vom Typ SAE-Feinstaub (SAE fine test dust, Powder Technology Incorporate, Burnsville, USA). Die Messung dieses Staubs stellt, ebenso wie die Messung der Pollenprobe, keinen Versuch dar, das natürliche Aerosol, welches während LACE 98 gemessen wurde, exakt nachzubilden, sondern dient dem Auffinden und Verifizieren von spezifischen Markern. Die Messungen und die anschließende Auswertung mittels Fuzzy-Algorithmus zeigen, dass der verwendete mineralische Staub aus drei verschiedenen Typen von Partikeln besteht. In diesen Klassen des mineralischen Staubs sind die folgenden Ionen zu finden:

- Metallionen: Li⁺ (m/z = 7 u), Al⁺ (m/z = 27 u), Mg⁺ (m/z = 24 u), Ti⁺ (m/z = 46/47/48/49/50 u) und Fe⁺ (m/z = 56 u).
- Metalloxidionen: FeO_2^- (m/z = 88 u), FeO_3^- (m/z = 104 u) und TiO⁺ (m/z = 62/63/64/65/66 u)
- Silikate: SiO_2^- (m/z = 60 u), SiO_3^- (m/z = 76 u) und SiO_3H^- (m/z = 77 u)
- Nitrate: NO₂⁻ (m/z = 46 u) und NO₃⁻ (m/z = 62 u)

- Phosphate: $\mathrm{PO}_2^-~(\mathrm{m/z}=63~\mathrm{u})$ und $\mathrm{PO}_3^-~(\mathrm{m/z}=79~\mathrm{u})$

Abbildung 3.21b) zeigt eines der drei Spektren die den SAE-Staub charakterisieren. Als Marker für den mineralischen Charakter der Partikel können hier vor allem die Metall-, Metalloxid- und Silikationen dienen, die in den meisten Mineralien vorkommen. Ebenso treten häufig Phosphate bei diesem Partikeltyp auf. Werden bei einer Messung nun Partikel nachgewiesen die mehrere der Marker beinhalten, so kann man davon ausgehen, dass diese mineralischen Ursprungs sind.

Die beiden anderen Partikelklassen des SAE-Staubes unterscheiden sich in der chemischen Zusammensetzung nicht wesentlich von der hier vorgestellten Klasse. Sie werden von dem Fuzzy-Algorithmus nur durch ihre Signalhöhenverhältnisse unterschieden.

Die Klasse der atmosphärischen mineralischen Partikel mit sekundären Komponenten (Abb. 3.21a)) zeigt ebenfalls die wichtigsten Marker einer mineralischen Probe. Das Spektrum des Klassenzentrums zeigt im positiven Ionenspektrum Signale von Lithium- (m/z = 7 u), Natrium- (m/z = 23 u), Aluminium- (m/z = 27 u), Titan- (m/z = 48 u) und Eisenionen (m/z = 56 u). Signale von Nitrationen (m/z = 46 u, m/z = 62 u) und PO_3^- (m/z = 79 u) sind im Spektrum der negativen Ionen zu sehen. Somit sind die wichtigsten Marker für mineralische Partikel bei beiden Partikeln (atmosphärisch, bzw. SAE-Staub) zu erkennen [Hinz et al., 2003].

3.3.2 Chemische Vergleichsmessungen

Zur Absicherung der chemischen Interpretation der Messergebnisse des LAM-PAS 2 Instruments bzgl. der synthetischen Partikel wurden die synthetisierten Proben zusätzlich mittels Elementanalyse (Rasterelektronenmikroskop) und mit einer weiteren massenspektrometrischen Methode nachgemessen. Bei



Abbildung 3.21: Vergleich der a) Klasse der atmosphärischen mineralischen Partikel mit b) einer Klasse des SAE-Staubs

der Synthese der Partikel sind die eingesetzten Substanzen zwar bekannt, dennoch sollten evtl. auftretende Artefakte durch das Vernebeln, Trocknen, usw. weitestgehend ausgeschlossen und die Ergebnisse bestätigt werden. Für die Messungen dieser Partikel standen nicht alle oben beschriebenen Methoden zur Verfügung. Hier ist speziell die Probe von Salzpartikeln mit organischen Komponenten zu nennen, da diese nur direkt in der Aerosolkammer am ISAS in Dortmund herzustellen war. Bei diesem Aerosoltyp wurden Aerosolproben, die aus der Reaktion von α -Pinen mit Ozon entstehen, gemessen. Diese Messungen sind im Einklang mit Messungen, die gleichzeitig mit einem Massenspektrometer mit einer APCI-Ionenquelle durchgeführt wurden (siehe 3.3.1.3).

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden am Institut für Physikalische Chemie der Justus-Liebig Universität an einem Rasterelektronenmikroskop des Typs LEO Gemini 982 durchgeführt. Hierbei erfolgte die Elementanalyse mittels ortsaufgelöster energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX).

Im Falle der massenspektrometrischen Methode wurde, wie bei dem LAM-PAS 2 Instrument, das Aerosol ebenfalls mittels LDI (Laser Desorption Ionization) gemessen. Für diese Untersuchungen wurde das Massenspektrometer LAMMA 2000 benutzt. Im Gegensatz zum LAMPAS 2 Instrument verfügt das LAMMA 2000 nicht über einen direkten Partikeleinlass, so dass die Probe zuerst auf einem metallischen Probenteller gesammelt werden muss, um sie zu vermessen. Das Gerät erlaubt die Messung sowohl der positiven als auch der negativen Ionen (jedoch nicht gleichzeitig) und besitzt weiterhin die Möglichkeit, eine Probe lateral ortsaufgelöst zu vermessen. Die laterale Auflösung ist hier durch den Laserfokus von etwa 1 μ m begrenzt, so dass es möglich ist, einzelne Aerosolpartikel zu messen.

Die Analyse der Aerosolpartikel mittels der beiden zusätzlichen Methoden bestätigt die LAMPAS 2 Ergebnisse. Im Folgenden werden diese Ergebnisse für die einzelnen synthetisierten Partikeltypen miteinander verglichen.

3.3.2.1 Gealtertes Seesalz

Untenstehende Tabelle zeigt die durch die einzelnen Methoden identifizierten Elemente bzw. Verbindungen. Wie schon in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, wurde das gealterte Seesalzaerosol aus einer wässrigen Lösung von NaCl, NaSO₄, MgCl₂ und Salpetersäure hergestellt.

Element	LAMPAS 2	LAMMA 2000	REM
Natrium	Na^+	Na^+	Na
	$\mathrm{NaN}_{2}\mathrm{O}_{4}^{-},\mathrm{NaN}_{2}\mathrm{O}_{5}^{-},$	$\mathrm{NaN}_{2}\mathrm{O}_{4}^{-},\mathrm{NaN}_{2}\mathrm{O}_{5}^{-},$	
	$\mathrm{NaN}_{2}\mathrm{O}_{6}^{-},\mathrm{Na}_{2}\mathrm{NO}_{3}^{+},$	$Na_2NO_3^+$	
	$Na_3NO_4^+$		
Magnesium	Mg^+	Mg^+	Mg
Chlor	Cl^-	Cl^-	Cl
Stickstoff	NO_2^-, NO_3^-	NO_2^-, NO_3^-	
Schwefel	HSO_3^-, HSO_4^-	HSO_3^-, HSO_4^-	S

Tabelle 3.9: Zusammensetzung der synthetischen gealterten Seesalzpartikel

In der Tabelle 3.9 ist deutlich zu erkennen, dass die beiden auf LDI basierenden Methoden ähnliche Signale zeigen. Sie unterscheiden sich nur durch die nachgewiesenen Natriumcluster. Ebenso sind alle Elemente, die bei der Synthese eingesetzt wurden, auch mit dem Elektronenmikroskop nachzuweisen. Einzige Ausnahme bildet der Stickstoff der methodenbedingt nicht mit
EDX zu identifizieren ist. Es wurden mit den beiden Vergleichsmethoden keine zusätzlichen Elemente detektiert.

3.3.2.2 Kohlenstoffpartikel mit Salzkomponenten

Die synthetischen Kohlenstoff-Salzmischpartikel bestehen, wie bereits oben erwähnt, aus einer Mischung aus Kohlenstoff, Natriumchlorid und Salpetersäure, die einen mehrtägigen "Alterungsprozess" durchlaufen. Es sollten bei den Analysen somit Signale von Kohlenstoff-, Nitratcluster-, Na⁺- und Cl⁻-Ionen zu erkennen sein. Der Vergleich zeigt folgendes Bild:

Element	LAMPAS 2	LAMMA 2000	REM
Natrium	Na^+	Na ⁺	Na
Kohlenstoff	$\mathbf{C}_n^+, \mathbf{C}_n^-$	$\mathbf{C}_n^+, \mathbf{C}_n^-$	С
Chlor	Cl-	Cl-	Cl
Stickstoff	NO_2^-, NO_3^-	NO_2^-, NO_3^-	

Tabelle 3.10: Zusammensetzung der synthetischen Kohlenstoff-Salzmischpartikel

Die quantitative Analyse der Probe durch das Rasterelektronenmikroskop zeigt, dass das Stoffmengenverhältnis von Natriumchlorid zu Kohlenstoff 3 ‰ beträgt. Das für die Synthese der Partikel eingesetzte Verhältnis von NaCl zu Kohlenstoff war mit 13 % um den Faktor 43 höher. Die Kohlenstoffpartikel nehmen also bei der Bildung der Mischpartikel nur einen sehr geringen Teil des Natriumchlorids auf. Der Rest des Natriumchlorids bleibt als kristallisiertes Salz im Mörser zurück.

3.3.2.3 Mineralische und biologische Partikel

Da sowohl die mineralischen als auch die biologischen Partikel nicht synthetisiert, sondern als Proben zur Bestimmung der spezifischen Signale der Partikelklassen ausgesucht wurden, beschränkt sich die Beschreibung der Signale hier auf solche, die aus der Literatur bekannt sind oder mit dem LAMPAS 2 Instrument gemessen wurden. Für die Identifikation von mineralischen Partikeln eignen sich vor allem Metalle bzw. Metalloxide. Die Tabelle 3.11 zeigt die spezifischen Signale der mineralischen Probe.

Element	LAMPAS 2	LAMMA 2000	REM
Natrium	Na^+	Na^+	Na
Magnesium	Mg^+		Mg
Aluminium	Al^+, AlO^-	AlO-	Al
Kalium	K^+	K^+	Κ
Titan	Ti^+, TiO^+		
Eisen	$\mathrm{Fe^{+}, FeO_2^{-}, FeO_3^{-}}$	$\mathrm{Fe^{+}, FeO_2^{-}, FeO_3^{-}}$	Fe
Silizium	$\mathrm{SiO}_3^-, \mathrm{SiO}_3\mathrm{H}^-, \mathrm{SiO}_2^-$	$\mathrm{SiO}_3^-,\mathrm{SiO}_3\mathrm{H}^-,\mathrm{SiO}_2^-$	Si
	${ m Si_2O_3^-}$	$\mathrm{Si}_2\mathrm{O}_3^-$	
Chlor	Cl-	Cl^-	Cl
Stickstoff	NO_2^-, NO_3^-	NO_2^-, NO_3^-	
Phosphor	PO_2^-, PO_3^-	PO_2^-, PO_3^-	

Tabelle 3.11: Spezifische Signale der mineralischen Partikelprobe

In der Tabelle fällt auf, dass bei den Messungen, die mit dem LAM-MA2000 durchgeführt wurden, weder Magnesium noch Titan gefunden wurde. Ebenso ist das Aluminiumsignal sehr schwach und im positiven Ionenmode nicht als Al⁺ zu erkennen. Dies ist auf die Benutzung von goldbeschichteten Probenträgern aus Aluminium zurückzuführen. Die Leistung des Lasers musste hier stark abgeschwächt werden, um keine Artefaktsignale vom Probenteller zu erzeugen. Dadurch reichte die Bestrahlungsstärke nicht mehr für die Erzeugung der oben genannten Ionen aus.

Zur Identifikation von biologischen Proben eignen sich gemäß Abschnitt 3.3.1.4 Signale von organischen Säuren, Phosphate, Sulfate und große Mengen an Kalium. Die Tabelle 3.12 zeigt die Signale, die in ihrer Zusammenstellung spezifisch für biologische Partikel sind.

Element	LAMPAS 2	LAMMA 2000	REM
Kalium	K^+	K^+	Κ
organische Säuren	$HCOO^-, CH_3COO^-$		
	$\rm CH_3 CH_2 COO^-$		
Phosphor	PO_2^-, PO_3^-	PO_2^-, PO_3^-	Р
Stickstoff	NO_2^-, NO_3^-	NO_2^-, NO_3^-	
Kohlenstoff	C_n^+, C_n^-	$\mathbf{C}_n^+, \mathbf{C}_n^-$	С

Tabelle 3.12: Spezifische Signale der Pollenprobe

Alle drei Methoden zeigen die für biologische Partikel wesentlichen spezifischen Signale Kalium und Phosphate (PO_2^- , PO_3^- bzw. REM: P). Neben diesen Signalen lassen sich mit dem LAMPAS 2 Instrument noch organische Säuren ($HCOO^-$, CH_3COO^- und $CH_3CH_2COO^-$) nachweisen. Das LAM-MA 2000 zeigt keine Signale, die auf Organik schließen lassen. Dies ist auf die hohen Bestrahlungsstärken zurückzuführen, die für die Messung der Pollen nötig waren. Es sind allerdings, wie auch bei den beiden anderen Methoden Kohlenstoff(cluster) zu sehen. Diese lassen allerdings keine eindeutigen Rückschlüsse auf organisches Material zu.

3.3.3 Untersuchung der optischen Parameter

Die Synthese der einzelnen Aerosolklassen erlaubt die Bestimmung der optischen Aerosolparameter für jeden Typ von Partikeln mit Hilfe von bulk-Analysemethoden. Auf diese Weise lassen sich die mitunter deutlich schwierigeren Einzelpartikelbestimmungen vermeiden. In diesem Abschnitt wird anhand optischer Messungen gezeigt, wie aus den synthetisierten Aerosolklassen die optischen Eigenschaften wie der komplexe Brechungsindex und der Koeffizient der Einfachrückstreuung (im folgenden "Single Scattering Albedo genannt") bestimmt werden können. Dieses Vorgehen erlaubt erstmals eine Korrelation der chemische Zusammensetzung der einzelnen, genau definierten Aerosolklassen mit ihren optischen Eigenschaften.

Aerosolpartikel sind für den Strahlungshaushalt der Erde von besonderer Bedeutung [Graßl, 1995]. Je nachdem, ob sie das Sonnenlicht absorbieren oder reflektieren, können sie entweder zur Erwärmung oder zur Abkühlung der Atmosphäre beitragen. Wichtige Parameter, die dieses Verhalten der Aerosolpartikel beschreiben sind der Koeffizient der Einfachrückstreuung (Single Scattering Albedo) und der komplexe Brechungsindex. Die Single Scattering Albedo ω_0 ergibt sich aus dem Streukoeffizienten σ_s und dem Extinktionskoeffizienten ϵ nach folgender Gleichung:

$$\omega_0 = \frac{\sigma_s}{\epsilon} \tag{3.2}$$

Atmosphärisch ist die Single Scattering Albedo von erheblichem Interesse, da sie den Beitrag der Partikel zur Abkühlung oder zur Erwärmung der Atmosphäre beschreibt. Ist sie deutlich kleiner als eins, so wird ein erheblicher Teil des eingestrahlten Lichts nicht zurückgestreut. Die Energie verbleibt in der Atmosphäre und trägt so zu ihrer Erwärmung bei. Liegt ω_0 dagegen bei eins, so wird der größte Teil des Lichtes zurückgestreut. Die Partikel "kühlen" dann (durch Abschattung) die Atmosphäre.

Der komplexe Brechungsindex n_k setzt sich wie folgt zusammen:

$$n_k = n + ik \tag{3.3}$$

Hierbei gibt der Realteil n die Dispersion und der Imaginärteil k die Absorption des Mediums wieder.

Die im Folgenden vorgestellten optischen Messungen wurden am Institut für Meteorologie und Geophysik der Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt durchgeführt. Für die Messungen wurden die Partikel der synthetisierten Partikelklassen vernebelt und mit Hilfe eines Filters gesammelt. Anschließend wurden sie mit der Methode von Hänel auf ihren Einfachstreukoeffizienten und den komplexen Brechungsindex hin vermessen. Bei Proben, die nicht den Vorgaben der oben genannten Messmethode genügten, wurde nur der Einfachstreukoeffizient mit obiger Methode bestimmt. Der Absorptionskoeffizient wurde in diesem Fall mit Hilfe der Remissionsspektroskopie (Reflexionsspektroskopie an diffus reflektierenden Proben) ermittelt. Die beiden Methoden zur Bestimmung der optischen Parameter werden im folgenden kurz beschrieben.

Methode nach Hänel: Für diese Methode werden die Partikel auf einem Filter mit einem Porendurchmesser von $0,2 \ \mu m$ gesammelt. Für die eigentliche Messung wird der Filter mit senkrecht zur Fläche einfallendem Licht bestrahlt. Sowohl die transmittierte, als auch die gestreute Strahlung wird winkelaufgelöst zwischen 0° und 160° photometrisch gemessen. Als Strah-

lungsquelle dient eine breitbandige Lampe mit einem Spektrum, welches dem Sonnenspektrum ähnelt. Hieraus folgen Werte für die Single Scattering Albedo und den komplexen Brechungsindex bei einer mittleren Wellenlänge von $\lambda_{mittel} = 677$ nm. Eine genauere Darstellung der Methode ist in [Hänel, 1988] zu finden.

Remissionsmessungen: Bei der Remissionsmessung wird die reflektiere Strahlung einer diffus reflektierenden Oberfläche gemessen. Hierzu wird Licht unter einem Winkel α zur Oberflächennormalen auf die Oberfläche der Probe eingestrahlt und das reflektierte Licht in Richtung der Oberflächennormalen gemessen. Hierbei ist die von der Probe zurückgestreute Strahldichte proportional zu cos α und somit unabhängig vom Winkel des eingestrahlten Lichts. Als Messgröße erhält man das diffuse Reflexionsvermögen $R_{diff} = I_{ref}/I_0$. Hieraus lässt sich bei stark absorbierenden, lichtundurchlässigen Proben der Absorptionskoeffizient mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion bestimmen.

Die folgende Tabelle 3.13 zeigt die einzelnen synthetisierten Aerosoltypen, ihre gemessenen komplexen Brechungsindices (Methode nach Hänel) und, soweit vorhanden, den Vergleich mit Daten aus der Literatur.

Vergleichbare Literaturdaten liegen für die Partikeltypen (gealtertes) Seesalz und mineralisches Aerosol vor. Die gemessenen Werte für die synthetisierten Partikel stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit den Werten für die atmosphärischen Partikeltypen aus der Literatur gut überein. Dies ist besonders deutlich bei den gealterten Seesalzpartikeln und den Kohlenstoff-Salz Mischpartikeln zu beobachten. Die Abweichungen des Realteils von dem Literaturwert betragen hier 0,007 bzw. 0,005. Hierbei ist zu beachten, dass es sich bei dem Literaturwert, der für die Kohlenstoff-Salz Mischpartikel angegeben ist, um einen berechneten Wert bei einer Wellenlänge von $\lambda = 500$ nm

Partikeltyp	Brechungsindex	Brechungsindex	
	$(\lambda_{mittel} = 677,1 \text{ nm})$	Literatur [Koepke et al., 1997]	
gealtertes	1,480 - 0.001 i	1,487 - 0,000 i	
Seesalz			
Kohlenstoff- Salz (*)	1,4955 - 0,0093 i	1,50 - 0,1i	
Mischpartikel			
SAE	1,4899 - 0,0029 i	1,52 - 0,004 i	
Feinstaub			
BCR	1,5018 - 0,0166 i		
Verbrennungsasche			
biologische Partikel	1,4917 - 0,0049 i		
(Pollen)			
Kohlenstoff		1,75 - 0,14 i	

(*) Berechneter Brechungs
index für C/SO_4 Mischpartikel nach [Horvath, 1998]

 $(\lambda = 500 \text{ nm}).$

Tabelle 3.13: Brechungsindices ausgewählter Partikeltypen

handelt und die Zusammensetzung der Partikel nur aus Kohlenstoff und Sulfaten besteht. Der Realteil des komplexen Brechungsindex der mineralischen Partikel unterscheiden sich mit einer Abweichung 0,03 deutlicher vom Literaturwert.

Die Imaginärteile des Brechungsindex zeigen ähnlich gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten für gealtertes Seesalz und dem mineralischen Staub. Da bei den Kohlenstoff-Salz Mischpartikeln die Abweichungen vom Literaturwert gravierend waren, wurden an diesen Partikeln zusätzlich Remissionsmessungen durchgeführt. Der Absorptionskoeffizient wurde hiermit zu 35 cm^{-1} ermittelt und ist damit vergleichbar mit dem Literaturwert.

Bei der BCR-Verbrennungsasche handelt es sich Verbrennungsrückstande einer Müllverbrennungsanlage (BCR No.176, No. 649, Community Bureau of Referenz, Büssel, Belgien). Sie repräsentieren Verbrennungsaerosole mit anthropogener Herkunft. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, besitzten diese Aerosolpartikel ähnlich hohe Absoptionskoeffizienten, wie die Kohlenstoffpartikel.

In der folgenden Tabelle 3.14 sind die Rückstreukoeffizienten der einzelnen Partikelarten aufgelistet.

Partikeltyp	Single Scattering Albedo	Single Scattering Albedo
	$(\lambda_{mittel} = 677,1 \text{ nm})$	Literatur
gealtertes	$0,\!9855$	1
Seesalz		
Kohlenstoff- Salz	0,933	
Mischpartikel		
SAE	0,975	0,93
Feinstaub		
biologische Partikel	0,961	
(Pollen)		
Kohlenstoff		0,16

Tabelle 3.14: Single Scattering Albedo ausgewählter Partikeltypen

Wie in Tabelle 3.14 zu sehen ist, liegen die Werte für die Single Scattering Albedo für die meisten der hier untersuchten Partikel über 0,9 und würden somit auf einen Abkühlungseffekt in der Atmosphäre hindeuten. Einzig die "reinen" Kohlenstoffpartikel absorbieren mehr Licht, als sie zurückstreuen.

Die Abweichungen der an den synthetisierten Partikeln gemessenen komplexen Brechungsindices von denen in der Literatur, die, wie im Fall des Realteils der mineralischen Partikel, mitunter gravierend sind, können in einer nicht optimalen Synthese der Partikel oder in Messunsicherheiten der optischen Messmethoden begründet sein.

Bei der Bestimmung der komplexen Brechungsindices von Aerosolpartikeln wird der Fehler bei der Bestimmung des Realteils mit 0,03 bis 0,05 angegeben (siehe [Hänel, 1988]). Die Bestimmung des Imaginärteils erfolgt mit einem relativen Fehler zwischen 40 % und 80 %. Innerhalb dieser Fehlergrenzen stimmen die Ergebnisse mit den Literaturwerten überein. Aus diesem Grund ist auch eine Bewertung der Synthese der Partikel in Hinblick auf die Korrelationen zu optischen Werten nur schwer möglich, da der Fehler in den optischen Messungen hier ausschlaggebend ist. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass der Fehler, der durch unvollständige Synthese der Partikel auftritt, deutlich geringer ist als der Fehler bei den optischen Messungen.

Der Abschnitt hat anhand der optischen Daten gezeigt, dass eine Synthese atmosphärischer Aerosolpartikel in Hinblick auf die Korrelation von chemischer Zusammensetzung und weiterer physikalischer Eigenschaften möglich und sinnvoll ist. Um die Methode weiter zu verbessern und zu verfeinern, ist bei der Bestimmung der optischen Paramater vor allem eine Verbesserung der Messung der komplexen Brechungsindices nötig. In einem weiteren Schritt kann dann an einer Verfeinerung der Synthesemethoden für die künstlichen Partikel gearbeitet werden.

3.4 Korrelation der Partikelklassen mit meteorologischen Parametern

In diesem Abschnitt wird dargestellt, wie die Aerosolzusammensetzung mit den meteorologischen Parametern korreliert. Es werden Zusammenhänge zwischen den atmosphärischen Wanderungswegen der Partikel (Rückwärtstrajektorien der Luftmassen) und der Zusammensetzung des Aerosols aufgezeigt.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden dadurch möglich, dass sich das gesamte während LACE 98 gemessene Aerosol durch 10 repräsentative Partikelklassen beschreiben lässt (siehe Abschnitt 3.2.2). Dies lässt einen Vergleich der Aerosolzusammensetzungen der einzelnen Messtage anhand der Anteile der einzelnen Partikelklassen am Gesamtaerosol zu [Trimborn et al., 2002].

Weiterhin wurden die Untersuchungen mit der in Kapitel 3.2.4 beschriebenen Größenaufteilung in zwei Fraktionen mit aerodynamischem Durchmesser $d_{aer} < 0.8 \ \mu m$ und $d_{aer} > 0.8 \ \mu m$ durchgeführt. Eine Aufteilung in die fünf gemessenen Größenfraktionen führt einerseits nicht zu einem wesentlichen Informationsgewinn, andererseits werden (momentan) für Modellrechnungen keine größeren Parametersätze verwendet.

3.4.1 Korrelation von Aerosolzusammensetzung und Herkunft der partikeltragenden Luftmassen

Abbildung 3.22 zeigt die berechneten bodennahen (96 h, 950 hPa, Meteorologisches Observatorium Lindenberg, unveröffentlichte Daten, 1998) Rückwärtstrajektorien für die sieben ausgewerteten Tage der Messkampagne LACE 98 mit den dazugehörigen mit LAMPAS 2 bestimmten chemischen Zusammensetzungen. Hierbei entspricht die Farbe des Datums der Farbe der zugehörigen Trajektorie.

Der Abbildung können folgende allgemeine Schlussfolgerungen entnommen werden:

- a) Die berechneten Trajektorien zeigen, dass sich die Luftmassen für alle ausgewählten Tage für längere Zeit über dem Meer befunden haben. Hieraus resultieren die hohen Anteile an gealterten Seesalzpartikeln in der groben Aerosolfraktion, die während der LACE 98 Messkampagne gemessen wurden. Die Anteile liegen hier zwischen 33 % Partikelanteile am 01.08.1998 und 75 % am 31.07.1998. Hierbei wird auch der Einfluß der Zeit, die die Luftmassen über den Aerosolquellen verweilen, besonders deutlich. Die Luftmassen, deren Partikel am 31.07. gemessen wurden, befanden sich während der letzten 96 h, 76 h über dem Atlantik, bevor sie die letzten 20 h über Land zum Messort gelangten. Im Gegensatz hierzu stammen die Luftmassen des 01.08. aus Schweden bzw. Norwegen, ehe sie über das Meer nach Deutschland gelangten. Die Verweildauer über der Nordsee ist hier mit ca. 38 h deutlich geringer als bei den Luftmassen des 31. Juli. Dies erklärt die unterschiedlichen Anteile an gealtertem Seesalz.
- b) Luftmassen, die längere Zeit über ländlichem Gebiet verweilen, zeigen hohe Anteile an mineralischen Partikeln. Wie an den Messtagen 10. und 11. August zu sehen ist, taucht diese Partikelart in beiden Größenbereichen auf. Ihre Anteile betragen an den beiden Tagen zwischen 17 % und 25 %.
- c) Hohe Anteile an kohlenstoffhaltigen und "Abgaspartikeln" werden an

Tagen beobachtet, an denen der Wanderungsweg des Aerosols Ballungsgebiete überquerte. Dies ist deutlich am 31.07.98 zu sehen, an dem das Aerosol über Frankreich und Westdeutschland nach Lindenberg gelangte. Ähnlich verhält es sich mit dem Aerosol, welches am 1. August gemessen wurde. Die Luftmassen passierten in den letzten ca. 20 Stunden die Niederlande und Norddeutschland. Diese Wanderungswege führen zu Anteilen von 18 bis 35 % kohlenstoffhaltigen Partikeln und bis zu 25 % "Abgaspartikel" in der feinen Größenfraktion. Der hohe Anteil von kohlenstoffhaltigen Partikeln am 9. August (ca. 30 % in beiden Größenbereichen) erklärt sich durch den Transport des Aerosols über Berlin, kurz bevor das Aerosol gemessen wurde.

3.4.2 Genauere Lokalisierung von Aerosolquellen

Zusätzlich zu den allgemeinen Korrelationen zwischen Partikelchemie und Herkunft der Luftmassen lässt die Methode zusammen mit der Berechnung der Trajektorien auch eine genauere Bestimmung der Aerosolquellen zu. Für die folgende Art der Quellenidentifizierung sind jedoch Messungen von Aerosolen mit sehr ähnlichen Wanderungswegen notwendig, die sich nur durch geringe, spezifische Abweichungen voneinander unterscheiden. Diese Art der Quellenidentifizierung erlaubt durch den Vergleich der beiden Messungen eine Lokalisierung der Aerosolquellen.

Eine genauere Untersuchung der Trajektorien der Messtage 10. bzw. 11. August zeigt, dass das Aerosol an beiden Tagen sehr ähnliche Wanderungswege besitzt. Beide Luftmassen entstammen (gemäß den 96 h Trajektorien) dem Atlantik, bevor sie Norwegen, Schweden und anschließend die Ostsee passieren. Danach beschreiben die beiden Trajektorien unterschiedliche We-



Abbildung 3.22: Rückgerechnete Luftmassentrajektorien mit zugehöriger Zusammensetzung der Aerosols

ge. Während die Luftmassen vom 10. August von der Ostsee fast geradlinig nach Lindenberg gelangen, passieren die Luftmassen vom 11. August noch Teile von Polen, der Tschechischen Republik und Deutschland. Ein genauerer Blick auf die Zeiten (Tabelle 3.15), die sich die Partikel über dem Meer bzw. über dem Land aufhalten, zeigt, dass sich diese für die beiden Tage ähneln.

Datum	Land (nah)	Land (fern)	Meer (nah)	Meer (fern)
10.08.98	12 h	48 h	6 h	24 h
11.08.98	42 h	24 h	24 h	

Tabelle 3.15: Vergleich der Verweildauern des Aerosols für den 10. und 11. August

Die Verweildauern über Land belaufen sich für beide Aerosole auf ca. 60 h und über Meer auf ca. 24 h. Werden für diese beiden Tage nur die relativen Anteile der jeweiligen Partikeltypen am Gesamtaerosol betrachtet, so lassen sich hier nur ähnlich allgemeine Aussagen wie im vorangegangenen Abschnitt treffen. Auffällig ist zudem, dass am 11. August der Anteil an gealtertem Seesalz mit 27 % deutlich geringer ist als am 10. August mit 56 %, obschon die Zeiten, die die Luftmassen über dem Meer verbringen, vergleichbar sind. Hinzu kommt, daß die Luft des 11. August deutlich höhere Partikelkonzentrationen aufweist. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich erklären, wenn aus diesen relativen Angaben mit Hilfe der Einlasseffizienzen und den absoluten Partikelzahlen, die mittels Partikelzählern gewonnen wurden, die absoluten Partikelanzahlkonzentrationen berechnet werden. Abbildung 3.23 zeigt größenaufgelöst das Verhältnis der absoluten Anzahlkonzentrationen vom 11.08. (c_{Partikel}(11.08.98)) zu denen vom 10.08. (c_{Partikel}(10.08.98)).

Hierbei zeigt sich, dass die Verhältnisse der absoluten Partikelanzahlen der gealterten Seesalzpartikel in dem groben Größenbereich um den Wert



Abbildung 3.23: Verhältnisse der absoluten Anzahlkonzentrationen

1 liegen. Dies bedeutet, dass an beiden Tagen das Aerosol etwa mit den gleichen Konzentrationen an Seesalz beladen ist. Dies ist aufgrund der gleichen Verweildauern der Luftmassen über dem Meer auch zu erwarten. Die höheren Anzahlkonzentrationen an Partikeln lassen sich somit nur über die beiden anderen Partikelarten erklären. Wie in der Abbildung 3.23 zu sehen ist, unterscheiden sich die Konzentrationen mineralischer Partikel in allen Größenbereichen um den Faktor vier bis fünf. Ebenso zeigt sich vom 10.08. zum 11.08. ein Zuwachs der kohlenstoffhaltigen Partikel in der feinen Partikelfraktion um den Faktor drei bis vier.

Die höheren Anzahlkonzentrationen am 11.08. beruhen also auf einem Zuwachs an mineralischen und kohlenstoffhaltigen Partikeln. Da diese Art von Partikeln mit großer Wahrscheinlichkeit nur über dem Land aufgenommen werden kann und die Wanderungswege der Luftmassen über Skandinavien sehr ähnlich sind, lässt dies nur den Schluss zu, dass die zusätzlichen Partikel von den Luftmassen bei ihrer Wanderung über Polen, der Tschechischen Republik, bzw. dem Osten Deutschlands aufgenommen wurden. Skandinavien hingegen stellt eine deutlich schwächere Quelle für kohlenstoffhaltige und mineralische Partikel dar als Polen, die Tschechischen Republik und Deutschland. Durch den Vergleich zweier Luftmassen lassen sich die Aerosolquellen somit auf ein begrenztes Gebiet einschränken.

Wie das Beispiel gezeigt hat, lassen sich mit dieser Methode, durch Vergleich von Aerosolen verschiedener Tage, mit leicht unterschiedlichen Trajektorien, die Quellen für die einzelnen Aerosoltypen genauer lokalisieren. Diese Methode kann durch kontinuierliche Messungen an einem Standort über längere Zeit noch deutlich verfeinert werden, da sich durch eine Vielzahl von Wanderungswegen des Aerosols die einzelnen, für längere Zeit stabilen Quellen, noch genauer lokalisieren lassen.

Diese Methode zur Bestimmung lokaler Partikelquellen geht über die von [Polissar et al., 1998] und [Maenhaut, 2001] hinaus. Im Gegensatz zu diesen Ansätzen werden die Aerosolquellen hier nicht anhand einzelner Markerverbindungen, sondern anhand der chemischen Zusammensetzung der Partikelklassen bestimmt. Somit ist eine genauere Zuordnung der Partikeltypen zu den Aerosolquellen möglich.

Kapitel 4

Zusammenfassung

Aerosole sind technologisch, gesundheitlich und atmosphärisch von großer Bedeutung. Hierbei spielt neben der Größenverteilung der Partikel vor allem ihre chemische Zusammensetzung eine wesentliche Rolle, da diese Parameter z.B. bestimmen, ob ein eingeatmetes Partikel in der Lage ist, die Lunge zu schädigen. Ebenso bestimmt die chemische Zusammensetzung auch die Einflüsse, die ein Partikel auf atmosphärische Prozesse hat. So bestimmt sie mit, ob ein in die Atmosphäre eingebrachtes Partikel z.B. in der Lage ist, Wasser zu binden und es somit zur Wolkenbildung beitragen kann. Um diese Prozesse zu verstehen ist eine genaue Kenntnis der Eigenschaften der einzelnen Aerosolpartikel nötig.

Die in der Arbeitsgruppe entwickelte bipolare on-line Lasermassenspektrometrie [Hinz et al., 1996] ist in der Lage, größenaufgelöst die chemische Zusammensetzung einzelner Aerosolpartikel zu bestimmen. Bei dieser Art der Analyse fallen mitunter mehrere tausend Einzelpartikelspektren an, die verarbeitet und interpretiert werden müssen. Dies geschieht bei der Lasermassenspektrometrie mittels des LAMPAS 2 Instruments durch den Fuzzy-Clustering Algorithmus c-means, der die Vielzahl an Einzelspektren zu Klassen zusammenfasst.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Strategien zur Auswertung der Spektrendaten mittels des Fuzzy c-means Algorithmus entwickelt. Diese wurden sowohl anhand von zweidimensionalen Testdatensätzen, als auch an 600dimensionalen realen Datensätzen getestet. Als Resultat erhält man zwei Ansätze um große Spektrenanzahlen (\gg 1000 Spektren) computergestützt und weitestgehend automatisiert auszuwerten. Bei dem einen Verfahren wird die Auswertung an einzelnen Datensätzen, d.h. an Untermengen des Gesamtaerosols durchgeführt. Auf diese Weise erhält man pro Einzeldatensatz mehrere Partikelklassen, welche dann durch Vergleich aller Auswertungen zusammengefasst werden können.

Bei dem anderen Verfahren werden alle gemessenen Partikelspektren zusammengefasst und ausgewertet. Hierbei erhält man einen Satz von repräsentativen Partikelspektren, die das Gesamtaerosol beschreiben.

Ein Vergleich der beiden Verfahren zeigt, dass sich das erste Verfahren weniger gut automatisieren lässt (Vergleich der Einzelergebnisse geschieht nicht durch den Computer), dafür aber mehr Details über die Aerosolzusammensetzung und deren zeitlichen Veränderung enthält. Dies gilt vor allem für Partikeltypen, die im Gesamtaerosol nur einen kleinen Anteil haben, deren Eigenschaften aber für die Interpretation eines der Teildatensätze notwendig ist. Das zweite Verfahren eignet sich zur automatisierten Charakterisierung des Gesamtaerosols. Hierbei wird nur ein Schritt der Auswertung, nämlich die Festlegung der Klassenanzahl, nicht durch den Computer durchgeführt. Es bietet eine weniger detaillierte Aussage über die Aerosolzusammensetzung als das erste Verfahren, ist jedoch leichter automatisierbar.

Es wurde gezeigt, dass sich das Aerosol, welches während der LACE 98

Messkampagne an sieben Tagen und in fünf Größenklassen gemessen wurde, durch 10 repräsentative Partikelklassen beschreiben lässt. Die jeweiligen Eigenschaften des Aerosols an den verschiedenen Tagen erklären sich durch unterschiedliche Anteile der einzelnen Aerosolklassen am Gesamtaerosol.

Im Rahmen dieser Arbeit erlaubte die Reduzierung der Daten auf nur 10 Klassen erstmals die erfolgreiche Synthetisierung der wichtigsten, nachgewiesenen Partikelklassen im Labor. Dies geschah im Hinblick auf die korrekte chemische Interpretation der gemessenen Spektren und die Möglichkeit weitere Partikeleigenschaften aus den Spektren zu ermitteln. So wurde am Beispiel der optischen Eigenschaften gezeigt, dass es mit Hilfe der synthetisierten Partikel möglich ist, weitere Aerosolparameter aus den massenspektrometrischen Untersuchungen zu gewinnen.

Die vorliegende Arbeit schafft die Grundlagen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einzelner Aerosolpartikel in komplexen Populationen bzw. zur chemischen Interpretation der mit der LAMPAS 2 Methode gemessenen Massenspektren. Es wurden erstmals große Datensätze mit mehreren Tausend Spektren weitestgehend automatisch mit Hilfe des Fuzzy-Algorithmus ausgewertet und ihre wesentlichen Partikelklassen bestimmt. Weiterhin wurde gezeigt, dass es möglich und sinnvoll ist, synthetische Partikel auf der Basis der Klassenspektren herzustellen, um weitere Eigenschaften des atmosphärischen Aerosols mit zusätzlichen Messmethoden zu bestimmen. Zudem wurde anhand meteorologischer Daten gezeigt, dass die Beschreibung des Aerosols durch wenige Partikeltypen eine einfache Korrelation der chemische Zusammensetzung der Partikel mit weiteren Aerosoldaten erlaubt. Sie kann somit z.B. zur Bestimmung langzeitstabiler Aerosolquellen benutzt werden.

Im Hinblick auf die Methode steht aufgrund dieser Arbeit zukünftig einerseits die Entwicklung eines effizienteren Einlasssystems (speziell für Partikel mit $d_{aer} < 0.5 \ \mu m$) an, um höhere Messraten zu erzielen. Andererseits ist die Entwicklung einer aktiven Triggerung mit höherer Zeitauflösung und höherer Stabilität erforderlich, um alle Partikel mit konstanter Bestrahlungsstärke ionisieren zu können und damit eine unterschiedliche Fragmentierung gleicher Partikeltypen zu vermeiden.

Im Hinblick auf die atmosphärische Anwendung der Methode sind weitere Messungen an verschiedenen festen Standorten, sowie von synthetischen Partikeln notwendig, um die chemischen Daten zusammen mit weiteren Aerosoldaten zu erfassen und in einer Datenbank zu speichern. Dies erlaubt auf Dauer eine Korrelation der chemischen Zusammensetzung der Partikel mit physikalischen Daten und eine Bestimmung langzeitstabiler Aerosolquellen. Diese Ergebnisse können dann unmittelbar in verbesserte Klimaberechnungen einfließen.

Literaturverzeichnis

- [Andreae, 1983] M.O. Andreae, Soot Carbon and Excess Fine Potassium: Long-Range Transport of Combustion Derived Aerosols. Science 220, 1148-1151, 1983.
- [Andreae and Crutzen, 1997] M.O. Andreae, and P.J. Crutzen, Biogeochemical sources and role in atmospheric derived aerosols. *Science*, 220, 1052-1058,1997.
- [Ansmann et al., 2002] Lindenberg Aerosol Characterization Experiment 1998 (LACE 98): Overview. J. Geophys. Res. 107(D21), 8129, 2002.
- [Artaxo et al., 1994] P. Artaxo, F. Gerab, M. A. Yamasoe, and J. V. Martins, Fine mode aerosol composition at three long-term atmospheric monitoring sites in the Amazon Basin. J. Geophys. Res. 99, 22,857-22,868, 1994.
- [Anttila et al., 1995] P. Anttila, P. Paatero, U. Tapper, and O.Järvinen, Source Identification of Bulk wet Deposition in Finland by Positive Mtrix Factorization. Atmos. Env. 29, 1705-1718, 1995.

- [Bezdek, 1973] J. C. Bezdek, Fuzzy Mathematics in Pattern Classification. Ph. D. Thesis, Applied Math. Center, Cornwell University, Ithaca, 1973.
- [Busch et al., 1995] B. Busch, E. Ferron, E. Karg, A. Silberg, and J. Heyder, The growth of atmospheric particles in moist air. J. Aerosol Sci. 26, Suppl.1, 435-436, 1995.
- [Busch and Wiedensohler, 1998] B. Busch, and A. Wiedensohler, Hygroscopicity of atmospheric particles during the ACE-2 experiment on the research vessel Prof. Vodjanitsky. J. Aerosol Sci., 29, 271-272, 1998.
- [Busch et al., 2002] B. Busch, K. Kandler, L. Schütz, and C. Neusüß, Hygroscopic properties and water-soluble volume fraction of atmospheric particles in the diameter range from 50 nm to 3.8 μm during LACE 98. J. Geophys. Res., 107(D21), 10.1029/2000JD000228, 2002.
- [Carson et al., 1997] P.G.Carson, M.V. Johnston, and D.M. Murphy, Realtime Monitoring of the Surface and Total Composition of Aerosol Particles, *Aerosol Sci. Technol.* 26, 291-300, 1997.
- [Charlson et al., 1992] R.J. Charlson, S.E. Schwartz, J.M. Hales, R.D. Cess, J.A. Coakley Jr., J.E. Hansen, and D.J. Hoffmann, Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols. *Science* 255, 423-430, 1992.
- [Cheng und Dahneke, 1979] Y.S. Cheng, and B.E. Dahneke, Properties of Continuum Source Particle Beams: II. Beams Generated in Capillary

Expansions. J. Aerosol Sci 10, 363-368, 1979.

- [Cheng et al, 1993] Y.S. Cheng, E. B. Barr, I. A. Marschall, and J. P. Mitchell, Calibration and Performance of an API Aerosizer. J. Aerosol Sci. 24, 501-514, 1993.
- [Crutzen and Arnold, 1986] P. J. Crutzen, and F. Arnold, Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: a major cause for the springtime ,,ozone hole". *Nature* 324, 651-655, 1986.
- [Dahneke, 1973] B. Dahneke, Aerosol Beam Spektrometry. Nature Phys. Sci 244, 54-55, 1973.
- [Dahneke et al., 1974] B.E. Dahneke, H. Flachsbart, F.J. Mönig, and N. Schwarzer, Cooling of Particles in Aerosol Beams. In: Rarefield Gas Dynamics. K. Karamcheti(Rd.) Acadmic Press, New York, 1974.
- [Dahneke, 1978] B. Dahneke, Aerosol Beams. In: Recent Developments in Aerosol Science. D.T. Shaw (Ed.) John Wiley & Sons, New York, Chapter 9, 1978.
- [Dale et al., 1996] H. J. Dale, R. Knochenmuss, and R. Zenobi, Graphite/Liquid Mixed Matrices for Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry. Anal. Chem. 68, 3321-3329, 1996.

[De Bock et al., 1994] L.A. De Bock, H. Van Malderen, and R.E. Van Grie-

ken, Individual Aerosol Particle Composition Variations in Air Masses Crossing the North Sea. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1513 - 1520, 1994.

- [Dotter et al., 1996] R. N. Dotter, C. H. Smith, M. K. Young, P. B: Kelly, A. D. Jones, E. M. McCauley, and D. P. Y. Chang, Laser Desorption/Ionization Time-ofFlight Mass Spectrometry of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Anal. Chem. 68, 2319-2324, 1996
- [Dreisewerd et al., 1995] K. Dreisewerd, M. Schürenberg, M. Karas, and F. Hillenkamp, Influence of the Laser Intensity and Spot Size on the Desorption of Molecules and Ions in Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization With a Uniform Beam Profile. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 141, 127-148, 1995.
- [Duda and Hard, 1973] R. Duda, and P. Hart, Pattern Classification and Scene Analysis. Wiley, New York, 1973.
- [Dunn, 1974] J.C. Dunn, A Fuzzy Relative of the ISODATA Process and its Use in Detecting Compact, Well seperated Clusters. *Journ. Cybern.* 3, 95-104, 1974.
- [Ebert et al., 2000] M. Ebert, S. Weinbruch, P. Hoffmann, and H.M. Ortner, Chemical Characterization of North Sea Aerosol Particles. J.Aerosol Sci. 31, 2000, 613-632.
- [Ebert, 2000] M.Ebert, Chemische Charakterisierung mariner und kontinentaler Aerosolpartikel mit Hilfe der Totalreflexionsröntgenfluoreszenzana-

lyse und der hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie. Dissertation, TU Darmstadt, Fachbereich Chemie, 2000.

- [Ebert et al., 2002] M. Ebert, S. Weinbruch, A. Rausch, G. Gorzawski, P. Hoffmann, H. Wex, and G. Helas, Complex Refractive Index of Aerosols During LACE 98 as Derived From the Analysis of Individual Particles. J. Geophys. Res. 107(D21), 8121, 2002.
- [Eichel et al., 1996] C. Eichel, M. Krämer, L. Schütz, and S. Wurzler, The Water-Soluble Fraction of Atmopheric Aerosol Particles and its Influence on Cloud Microphysics. J. Geophys. Res. 101, 29499 -29510, 1996.
- [Fenn et al., 1989] J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S.F. Wong, and C.M. Whitehouse, Electrospray Ionization for Mass Spectrometry of Large Biomolecules. *Science*, 246, p.64-71, 1989.
- [Gard et al., 1997] E. Gard, J.E. Mayer, B.D. Morrical, T. Dienes, D.P. Fergenson, and K.A. Prather, Real-Time Analysis of Individual Atmospheric Aerosol Particles: Design and Performance of a Portable ATOFMS. *Anal. Cem.* 69 (20), 4083-4091, 1997.
- [Gard et al., 1998] E.E. Gard, M.J. Kleemann, D.S. Gross, L.S. Hughes, J.O. Allen, B.D. Morrical, D.P. Fergenson, T. Dienes, M.E. Gälli, R.J. Johnston, G.R. Call, and K.A. Prather, Direct Observation of the Heterogeneous Chemistry in the Atmosphere. *Science* 279, 1184-1187, 1998.

- [Gieray, 1991] R. Gieray, Mikroanalytische Untersuchungen zur Wolken- und Nebelbildung mittels laserinduzierter Massenspektroskopie, Röntgenfluoreszenzanalyse, Ionenchromatographie und naßchemischer Verfahren. Dissertation, Universität Hohenheim, 1991.
- [Gieray et al., 1993] R. Gieray, G. Lammel, G. Metzig, and P.H. Wieser, Size dependent single particle and chemical bulk analysis of droplets and interstitial particles in an orographic cloud. Atmos. Res. 30, 263 - 293, 1993.
- [Gieray et al., 1997] R. Gieray, P.H. Wieser, T. Engelhardt, E. Swietlicki, H.-C. Hansson, B. Mentes, D. Orsini, B. Martinsson, B. Svenningson, K.J. Noone, and J. Heintzenberg, Phase partitioning of aerosol constituents in cloud based on single particle and bulk analysis. *Atmos. Env.* 31-16, 2491 - 2502, 1997.
- [Gorzawski et al., 1999] G. Gorzawski, A. Rausch, M. Ebert, S. Weinbruch, P. Hoffmann, and G. Helas, Elemental and Phase Composition of Aerosols Sampled During LACE 98. J. Aerosol Sci. 30S1, S517-S518,1999.
- [Graedel and Crutzen, 1994] T.E. Graedel, and P.J. Crutzen, Chemie der Atmosphäre. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1994.
- [Greiner, 1989] W. Greiner, Lasermikrosondenmassenspektrometrie von atmosphärischen Aerosolpartikeln im Größenbereich zwischen 0,1 und 10 Mikrometer. Dissertation Universität Hohenheim, 1989.

- [Graßl, 1995] H. Graßl, Der veränderte Energiehaushalt der Erde. Phys. Bl. 51, 487-492, 1995.
- [Hänel, 1988] G. Hänel, Single Scattering Albedo, Asymetriy Parameter, Apparent Refractive Index, and Apparent Soot Content of dry Atmospheric Particles. Applied Optics 27, 11, 2287-2296, 1988.
- [Hänel, 1994] G. Hänel, Optical properties of atmospheric particles: complete parameter sets obtained through polar photometry and an improved inversion technique. *Applied Optics* 33, 30, 7187-7199, 1994.
- [Harrison and Kitto, 1990] R.M. Harrison, and A.-M.N. Kitto, Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for gaseous and particulate pollutans. *Atmos. Environ.* 24A, 2633-2640, 1990.
- [Heintzenberg, 1989] J. Heintzenberg, Fine Particles in the Global Troposphere. *Tellus* 41B, 149-160, 1989.
- [Henning et al, 2003] S. Henning, E. Weingartner, M. Schwikowski, H. W. Gäggeler, R. Gehrig, K.-P. Hinz, A. Trimborn, B. Spengler, and U. Baltensperger, Seasonal variation of water-soluble ions of the aerosol at the high-alpine site Jungfraujoch (3580 m asl). J. Geophys. Res., 108(D1), 4030, 2003.
- [Hertzberg, 2001] Andreas Hertzberg, Betriebsstrategien für einen Ottomotor mit Direkteinspritzung und NOx-Speicher-Katalysator *Dissertation*,

- [Heyder and Gebhart, 1986] J. Heyder and J. Gebhart, Light scattering by single particles. In Physical and Chemical Characterization of Individual Airborne Particles. K.R. Spurny (ed.), Ellis Horwood, Ltd., Chichester, Chapter 5, 1986.
- [Hidy, 1984] G.M. Hidy, Aerosols. Academic Press, Inc, Orlando, FL. 1984.
- [Hinds, 1999] William C. Hinds, Aerosol Technology. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999
- [Hinz et al., 1994] K.-P. Hinz, R. Kaufmann, and B. Spengler, Laser-Induced Mass Analysis of Single Particles in the Airborne State. Anal. Chem. 66, 2071-2076, 1994.
- [Hinz et al., 1996] K.-P. Hinz, R. Kaufmann, and B. Spengler, Simultaneous Detection of Positive and Negative Ions From Single Airborne Particles by Real-time Laser Mass Spectrometry. *Aerosol Sci. Technol.* 24, 233-242, 1996.
- [Hinz et al., 1997] K.-P. Hinz, R. Kaufmann, R. Vogt, M. Greweling, and B. Spengler, On-line Time-of-Flight Laser Mass Spectrometry of Automobile Exhaust Particles. Proceedings of the 45th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Palm Springs, 1997.

- [Hinz et al., 1999] K.-P. Hinz, M. Greweling, F. Drews, and B. Spengler, Data Processing in On-Line Mass Spectrometry of Inorganic, Organic or Biological Airborne Particles. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 10, 648-660, 1999.
- [Hinz, 1999] K.-P. Hinz, Bipolare On-line Lasermassenspektrometrie zur Characterisierung von Aerosolpartikeln. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1999.
- [Hinz et al., 2003] K.-P. Hinz, A. Trimborn, E. Weingartner, S. Henning, U. Baltensperger, and B. Spengler, Aerosol Single Particle Compositions Determined at Jungfraujoch During a Winter Field Campaigne. Atmos. Env., 2003, submitted.
- [Höppner et al., 1997] F. Höppner, F. Klawonn, and R.Kruse, Fuzzy Clusteranalyse: Verfahren für die Bilderkennung, Klassifizierung und Datenanalyse. Vieweg, Wiesbaden, 1997.
- [Hoffmann et al., 2002] T. Hoffmann, R. Bandur, S. Hoffmann, and B. Warscheid, On-line characterization of gaseous and particulate organic analytes using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Spectrochim. Acta* 57B, 1635-1648, 2002.
- [Horvath, 1981] H. Horvath, The University of Vienna telephotometer. Atmos. Environ. 15, 2537-2546, 1981.

- [Horvath, 1996] H. Horvath, Experimental Calibration for Aerosol Light Absorption Measurements Using the Integrating Plate Method - Summary of the Data. J. Aerosol Sci. 28(7), 1149-1161, 1996.
- [Horvath, 1998] H. Horvath, Influences of Atmospheric Aerosols Upon the Global Radiation Balance, In Atmospheric Particles IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry on Environmental Systems Vol.5, Ed. R.M. Harrison, R. Van Grieken, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [Jacobson, 2001] M.Z. Jacobson, Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature* 409, 695-697, 2001.
- [Jayne et al., 2000] J.T. Jayne, D.C. Leard, X. Zhang, P. Davidovits, K.A. Smith, C.E. Kolb, and D.R. Worsnop, Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. *Aerosol Sci. Technol.* 33, 49-70, 2000.
- [Johnston and Wexler, 1995] M.V. Johnston, and A.S. Wexler, MS of Individual Aerosol Particles. Anal. Chem. 67, 721A-726A, 1995.
- [Johnston, 2000] M.V. Johnston, Sampling and analysis of individual particles by aerosol mass spectrometry. J. Mass. Spectrom. 35, 585-595, 2000.
- [Kandler, 2002] K. Kandler, Hygroskopische Eigenschaften atmospärischer Partikel in kontinentalen Luftmassen. Dissertation, Johannes Gutenberg

Universität Mainz, 2002.

- [Kane et al., 2001] D.B. Kane, B. Oktem, and M.V. Johnston, Nanoparticle Detection by Aerosol Mass Spectrometry. Aerosol Sci. Technol. 34, 520-527, 2001.
- [Karas et al., 1987] M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, and F. Hillenkamp, Matrix-assisted Ultraviolet Laser Desorption of Non-volatile Compounds. J. Mass Spectrom. Ion Processes 78, 53-68, 1987.
- [Karas and Hillenkamp, 1988] M. Karas, and F. Hillenkamp, Laser Desorption Ionization of Proteins With Molecular Mass Exceeding 10,000 Daltons. Anal. Chem. 60, p.2299-2301, 1988.
- [Kaufmann et al., 1980] R. Kaufmann, P. Wieser, and R. Wurster, Application of the Laser Microprobe Mass Analyzer LAMMA in Aerosol Research. Scanning Electron Microscopy, SEM Inc, AMF O'Hare (Chicago), 607-622, 1980.
- [Kester et al., 1967] I. Kester, D. Duedall, R. Connor, and I. Pytcowicz, Preparation of Artificial Seawater. *Limnol. and Oceanogr.* 12, 176, 1967.

[Kiehl, 1999] Solving the Aerosol Puzzle. Science 283, 1273-1275, 1999.

[Kievit, 1995] O. Kievit, Development of a Laser Mass Spectrometer for Aerosols. Dissertation, Technische Universität Delft, 1995.

- [Kingston et al., 1998] H.M. "Skip" Kingston, D. Huo, Y. Lu, and S. Chalk, Accuracy in Species Analysis: Speciated Isotope Dilution Mass Spectrometry (SIDMS) Exemplified by the Evaluation of Chromium Species. Spectrochim. Acta 53B, 299-309, 1998.
- [Knutson und Whitby, 1975] E.O. Knutson, and K.T. Whitby, Aerosol classification by electric mobility. J. Aerosol Sci. 6, 443-451, 1975.
- [Koepke et al., 1997] P. Köpke, M. Hess, I. Schult, and E. P. Schettle, Global Aerosol Data Set. Report No. 243, Max-Planck-Institut f
 ür Meteorologie, Hamburg, 1997.
- [Kückelmann et al., 2000] U. Kückelmann, B. Warscheid, and T. Hoffmann, On-Line Characterization of Organic Aerosols Formed from Biogenic Precursors Using Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry. Anal. Chem. 72, 1905-1912, 2000.
- [Liu und Pui, 1975] B.Y.H. Liu, and D.Y.H. Pui, On the performance of the electrical aerosol analyzer. J. Aerosol Sci. 6, 249-264, 1975.
- [Liu et al., 1995] P. Liu, P. J. Ziemann, D. B. Kittelson, and P.H. McMurry, Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: I. Theory of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions. Aerosol Sci. Technol. 22, 293-313, 1995.

[Maenhaut, 2001] W. Maenhaut, Inorganic Tracers for Aerosol Source Ap-

pointment: Analytical Techniques and Selected Results. J. Aerosol Sci.32, Suppl. 1, 327-328, 2001.

- [Mamane und Gottlieb, 1992] Y. Mamane, and J. Gottlieb, Nitrate Formation on Sea-Salt and Mineral Particles - a Single Particle Approach. Atmos. Environ. 26A, 1763-1769, 1992.
- [McKeown et al., 1991] P.J. McKeown, M.V. Johnston, and D.M. Murphy, On-line Single-particle Analysis by Laser Desorption Mass Spectrometry. Anal. Chem. 61, 2069-2074, 1991.
- [Mercer, 1973] T.T. Mercer, Aerosol Technology in Hazard Evaluation, Academic Press, New York, 1973.
- [Middlebrook et al., 2003] A.M. Middlebrook, D.M. Murphy, S.-H. Lee, D.S. Thomson, K.A. Prather, R.J. Wenzel, D.-Y. Liu, D.J. Phares, K.P. Rhoads, A.S. Wexler, M.V. Johnston, J.L. Jimenez, J.T. Jayne, D.R. Worsnop, I. Yourshaw, J.H. Seinfeld, and R.C. Flagan, A Comparison of Particle Mass Spectrometers During the 1999 Atlanta Supersite Project. J. Geophys. Res. 108 (D7), 8424, 2003.
- [Mie, 1908] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. Ann. d. Phys. 25, 377-445, 1908.
- [Murphy and Thomson, 1997] D.M. Murphy, and D.S. Thomson, Chemical Composition of Single Particles at Idaho Hill. J. Geophys. Res. 102, 6325-6368, 1997.

- [Neusüß et al., 2000] C. Neusüß, M. Pelzing, A. Plewka, and H. Herrmann, A new Analytical Approach for Size-resolved Speciation of Organic Compounds in Atmospheric Aerosol Particles: Methods and First Results. J. Geophys. Res. 105, 4513-4527,2000.
- [Neusüß et al., 2000a] C. Neusüß, D. Weise, W. Birmili, H. Wex, A. Wiedensohler, und D. Covert, Size-segregated chemical, gravimetric and number distribution-derived mass closure of the aerosol in Sagres, Portugal during ACE-2. *Tellus* 52B, 169-184, 2000.
- [Neusüß et al., 2002] C. Neusüß, H. Wex, W. Birmili, A. Wiedensohler, C. Koziar, B. Busch, E. Brüggemann, T. Gnauk, M. Ebert, and D.S. Covert, Characterization and Parameterization of Atmospheric Particle Number-, Mass, and Chemical-Size Distributions in Central Europe During LACE 98 and MINT. J. Geophys Res. 107(D21), 8127, 2002.
- [Noble and Prather, 1996] C.A. Noble, and K.A. Prather, Real-Time Measurements of Correlated Size and Composition Profiles of Individual Atmospheric Aerosol Particles. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2667-2680, 1996.
- [Pesava and Horvath, 1997] P. Pesava, and H. Horvath, Comparison of two Measurement Methods for Spectral Extinction Coefficients of the Atmospheric Aerosol. J. Aerosol Sci. 28, 661-662, 1997.
- [Phares et al., 2003] D.J. Phares, K.P.Rhoads, M.V. Johnston, and A.S. Wexler, Size-resolved Ultrafine Particle Composition Analysis 2. Hou-

ston. J. Geophys. Res. 108(D7), 8420, 2003.

- [Polissar et al., 1998] A.V. Polissar, P.K. Hopke, J.M. Harris, B.A. Bodhaine, and E.G. Dutton, Source Regions for Atmospheric Aerosol Measured in the Western Arctic. J. Aerosol Sci. 29, Suppl. 1, 513-514, 1998.
- [Prather et al., 1994] K.A. Prather, T. Nordmeyer, and K. Salt, Real-time Characterization of Individual Aerosol Particles Using Time-of-flight Mass Spectrometry. Anal. Chem. 66, 1403-1407,1994.
- [Ravishankara, 1997] A.R. Ravishankara, Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere. Science 276, 1058-1065, 1997.
- [Reilly et al., 2000] P.T.A. Reilly, A.C. Lazar, R.A. Gieray, W.B. Ehitten, and J.M. Ramsey, The Elucidation of Charge-Transfer-Induced Matrix Effects in Environmental Aerosols Via Real-Time Aerosol Mass Spectral Analysis of Individual Airborne Particles. *Aerosol Sci Technol.* 33, 135-152, 2000.
- [Schneider et al. 2003] J. Schneider, S. Borrmann, A.G. Wollny, M. Bläsner, N. Mihalopoulos, K. Oikonomou, J. Sciare, A. Teller, Z. Levin, and D. R. Worsnop, Online mass spectrometric aerosol measurements during the MINOS campaign (Crete, August 2001). Atmos. Chem. Phys. Discuss. 3, 3907-3938, 2003.

[Seidl and Horvath, 1997] S. Seidel, and H. Horvath, Measurement of the

Scattering Coefficient Through Integration by Specular Reflection. J. Aerosol Sci. 28, 57-58,1997.

- [Seidl et al., 1999] S. Seidel, H. Wex, W. Kaller, and H. Horvath, Extinction, Absorption and Scattering Coefficients Measured With Three Different Instruments During LACE 98 - A Comparison. J. Aerosol Sci. 28, 479-480,1999.
- [Silva and Prather, 1997] P.J. Silva, and K.A. Prather, On-Line Characterization of Individual Particles from Automobile Emissions. Aerosol Sci. Technol. 31, 1074-1080, 1997.
- [Solomon, 1990] S. Solomon, Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozon depletion. *Nature* 347, 347-354, 1990.
- [Song et al., 1999] X. Song, P.K. Hopke, D.P. Fergenson, and K.A. Prather, Classification of Single Particles Analyzed by ATOFMS Using an Artificial Neural Network, ART-2A. Anal. Chem. 71, 860-865, 1999.
- [Spengler et al., 1998] B. Spengler, K.-P. Hinz, R. Kaufmann, M. Greweling, A. Trimborn, and A. Drews, Characterization of Aerosol Microparticles by On-line Laser Mass Spectrometry. In: Advances in Mass Spectrometry. E.J. Karjalainen, A.E. Hesso, J.E. Jalonen, U.P. Karjalainen (Eds.) Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 14,473-496, 1998.
- [Suess and Prather, 1999] D.T. Suess, and K.A. Prather, Mass Spectrometry of Aerosols. *Chem. Rev.* 99, 3007-3035, 1999.
- [Suits and Lee] A.G. Suits, and Y. T. Lee, Reactive Scattering. In: Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook. G.W.F. Drake (Ed.) Woodbury, New York: AIP Press, 1996.
- [Swietlicki et al., 2000] E. Swietlicki, J. Zhou, D.S. Covert, K. Hämeri, B. Busch, M. Väkeva, U. Dusek, O.H. Berg, A. Wiedensohler, P. Aalto, J. Mäkelä, B.G. Martinsson, G. Papaspiropoulos, B. Mentes, G. Frank, and F. Stratmann, Hygroscopic properties of aerosol particles in the northeastern Atlantic during ACE2. *Tellus B* 52, 201-227, 2000.
- [Tan et al., 2002] P.V. Tan, O. Malpica, G.J.Evans, S. Owega, and M.S. Fila, Chemically- Assigned Classification of Aerosol Mass Spectra. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 13, 826-838, 2002.
- [Tourmann and Kaufmann, 1989] J.L. Tourmann, and R. Kaufmann, LAM-MA Untersuchungen an Si=2-Stäuben sowie mineralreichen Grubenstäuben in Zusammenhang mit ihrer Toxizität. Silikosebericht Nordrhein-Westfahlen 27, 97-103,1989.
- [Tourmann and Kaufmann, 1993] J.L. Tourmann, and R. Kaufmann, Laser Microprobe Mass Sectrometry (LAMMS) of Coal Mine Dusts: Single Particle Analysis and Toxicity Correlation. Intern. J. Environ. Anal. Chem, 52, 215-227, 1993.
- [Treiger et al., 1995] B. Treiger, I. Bondarenko, H. Van Malderen, and R. Van Grieken, Elucidating the composition of atmospheric aerosols through the combined hierarchical, non-hierarchical and fuzzy cluste-

ring of large electron probe microanalysis data sets. *Analytica Chim.* Acta 317, 33-51,1995.

- [Trimborn et al., 2000] A. Trimborn, K.-P. Hinz, and B. Spengler, Online Analysis of Atmospheric Particles with a Transportable Laser Mass Spectrometer. Aerosol Sci. Technol. 33, 119-201, 2000.
- [Trimborn et al., 2002] A. Trimborn, K.-P.Hinz, and B. Spengler, Online Analysis of Atmospheric Particles with a Transportable Laser Mass Spectrometer During LACE 98. J. Geophys. Res., 107(D21), 8132, 2002.
- [van Wuijckhuijse et al., 2000] A.L. van Wuijckhuijse, M.A. Stowers, Ch.E. Kientz, J.C.M. Marijnissen, and B. Scarlett, Bioaerosol detection by aerosol tof-mass spectrometry. J. Aerosol Sci. 31, Supp.1, 1013-1014, 2000.
- [Vogt et al., 2003] R. Vogt, U.Kirchner, V. Scheer, K.P. Hinz, A. Trimborn, and B. Spengler, Identification of Diesel Exhaust Particle at an Autobahn, Urban and Rural Location Using Single-particle Mass Spectrometry. J. Aerosol Sci. 34, 319-337, 2003.
- [Wachering, 1990] H. Wachernig, Partikelanalyse mit dem Aerosizer durch Flugzeitmesseung. TIZ inernational, Powder Magazine 114, 257-260, 1990.
- [Warscheid and Hoffmann., 2001] B. Warscheid, and T. Hoffmann, On-line measurements of α -pinene ozonolysis products using an atmospheric

pressure chemical ionization ion-trap mass spectrometer. *Atmos. Environ.*, 35, 2927-2940, 2001.

- [Warscheid et al., 2001] B. Warscheid, A. Trimborn, T. Hoffmann, K.-P. Hinz, and B. Spengler, Real-Time Particle Laser Mass Spectrometry (LDI-TOFMS) and On-Line Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry (APCI-MS) for the Characterization of Organic Aerosols. Proceedings of the 49th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Chicago, Illinois, 2001.
- [Warscheid and Hoffmann, 2002] B. Warscheid, and T. Hoffmann, Direct Analysis of Highly Oxidised Organic Aerosol Constituents by On-line ion Trap Mass Spectrometry in the Negative-ion Mode. *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 16, 496-504, 2002.
- [Weis and Ewing, 1999] D.D. Weis, and G.E. Ewing, The Reaction of Nitrogen Dioxide with Sea Salt Aerosol. J. Phys. Chem. 103, 4865-4873, 1999.
- [Whitby, 1978] K.T. Whitby, The Physical Characteristics of Sulfur Aerosols. Atmos. Environ. 12, 135-159, 1978.
- [Wieser et al., 1980] P. Wieser, R. Wurster, and H. Seiler, Identification of Airborne Particles by Laser Induced Mass Spectroscopy. Atmospheric Environment. 14, 485-494, 1980.

- [Wieser et al., 1981] P. Wieser, R. Wurster, and U.Haas, Application of LAMMA in Aerosol Research. Anal. Chem. 308, 260-269, 1981.
- [Wieser und Wurster, 1986] P. Wieser, and R. Wurster, Application of Laser-Microprobe Mass Analysis to Particle Collections. In: *Physical and Chemical Characterization of Individual Airborne Particles* K.R. Spurny (Ed.) Ellis Horwood Ltd, Chichester, 251-270, 1996.
- [Xie et al., 1994] Y. Xie, P.K. Hopke, and D. Wienke, Airborne Particle Classification With a Combination of Chemical Composition and Shape Index Utilizing an Adaptive Resonance Artificial Neural Network. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1921-1928, 1994.
- [Xhoffer et al., 1991] C. Xhoffer, P. Bernard, R. Van Grieken, and L. Van der Auwera, Chemical Characterizaion and Source Apportionment of Individual Aerosol Particles over the North Sea and the English Channel Using Multivariate Techniques. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1470-1478, 1991.
- [Xhoffer et al.,1992] C. Xhoffer, L. Wouters, R. Van Grieken, Characterization of Individual Particles in the North Sea Surface LAyer and Underlying Seawater, *Environ. Sci. Technol.* 26, 2151-2162, 1992.
- [Zimmermann, 1995] H.-J. Zimmermann (Hrsg.), Datenanalyse: Anwendung von DataEngine mit Fuzzy Technologien und neuronalen Netzen. VDI-Verl., Düsseldorf, 1995.

- [Zimmermann et al., 1997] R. Zimmermann, H. J. Heger, A. Kettrup, and U. Boesel, A Mobile REMPI-TOFMS Device for On-line Analysis of Aromatic Pollutants in Waste Incinerator Flue Gases: First Results. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 11, 1095-1102, 1997.
- [Zimmermann et al., 2003] R. Zimmermann, T. Ferge, M. Gälli, and R. Kalsson, Application of single-particle laser desorption/ionization time-offlight mass spectromery for detection of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot particles originationg from an industrial combustion process. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 17, 851-859, 2003.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Theoretische Sammeleffizienz gemäß PM10 Standard	17
2.2	Schematischer Aufbau eines PM10 Einlasses für große Volu-	
	menströme	18
2.3	Strömungstrajektorien bei der Probennahme mit a) $\mathbf{U}_g\ll\mathbf{U}_p,$	
	b) $U_g < U_p$, c) $U_g = U_p$ und d) $U_g > U_p$	20
2.4	Gesamtübersicht über das LAMPAS 2 Instrument	22
2.5	Strömung an a) Skimmer und b) Lochblende	25
2.6	Größenkalibrierung mittels Latexpartikeln	27
2.7	Richtung der gestreuten Strahlungsleistung $\mathcal{P}(\Theta,\phi,n_k,\alpha,\lambda)$.	28
2.8	Streuverhalten von Partikeln deren Durchmesser in der Größen-	
	ordnung der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts liegt ($\lambda=532~{\rm nm}$	n,
	$\alpha=1$)	30
2.9	Strahlengang des Detektions- und Ionisationslaser strahls $\ .\ .$	31
2.10	Streulichtsignale bei Partikelbewegung durch Detektionslaser $% \mathcal{A}$.	33
2.11	Schemazeichnung des Time-Of-Flight Massenspektrometers	36
2.12	Schematischer Ablauf der Synthese von Salz(misch) partikeln $% \mathcal{A}$.	51
2.13	Schematischer Ablauf der Synthese von Kohlenstoff-Salzmisch-	
	partikeln (CSM3) ausgehend von Kohlenstoffpartikeln (C) und	
	einer Salzmischung (SM).	53
2.14	Schematischer Ablauf der Synthese von Salzpartikeln mit or-	
	ganischen Komponenten	54

3.1	Berechnete Klassenzentren bei verschiedener Klassenanzahl $\ldots~63$
3.2	Berechnete Klassenzentren für 6 Klassen mit voneinander ab-
	weichender Iterationszahl
3.3	Grafische Darstellung einer hierarchischen Clusteranalyse von
	5 Clusterzentren
3.4	Partikelklassen des Aerosols aus 2 Komponenten
3.5	Partikelklassen des Aerosols aus 2 Komponenten
3.6	Extinktionskoeffizienten einiger "Salzlösungen" aus denen at-
	mosphärisch relevante Partikel synthetisiert wurden $\ . \ . \ . \ . \ 81$
3.7	Spektren eines Ammoniumsulfatpartikels gemessen bei 193 nm
	Ionisationswellenlänge (Partikeldurchmesser $\mathbf{d}_{aer}{=}~0,5~\mu\mathrm{m})$ 83
3.8	Spektren von Verbrennungsaschepartikeln mit a) hoher Be-
	strahlungsstärke und b) mit niedriger Bestrahlungsstärke, ge-
	messen mit LAMPAS 2 bei $\lambda=337,1$ nm (d_{aer}=1\mu{\rm m}) 86
3.9	Vergleich der Spektren von synthetischen Seesalzpartikeln, die
	a) Signale größerer Clusterionen und b) nur Signale bei kleinen
	Massen zeigen (d_{aer}{=}1,5~\mu{\rm m},\lambda{=}193~{\rm nm},{\rm P}{=}5{\cdot}10^9~{\rm W/cm^2}) 87
3.10	Die vier Partikelklassen des Testaerosols
3.11	Partikel klassen der 1,0 $\mu{\rm m}$ Partikel vom 10.08.98 \hdots 96
3.12	Spektren 1-5 der 10 repräsentativen Klassen
3.13	Spektren 6-10 der 10 repräsentativen Klassen
3.14	Größenteilung der Partikelklassen vom 06.08.1998 $\ .$ 106
3.15	Vergleich der mit verschiedenen Methoden gemessenen Mas-
	senanteile bzw. Anzahlanteile der Größenklasse bis $\mathrm{d}_{aer} <~0,\!6$ -
	$1,2 \ \mu m$ (je nach Methode)

3.16	Vergleich der Spektren von Einzelpartikeln des a) natürlichem
	gealterten Seesalz und b) synthetisiertem gealterten Seesalz
	(Partikeldurchmesser: $d_{aer} = 1 \ \mu m$)
3.17	Vergleich a) des Musterspektrums der atmosphärischen und b)
	Einzelspektrum eines synthetischen Kohlenstoff-Salz-Gemischs
	(Partikelgröße $d_{aer} = 0.8 \ \mu m$)
3.18	Spektren eines a) atmosphärischen und b) synthetischen Salz-
	partikels mit organischen Komponenten ($\lambda_{ion}{=}337{,}1\mathrm{nm},\mathrm{d}_{aer}{=}0{,}8\mu\mathrm{m})128$
3.19	REM-Aufnahme der biologischen Probe
3.20	Musterspektren der a) biogenen Kohlenstoffpartikel und b) der
	Pollenprobe
3.21	Vergleich der a) Klasse der atmosphärischen mineralischen
	Partikel mit b) einer Klasse des SAE-Staubs
3.22	Rückgerechnete Luftmassentrajektorien mit zugehöriger Zu-
	sammensetzung der Aerosols
3.23	Verhältnisse der absoluten Anzahlkonzentrationen 151
4.1	Berechnete Partikelklassen der Norit SX Kohlenstoffpartikel . 190
4.2	Berechnete Partikelklassen des Aerosols aus der Eisen-/Salpeter-
	säurelösung
4.3	Berechnete Partikelklassen vom 31.07.1998 (d_{aer} = 0,2 \ \mu {\rm m}). . 193
4.4	Berechnete Partikelklassen vom 31.07.1998 (d_{aer} = 0,5 \ \mu {\rm m}) . . 194
4.5	Berechnete Partikelklassen vom 31.07.1998 (d_{aer} = 0,8 \ \mu {\rm m}) . . 195
4.6	Berechnete Partikelklassen vom 31.07.1998 $(\mathrm{d}_{aer}=1,0~\mu\mathrm{m})$. . 196
4.7	Berechnete Partikelklassen vom 31.07.1998 (d_{aer} = 1,5 ~\mu{\rm m}) . . 197
4.8	Berechnete Partikelklassen vom 01.08.1998 (d_{aer} = 0,2 \ \mu {\rm m}) . . 198
4.9	Berechnete Partikelklassen vom 01.08.1998 (d_{aer} = 0,5 \ \mu {\rm m}) . . 199
4.10	Berechnete Partikelklassen vom 01.08.1998 (d_{aer} = 0,8 \ \mu {\rm m}) . . 200

4.11 Berechnete Partikelklassen vom 01.08.1998 ($d_{aer} = 1,0 \ \mu m$) . . 201 4.12 Berechnete Partikelklassen vom 01.08.1998 ($d_{aer} = 1.5 \ \mu m$) . . 202 4.13 Berechnete Partikelklassen vom 05.08.1998 (d_{aer} = $0,2 \ \mu m$) . . 203 4.14 Berechnete Partikelklassen vom 05.08.1998 (d_{aer} = 0,5 μ m) . . 204 4.15 Berechnete Partikelklassen vom 05.08.1998 ($d_{aer} = 0.8 \ \mu m$) . . 205 4.16 Berechnete Partikelklassen vom 05.08.1998 (d_{aer} = 1,0 μ m) . . 206 4.17 Berechnete Partikelklassen vom 05.08.1998 (d_{aer} = 1,5 μ m) . . 207 4.18 Berechnete Partikelklassen vom 06.08.1998 (d_{aer} = $0,2 \ \mu m$) . . 208 4.19 Berechnete Partikelklassen vom 06.08.1998 (d_{aer} = 0,5 μ m) . . 209 4.20 Berechnete Partikelklassen vom 06.08.1998 (d_{aer} = 0,8 μ m) . . 210 4.21 Berechnete Partikelklassen vom 06.08.1998 (d_{aer} = 1,0 μ m) . . 211 4.22 Berechnete Partikelklassen vom 06.08.1998 ($d_{aer} = 1.5 \ \mu m$) . . 212 4.23 Berechnete Partikelklassen vom 09.08.1998 ($d_{aer} = 0.2 \ \mu m$) . . 213 4.24 Berechnete Partikelklassen vom 09.08.1998 ($d_{aer} = 0.5 \ \mu m$) . . 214 4.25 Berechnete Partikelklassen vom 09.08.1998 ($d_{aer} = 0.8 \ \mu m$) . . 215 4.26 Berechnete Partikelklassen vom 09.08.1998 (d_{aer} = 1,0 μ m) . . 216 4.27 Berechnete Partikel
klassen vom 09.08.1998 (d_{aer} = 1,5 \ \mu{\rm m}) .
. 217 4.28 Berechnete Partikelklassen vom 10.08.1998 ($d_{aer} = 0.2 \ \mu m$) . . 218 4.29 Berechnete Partikelklassen vom 10.08.1998 (d_{aer} = $0.5 \ \mu m$) . . 219 4.30 Berechnete Partikelklassen vom 10.08.1998 ($d_{aer} = 0.8 \ \mu m$) . . 220 4.31 Berechnete Partikelklassen vom 10.08.1998 (d_{aer} = 1,0 μ m) . . 221 4.32 Berechnete Partikelklassen vom 10.08.1998 (d_{aer} = 1,5 μ m) . . 222 4.33 Berechnete Partikelklassen vom 11.08.1998 (d_{aer} = 0,2 \ \mu {\rm m}).
. 223 4.34 Berechnete Partikelklassen vom 11.08.1998 ($d_{aer} = 0.5 \ \mu m$) . . 224 4.35 Berechnete Partikelklassen vom 11.08.1998 ($d_{aer} = 0.8 \ \mu m$) . . 225 4.36 Berechnete Partikelklassen vom 11.08.1998 (d_{aer} = 1,0 μ m) . . 226 4.37 Berechnete Partikelklassen vom 11.08.1998 (d_{aer} = 1,5 μ m) . . 227

4.38	Größenteilung der	Partikelklassen	vom	31.07.1998	•	•	•	 228
4.39	Größenteilung der	Partikelklassen	vom	01.08.1998	•	•	•	 228
4.40	Größenteilung der	Partikelklassen	vom	05.08.1998	•	•	•	 229
4.41	Größenteilung der	Partikelklassen	vom	06.08.1998	•	•	•	 229
4.42	Größenteilung der	Partikelklassen	vom	09.08.1998	•	•	•	 230
4.43	Größenteilung der	Partikelklassen	vom	10.08.1998	•	•	•	 230
4.44	Größenteilung der	Partikelklassen	vom	11.08.1998				 231

Tabellenverzeichnis

2.1	Ausschnitt aus einer Bewertungsmatrix
3.1	Parameter des zweidimensionalen Datensatzes 64
3.2	Summe der euklidischen Abstände der berechneten zu den vor-
	gegebenen Clusterzentren
3.3	Auflistung der charakteristischen Ionen der beiden Partikelty-
	pen des binären Systems
3.4	Berechnete Anteile der beiden eingesetzten Aerosolarten $\ .\ .\ .\ 74$
3.5	Ionisationswellenlängen in der Partikelanalytik und Beispiele $\ . \ 78$
3.6	Identifikation einiger PAK-Signale
3.7	Anzahl der gefundenen Partikelklassen vom 10.08.1998 \ldots . 97
3.8	Zuordnung der Klassen der LAMPAS-Klassifizierung zu den
	empirisch gewonnenen übergeordneten Partikelklassen $\ .\ .\ .\ 113$
3.9	Zusammensetzung der synthetischen gealterten Seesalzpartikel 136
3.10	Zusammensetzung der synthetischen Kohlenstoff-Salzmischpar-
	tikel
3.11	Spezifische Signale der mineralischen Partikelprobe
3.12	Spezifische Signale der Pollenprobe
3.13	Brechungsindices ausgewählter Partikeltypen
3.14	Single Scattering Albedo ausgewählter Partikeltypen 144

3.15	Vergleich der Verweildauern des Aerosols für den 10. und 11.
	August
4.1	Vektoren (Dimension 1 bis 10) der Klassifizierung des 20-di-
	mensionalen Beispiels mit vorgegebenem Zentrum x, berech-
	netem Zentrum Cl $\mathbf{x}(9$ Iter) mit 9 Iterationen und berechnetem
	Zentrum Cl $x(245$ Iter) mit 245 Iterationen
4.2	Vektoren (Dimension 11 bis 20) der Klassifizierung des 20-
	dimensionalen Beispiels mit vorgegebenem Zentrum x, berech-
	netem Zentrum $\operatorname{Cl} x(9 \operatorname{Iter})$ mit 9 Iterationen und berechnetem
	Zentrum Cl x(245 Iter) mit 245 Iterationen
4.3	Auflistung der Ionen, die während LACE 98 in den Partikeln
	nachgewiesen wurden

Anhang

em	45	
eben	mit 2	
orgeg	(ter)	
nit vo	245]	
els m	JI X(
eispi) um.	
en B	Zentr	
ional	tem 7	
mens	chnet	
20-di	bere	
des 2	pun	
gun.	onen	
ifizieı	erati	
(lass)	t 9 It	
der I	·) mi	
10)) Iter	
l bis	01 x(9	
ion) um	
mens	Zentr	
ı (Di	tem 7	
torer	chne	
: Vek	bere	
e 4.1:	m x,	
abell	entru	
Ĥ	ž	Ē

	THIN	711110	d1m3	dım4	dimb	dim6	dim7	dim8	dim9	$\dim 10$
Zentrum 1	178,43	153, 79	176,90	162, 31	155, 26	0,00	115,16	190, 25	120, 39	120, 27
Cl 1 (9 Iter.)	177,70	154,10	177,00	163,60	155,70	0,00	115,40	189,70	120,50	119,50
Cl 1 (245 Iter.)	179,90	153,40	177,00	172,70	156,60	47, 24	73,67	162, 30	124, 30	76,29
Zentrum 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	170,63
Cl 2 (9 Iter.)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	170,60
Cl 2 (245 Iter.)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	170,60
Zentrum 3	0,00	0,00	0,00	188,94	130,65	187,50	145,60	0,00	0,00	130, 49
Cl 3 (9 Iter.)	0,00	0,00	0,00	189, 20	130,70	186,40	145,40	0,00	0,00	130,50
Cl 3 (245 Iter.)	0,24	0,20	$0,\!22$	192, 30	129,70	183,80	145,40	0,15	0, 17	130, 30
Zentrum 4	178, 75	152, 16	177, 35	105, 45	0,00	0,00	0,00	139,74	188, 17	0,00
Cl 4 (9 Iter.)	178,70	152,10	177,20	105,70	0,00	0,00	0,00	139,40	$188,\!20$	0,00
Cl 4 (245 Iter.)	178,70	152,10	177,20	106,00	$0,\!43$	0,38	0,01	139,40	188,00	0,01
Zentrum 5	153,08	107,99	152, 73	190,94	0,00	0,00	0,00	137, 12	114,02	0,00
Cl 5 (9 Iter.)	153, 10	108,00	152,70	190,90	0,00	0,00	0,00	137,10	114,00	0,00
Cl 5 (245 Iter.)	153,20	108, 10	152,80	190,90	0,50	0,45	0,00	137,00	114,10	0,00
Zentrum 6	183,64	152, 29	177,78	189,55	159, 12	132,47	0,00	114,05	131, 11	0,00
Cl 6 (9 Iter.)	183,60	152, 30	176,80	188,90	158,10	130,80	0,00	114, 10	131,10	0,00
Cl 6 (245 Iter.)	0,24	0,20	0,23	185,80	131,80	189,00	145,00	0,15	0,17	130, 30

188

Iterationen.

Zentrum x, berechnetem Zentrum Cl x(9 Iter) mit 9 Iterationen und berechnetem Zentrum Cl x(245 Iter) mit 245 ņ Iterationen.

dim11	$\dim 12$	$\dim 13$	$\dim 14$	$\dim 15$	$\dim 16$	dim17	dim18	$\dim 19$	$\dim 20$	
Zentrum 1	0,00	0,00	126,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl 1 (9 Iter.)	0,00	0,00	126, 30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl 1 (245 Iter.)	0,00	0,00	80,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	49,50	0,00
Zentrum 2	158, 33	0,00	140, 27	174,61	162, 41	112,63	199, 31	0,00	134,80	124, 22
Cl 2 (9 Iter.)	158,80	0,00	140, 20	175,80	162, 10	112, 10	198,50	0,00	134,20	123,59
Cl 2 (245 Iter.)	158,80	0,00	140, 20	175,80	162, 10	112,10	198,50	0,00	134,20	123,58
Zentrum 3	0,00	129,43	179, 18	0,00	135,78	0,00	0,00	0,00	183,65	0,00
Cl 3 (9 Iter.)	0,00	128,40	177,50	0,00	138, 20	0,00	0,00	0,00	181,80	0,00
Cl 3 (245 Iter.)	0,00	123, 20	181,80	0,00	133,40	0,00	0,00	0,00	182, 30	0,00
Zentrum 4	135,16	0,00	111,98	0,00	0,00	0,00	141,85	0,00	123, 77	174, 75
Cl 4 (9 Iter.)	136,40	0,00	111,90	0,00	0,00	0,00	141,00	0,00	123,40	175,52
Cl 4 (245 Iter.)	136,00	0,00	111,60	0,00	0,00	0,00	140,60	0,00	123,40	175,02
Zentrum 5	0,00	119,02	0,00	0,00	0,00	125,60	133, 19	156, 14	191,94	0,00
Cl 5 (9 Iter.)	0,00	119,90	0,00	0,00	0,00	126, 30	132,50	156,50	191,80	0,00
Cl 5 (245 Iter.)	0,00	119,50	0,00	0,00	0,00	125,90	132,00	155,90	191,60	0,00
Zentrum 6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	136, 83	0,00
Cl 6 (9 Iter.)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	136,80	0,00
Cl 6 (245 Iter.)	0,00	133,50	172,50	0,00	143,00	0,00	0,00	0,00	181,20	0,00



Abbildung 4.1: Berechnete Partikelklassen der Norit SX Kohlenstoffpartikel



Abbildung 4.2: Berechnete Partikelklassen des Aerosols aus der Eisen-/Salpetersäurelösung

Bezeichnung	Kationen	Anionen	Masse / u
Aluminium	Al ⁺		27
Ammonium	NH_4^+		18
Blei	Pb ⁺		206 / 207 / 208
Chlor		Cl-	35 / 37
Eisen	Fe^+		56
Kalium	K ⁺		39 / 41
Kalzium	Ca ⁺		40
Kohlenstoff(cluster)	C_n^+	C_n^-	$n{\cdot}12$
Lithium	Li ⁺		6 / 7
Magnesium	Mg ⁺		24
Natrium	Na^+		23
Nitrate		NO_2^-	46
		NO_3^-	62
Nitratcluster	$Na_2NO_3^+$		108
		$NaN_2O_4^-$	115
		$NaN_2O_5^-, KN_2O_4^-$	131
		$NaN_2O_6^-, KN_2O_5^-$	147
Phosphate		PO_2^-	63
		PO_3^-	79
		$H_2 PO_4^-$	97
Sulfate		SO_3^-	80
		HSO_4^-	97

Tabelle 4.3: Auflistung der Ionen, die während LACE 98 in den Partikeln nachgewiesen wurden



Abbildung 4.3: Berechnete Partikel
klassen vom 31.07.1998 (d $_{aer}$ = 0,2 $\mu {\rm m})$



Abbildung 4.4: Berechnete Partikelklassen vom 31.07.1998 (d $_{aer}$ = 0,5 $\mu {\rm m})$



Abbildung 4.5: Berechnete Partikel
klassen vom 31.07.1998 (d_{aer} = 0,8 \ \mu{\rm m})



Abbildung 4.6: Berechnete Partikelklassen vom 31.07.1998 (d $_{aer}$ = 1,0 $\mu {\rm m})$



Abbildung 4.7: Berechnete Partikel
klassen vom 31.07.1998 (d $_{aer}$ = 1,5
 $\mu {\rm m})$



Abbildung 4.8: Berechnete Partikelklassen vom 01.08.1998 (d_{aer} = 0,2 ~\mu {\rm m})



Abbildung 4.9: Berechnete Partikelklassen vom 01.08.1998 (d $_{aer}$ = 0,5 $\mu {\rm m})$



Abbildung 4.10: Berechnete Partikelklassen vom 01.08.1998 (d_{aer} = 0,8 \ \mu {\rm m})



Abbildung 4.11: Berechnete Partikelklassen vom 01.08.1998 (d_{aer} = 1,0 ~\mu{\rm m})



Abbildung 4.12: Berechnete Partikelklassen vom 01.08.1998 (d_{aer} = 1,5 \ \mu {\rm m})



Abbildung 4.13: Berechnete Partikelklassen vom 05.08.1998 (d_{aer} = 0,2 \ \mu {\rm m})



Abbildung 4.14: Berechnete Partikelklassen vom 05.08.1998 (d $_{aer}$ = 0,5 $\mu {\rm m})$



Abbildung 4.15: Berechnete Partikelklassen vom 05.08.1998 (d_{aer} = 0,8 \ \mu {\rm m})



Abbildung 4.16: Berechnete Partikelklassen vom 05.08.1998 (d_{aer} = 1,0 ~\mu{\rm m})



Abbildung 4.17: Berechnete Partikelklassen vom 05.08.1998 (d $_{aer}$ = 1,5 $\mu {\rm m})$



Abbildung 4.18: Berechnete Partikelklassen vom 06.08.1998 (d_{aer} = 0,2 \ \mu {\rm m})


Abbildung 4.19: Berechnete Partikelklassen vom 06.08.1998 (d_{aer} = 0,5 \ \mu {\rm m})



Abbildung 4.20: Berechnete Partikelklassen vom 06.08.1998 (d_{aer} = 0,8 \ \mu {\rm m})



Abbildung 4.21: Berechnete Partikelklassen vom 06.08.1998 (d_{aer} = 1,0 ~\mu{\rm m})



Abbildung 4.22: Berechnete Partikelklassen vom 06.08.1998 (d_{aer} = 1,5 \ \mu {\rm m})



Abbildung 4.23: Berechnete Partikelklassen vom 09.08.1998 (d_{aer} = 0,2 \ \mu {\rm m})



Abbildung 4.24: Berechnete Partikelklassen vom 09.08.1998 (d_{aer} = 0,5 \ \mu {\rm m})



Abbildung 4.25: Berechnete Partikelklassen vom 09.08.1998 (d_{aer} = 0,8 \ \mu {\rm m})



Abbildung 4.26: Berechnete Partikelklassen vom 09.08.1998 (d $_{aer}$ = 1,0 $\mu {\rm m})$



Abbildung 4.27: Berechnete Partikelklassen vom 09.08.1998 (d_{aer} = 1,5 \ \mu {\rm m})



Abbildung 4.28: Berechnete Partikelklassen vom 10.08.1998 (d $_{aer}$ = 0,2 $\mu {\rm m})$



Abbildung 4.29: Berechnete Partikel
klassen vom 10.08.1998 (d_{aer} = 0,5 \ \mu{\rm m})



Abbildung 4.30: Berechnete Partikelklassen vom 10.08.1998 (d_{aer} = 0,8 \ \mu {\rm m})



Abbildung 4.31: Berechnete Partikelklassen vom 10.08.1998 (d_{aer} = 1,0 ~\mu{\rm m})



Abbildung 4.32: Berechnete Partikel
klassen vom 10.08.1998 (d_{aer} = 1,5 \ \mu{\rm m})



Abbildung 4.33: Berechnete Partikelklassen vom 11.08.1998 (d_{aer} = 0,2 \ \mu {\rm m})



Abbildung 4.34: Berechnete Partikel
klassen vom 11.08.1998 (d_{aer} = 0,5 \ \mu{\rm m})



Abbildung 4.35: Berechnete Partikelklassen vom 11.08.1998 (d_{aer} = 0,8 \ \mu {\rm m})



Abbildung 4.36: Berechnete Partikelklassen vom 11.08.1998 (d_{aer} = 1,0 ~\mu{\rm m})



Abbildung 4.37: Berechnete Partikelklassen vom 11.08.1998 (d_{aer} = 1,5 $\mu \mathrm{m})$



Abbildung 4.38: Größenteilung der Partikelklassen vom 31.07.1998



Abbildung 4.39: Größenteilung der Partikelklassen vom 01.08.1998



Abbildung 4.40: Größenteilung der Partikelklassen vom 05.08.1998



Abbildung 4.41: Größenteilung der Partikelklassen vom 06.08.1998



Abbildung 4.42: Größenteilung der Partikelklassen vom 09.08.1998



Abbildung 4.43: Größenteilung der Partikelklassen vom 10.08.1998



Abbildung 4.44: Größenteilung der Partikelklassen vom 11.08.1998

Dank

Dies ist mein Dank an alle Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich in dieser Zeit tatkräftig unterstützt haben. Im Besonderen bedanke ich mich bei den folgenden Personen:

Herrn Prof. Dr. B. Spengler danke ich für die Bereitstellung der Arbeitsmittel, insbesondere des LAMPAS 2 Instruments, die Unterstützung bei den für die Arbeit wichtigen Messkampagnen und die Betreuung dieser Arbeit.

Herr Prof. Dr. D. Meiners danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und das stete Interesse, das er für meine Arbeit, auch über weite Entfernungen hinweg, entgegengebracht hat.

Herrn Dr. K.-P. Hinz danke ich für die Einführung in die on-line Lasermassenspektrometrie, die vielen fruchtbaren Diskussionen, Anregungen und die tatkräftige Unterstützung.

Herrn W. Bouschen danke ich für die gute Zusammenarbeit, die vielen (nicht nur fachbezogenen) Diskussionen und seine Seelenruhe, die er meinem manchmal aufbrausenden Gemüt entgegengebracht hat.

Herrn Dr. D. Kirsch danke ich für die zahlreichen Diskussionen und die Hilfe bei chemischen Fragen.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen und elektronischen Werkstätten, insbesondere bei Herrn B. Münstermann, Herrn R. Eck und Herrn G. Klossek möchte ich für die Hilfe bei dem Aufbau und der steten Verbesserung des LAMPAS 2 Instruments danken.

Bei den Programmierern der Professur für Analytische Chemie bedanke ich mich für die gute Unterstütztung, vor allem wenn "mal eben schnell" ein kleines Programm benötigt wurde.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Lasermedizin der Universität Düsseldorf, des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Würzburg und der Professur für Analytische Chemie der Universität Gießen möchte ich mich für die freundliche Atmosphäre und die stets gute Zusammenarbeit bedanken.

Besonders möchte ich mich bei meinem Vater und Frau Dr. Dagmar Kohlgrüber für ihre unermüdliche private und fachliche Unterstützung bedanken.