

Lehrstuhl für Physikalische Chemie  
der Technischen Universität München

*Ein Lasermassenspektrometer zum Nachweis aromatischer Spurenstoffe:  
Meßinstrumententwicklung und Anwendungen zur Charakterisierung von Rauchgasen und  
Aerosolpartikeln aus Biomasseverbrennungsprozessen*

**Thorsten Erik Hauler**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität  
München zur Erlangung des Akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. P. Schieberle

Prüfer der Dissertation: 1. apl. Prof. Dr. U. Boesl-von Grafenstein

2. Univ.-Prof. Dr. Dr.h.c. (RO) A. Kettrup

Die Dissertation wurde am 01.12.2004 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 22.02.2005 angenommen.



---

## Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle all jenen danken, die direkt oder indirekt an der Entstehung dieser Arbeit beteiligt waren. Mein besonderer Dank gilt

- Herrn Prof. Dr. A. Kettrup am Institut für Ökologische Chemie des GSF-Forschungszentrums in Neuherberg für die freundliche Aufnahme an seinem Institut sowie die Bereitstellung einer hervorragenden Infrastruktur
- Herrn Prof. Dr. U. Boesl am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU München für seine herzliche und hilfreiche Betreuung und zahlreiche wertvolle Ratschläge
- Herrn Prof. Dr. R. Zimmermann für die Bereitstellung des interessanten Themas und wichtige Diskussionsbeiträge
- den ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Boesl an der TU München/Garching und Zimmermann am GSF-Forschungszentrum in Neuherberg, Herrn Dr. V. Diestelrath, Herrn Dipl.-Phys. J. Müller, Herrn Dr. J. Rink, Herrn Dipl.-Phys. Ch. Überfluß, Herrn Dipl.-Chem. R. Weishäupl, Herrn Dipl.-Chem. Th. Adam, Herrn Dr. M. Blumenstock, Herrn Dipl.-Phys. R. Dorfner, Herrn Dipl.-Chem. Th. Ferge, Herrn Frisch, Herrn Dipl.-Phys. K. Hafner, Herrn Dr. H. J. Heger, Frau Dr. M.-J. Martinez, Herrn Dr. Th. Streibel sowie den Mitarbeitern am Institut für Ökologische Chemie für die freundliche Zusammenarbeit und die gute Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich meinen Kollegen Dr. J. Maguhn, Dipl.-Phys. F. Mühlberger und Dipl.-Chem. S. Gallavardin für ihre tatkräftige Unterstützung und zahlreiche gute Gespräche
- den Mitarbeitern der Projektpartner, Herrn Dr. S. Kaesdorf, Herrn Dr. G. Warmbier, Herrn Dr. R. Brünger, Herrn G. Göritz und Herrn Dr. A. Walte sowie den Herren S. Tömmes und F. Staudt von der Firma Spectra Physics für die technische Unterstützung und den reibungslosen Informationsaustausch
- den Mitarbeitern der Zentralwerkstatt des GSF-Forschungszentrums, den Herren R. Seif, W. Dietz, S. Huber, A. Lang, R. Stocker, P. Streitenberger und D. Taubert für ihre Tatkraft und Kompetenz beim Aufbau des Meßinstrumentes und der professionellen Fertigung unzähliger Einzelteile. Auch ohne sie hätte diese Arbeit nicht entstehen können.
- den Gastwissenschaftlern Herrn Dr. Uchimura T. und Herrn Prof. E. Kasende Okuma für ihr Engagement, ihre fachliche Unterstützung sowie den Einblick in ihre Kulturen

- 
- den Mitarbeitern der Einrichtungen, an denen die *on line*-Messungen stattfanden, stellvertretend Herrn M. Davidovic (CUTEC) und Herrn G. Gerl (Klostergut Scheyern), für ihren unermüdlichen Einsatz
  - der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Finanzierung des Projektes (AZ 12447), in dessen Rahmen diese Arbeit entstehen konnte



---

# Inhalt

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>BIOMASSE ALS BRENNSTOFF</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Chemische Zusammensetzung</b>	<b>4</b>
<b>2.2</b>	<b>Relevante Verbindungen bei der Holzverbrennung</b>	<b>6</b>
2.2.1	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe in der Gasphase	7
2.2.2	Gasförmige Zersetzungsprodukte von Terpenoiden (Harz), Lignin und Zellulose	8
2.2.3	Stickstoffverbindungen	10
2.2.4	Gasförmige Produkte der Verbrennung von belastetem Altholz	10
2.2.5	Emissionsraten gas- und partikelförmiger Emissionen	11
<b>2.3</b>	<b>Chemische Eigenschaften wichtiger Stoffklassen</b>	<b>15</b>
<b>2.4</b>	<b>Auswahl der Zielsubstanzen</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>VERWENDETE METHODEN</b>	<b>19</b>
<b>3.1</b>	<b>Gasphasen- Massenspektrometrie</b>	<b>19</b>
3.1.1	Resonanzverstärkte Mehrphotonen-Ionisation und Flugzeit-Massenspektrometrie	19
3.1.2	Einphotonen- und Elektronenstoß-Ionisation	24
3.1.3	Chemische Ionisation	25
<b>3.2</b>	<b>Analyse von Feststoffen und Partikeln mittels Laserdesorption und -ionisation</b>	<b>30</b>
3.2.1	Theorie der laserinduzierten Desorption	31
3.2.2	Laserdesorption/Ionisation (LDI)	32
3.2.3	MALDI	34
3.2.4	LD-REMPI-Massenspektrometrie	36
3.2.5	Analytische Anwendungsbeispiele der LD-REMPI-Massenspektrometrie	38
3.2.6	Neueste instrumentelle Entwicklungen	41
<b>3.3</b>	<b>Thermodesorption mit Anreicherungsschritt</b>	<b>42</b>
<b>4</b>	<b>DAS MOBILE REMPI-TOF-MS-LD-MEßINSTRUMENT</b>	<b>44</b>
<b>4.1</b>	<b>Gesamtgerät</b>	<b>44</b>
<b>4.2</b>	<b>Laserdesorptions(LD)-Modus</b>	<b>46</b>
<b>4.3</b>	<b>Der Ionisationslaser</b>	<b>49</b>
<b>4.4</b>	<b>Das Flugzeit-Massenspektrometer</b>	<b>53</b>
<b>4.5</b>	<b>Kombinierter Einlaß für zeitnahe Gasphasen- und Feststoffproben-Messungen</b>	<b>56</b>
<b>4.6</b>	<b>Charakterisierung der Gasphasen-Analytik</b>	<b>62</b>

---

4.6.1	Probenstandard für die Gasphasen-Messungen und Quantifizierung	63
4.6.2	Massenauflösung und Nachweisgrenzen	64
<b>5</b>	<b>FELDMESSUNGEN</b>	<b>67</b>
<b>5.1</b>	<b>Motivation</b>	<b>67</b>
<b>5.2</b>	<b>Bildungsprozesse aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe</b>	<b>69</b>
<b>5.3</b>	<b>Messungen an einem 5 kW-Ofen</b>	<b>71</b>
5.3.1	Äußere Parameter: Ofen und Brennstoffe	72
5.3.2	Verbrennung von Weichholz	73
5.3.3	Verbrennung von Spanplatten	81
5.3.4	Verbrennung von Bahnschwellen	87
5.3.5	Verbrennung von afrikanischen Harthölzern	90
<b>5.4</b>	<b>Messungen an einem kleinskaligen Verbrennungsreaktor (50-150 kW<sub>th</sub>)</b>	<b>92</b>
5.4.1	Verwendete Meßinstrumente und Anlagendaten	92
5.4.2	Verbrennung von Weichholz	96
5.4.3	Verbrennung von Spanplatten	107
5.4.4	Verbrennung von Bahnschwellen	110
<b>5.5</b>	<b>Messungen an einer dezentralen Kleinf Feuerungsanlage (174 kW)</b>	<b>115</b>
5.5.1	Äußere Parameter: Brennstoffe, Anlagendaten und Versuchsaufbau	115
5.5.2	Verbrennung von Fichten-Holz hackschnitzeln	120
5.5.3	Verbrennung von Spanplatten	127
5.5.4	Verbrennung von Bahnschwellen	131
<b>5.6</b>	<b>Messungen an einer industriellen Pilotanlage (600 kW<sub>th</sub>)</b>	<b>133</b>
<b>6</b>	<b>LASERDESORPTION UND REMPI-NACHIONISATION VON FESTSTOFFPROBEN</b>	<b>137</b>
<b>6.1</b>	<b>Probenvorbereitung</b>	<b>137</b>
<b>6.2</b>	<b>Charakterisierung der Methode</b>	<b>138</b>
6.2.1	Probenstandard für Desorptionsproben	138
6.2.2	Massenauflösung und Nachweisgrenzen	139
6.2.3	Konzentrationen ausgewählter Substanzen an zwei Beispielen: NIST Standard-Referenzmaterial SRM 1648 und kontaminierte Erde	143
6.2.4	Linearität der Methode	144
<b>6.3</b>	<b>Untersuchung reiner Holzproben</b>	<b>145</b>
<b>6.4</b>	<b>Untersuchung von Rußproben aus der Holzverbrennung</b>	<b>150</b>
6.4.1	Untersuchung von Rußproben aus der Brennkammer einer Pilotverbrennungsanlage: Vergleich von Ergebnissen von LD-REMPI- und Lasermikrosonden-MS	150
6.4.2	Rußproben zu ausgewählten Gasphasen-Messungen	158
<b>6.5</b>	<b>Untersuchung kontaminierter Bodenproben</b>	<b>165</b>

---

<b>6.6</b>	<b>Untersuchung von Straßenstaub („urban particles“)</b>	<b>172</b>
<b>6.7</b>	<b>Untersuchung von Kaffee</b>	<b>174</b>
<b>7</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG UND ERSTE ANWENDUNG EINER THERMODESORPTIONS-/ ANREICHERUNGSEINHEIT</b>	<b>177</b>
<b>7.1</b>	<b>Konzeption</b>	<b>177</b>
<b>7.2</b>	<b>Aufbau des Gerätes</b>	<b>178</b>
<b>7.3</b>	<b>Charakterisierung</b>	<b>181</b>
<b>7.4</b>	<b>Nachweisgrenzen</b>	<b>184</b>
<b>7.5</b>	<b>Erste Feldmessungen</b>	<b>187</b>
<b>8</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>191</b>
<b>9</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>194</b>
<b>10</b>	<b>ANHANG</b>	<b>213</b>
<b>10.1</b>	<b>Summenformeln chemischer Verbindungen</b>	<b>213</b>
<b>10.2</b>	<b>Verzeichnis der Abbildungen</b>	<b>214</b>
<b>10.3</b>	<b>Verzeichnis der Tabellen</b>	<b>220</b>



## 1 Einleitung

Die Erforschung regenerativer Energiequellen ist im Hinblick auf die begrenzte Gesamtmenge an fossilen Energieträgern und die zukünftige weltweite Energieversorgung von entscheidender Bedeutung. Neben der Solarthermie besitzt die Verbrennung von Biomasse das größte Potential zur Wärme-, Strom- und Energieerzeugung [Hart 1995].

Holz als Brennstoff spielt dabei eine entscheidende Rolle. So überwog in Europa bis etwa zum Jahr 1900 die Verwendung von Holz zum Kochen und Heizen diejenige als Bau- und Werkstoff. Danach wurde der Hauptenergieträger durch Kohle, Erdöl und Erdgas abgelöst und Holz im wesentlichen der Papierherstellung zugeführt. Trotz der Bevölkerungsexplosion steht einem Weltbürger gleichbleibend etwa zwei Drittel Kubikmeter Holz pro Jahr zur Verfügung, wobei sich im Schnitt die Verwendung von Brenn- und Nutzholz die Waage halten [Schu 1993]. Nutzholz überwiegt in den Industrieländern, wo es einen Anteil von fast drei Vierteln ausmacht, umgekehrt ist die Situation in den Entwicklungsländern. Hier nimmt auch der Einschlag aufgrund der wachsenden Bevölkerung stetig zu, was angesichts der Vernichtung riesiger Waldgebiete und der damit verbundenen Auswirkungen auf das Weltklima in hohem Maße bedenklich ist. Gegenwärtig wird auf der Erde mehr Holz geerntet als Getreide, Reis und Kartoffeln zusammen, nämlich über 2 Milliarden Tonnen [Schu 1993]. In den Industrieländern steht die Nutzbarkeit dieses nachwachsenden Rohstoffes aufgrund der ressourcenschonenden Praxis – Verwendung von ausgesondertem Forstholz sowie Wiederaufforstungen – außer Frage.

Die Gewinnung von Wärme in dezentralen Kleinfeuerungsanlagen stellt gegenwärtig die wichtigste Anwendung regenerativer Energieträger dar. Am weitesten verbreitet und am wenigsten kontrollierbar dürften allerdings heimische Kleinöfen und Kamine sein, welche zwar hinsichtlich der Verbrennungsbedingungen optimiert und bezüglich des Brennstoffs reglementiert sind. Allerdings können durch unsachgemäße Handhabung die Schadstoff- und Partikelemissionen vervielfacht werden.

Ein Verdacht auf die karzinogene Wirkung von Verbrennungsprodukten besteht seit mindestens 227 Jahren, als Sir Percival Pott eine Zunahme von Hodenkrebs unter Londoner Kaminkehrern feststellte [Pott 1775]. Im Jahre 1933 konnte dann Benzo[a]pyren in Kaminruß isoliert werden, was den Verdacht eines Zusammenhangs der Krankheit mit chemischen Verbindungen erhärtete. Benzo[a]pyren gehört zur Stoffklasse der sogenannten

polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, kurz PAK, von denen einigen eine krebserregende Wirkung nachgesagt wird [WHO 1998].

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung einer kompletten chemischen Charakterisierung des Brennstoffes Holz von seiner rohstofflichen Analyse über den Nachweis von organischen Verbindungen, die bei der Holzverbrennung in unterschiedlichen Anlagen entstehen, bis hin zur Untersuchung des Verbrennungsrüßes. Zu diesem Zweck wurde ein mobiles Meßinstrument aufgebaut, das auf Basis der resonanten Lasermassenspektroskopie die geforderten Gasphasen- und Feststoffuntersuchungen ermöglichen sollte.

Zur Anwendung kam die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation in Kombination mit der Flugzeitmassenspektrometrie. Die Wahl fiel auf diese Methode, da sie zum einen für den hochaufgelösten *on line*-Nachweis organischer Verbindungen der interessierenden Stoffklasse in komplexen Matrices geeignet ist. So wurden bereits Automobilabgase, Tabakrauch sowie Hausmüll- und Sondermüllverbrennungsanlagen beprobt [Zimm 1995].

Andererseits findet die erwähnte Methode auch bei Desorptionmessungen an unterschiedlichen Feststoffmatrices Verwendung, wo sie anderen analytischen Methoden zum Teil überlegen ist [Haef 1999]. Für die vorliegende Arbeit wurde ergänzend ein Infrarot-Laser eingesetzt, der die Analytmoleküle von der festen Matrix löst und dem Ionisationslaser verfügbar macht.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit sollte die Charakterisierung des aufgebauten Meßinstrumentes sowie weiterer Meßmethoden sein. Diese wurden im Rahmen eines Projektes der Deutschen Bundesstiftung Umwelt eingesetzt, dessen Durchführung wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit war.

Voraussetzung für einen erfolgreichen Nachweis kohlenstoffhaltiger Zielverbindungen mit lasermassenspektrometrischen Methoden ist die Kenntnis der spektroskopischen Eigenschaften der betreffenden Moleküle. Beispielhaft wurden drei umweltrelevante Verbindungen ausgewählt, deren Verhalten über einen bestimmten Wellenlängenbereich betrachtet wird.

Zur Durchführung derartiger Untersuchungen muß ein durchstimmbarer Ionisationslaser verfügbar sein. In Zusammenarbeit mit einem Projektpartner entstand ein entsprechendes, auf die Anforderungen von Feldmessungen in rauer Umgebung zugeschnittenes Lasersystem. Basierend auf einer raschen qualitativen Verbesserung der existierenden Komponenten kam

ein OPO-Festkörperlaser zur Anwendung. Dieser sollte robust, bedienungsfreundlich und leistungsstark sein und stellt bezüglich des besonderen Anwendungsbereiches eine Prototypentwicklung dar.

Die Tauglichkeit des kompakten Meßinstrumentes in Bezug auf die gestellten Anforderungen soll im Rahmen dieser Arbeit belegt werden. Auch das Gesamtgerät stellt einen industriellen Prototyp dar, auf dessen Basis kostengünstige Geräte mit einem breiten Anwendungsbereich entstehen können.

## 2 Biomasse als Brennstoff

### 2.1 Chemische Zusammensetzung

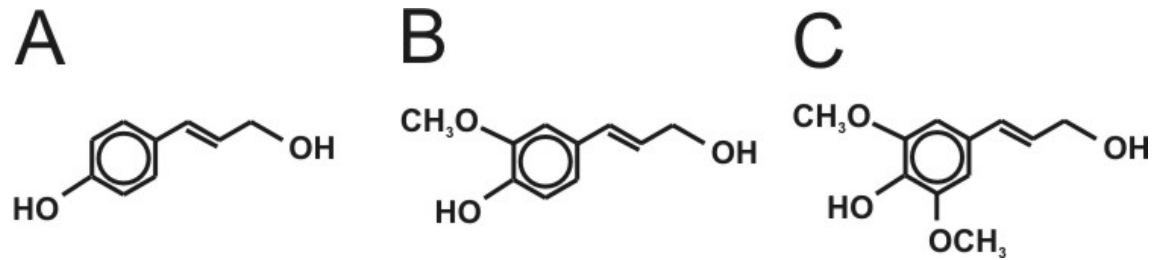
Holz besteht – wie Biomasse im Allgemeinen – im Wesentlichen aus Biopolymeren: dem Lignin (18 - 35%) und den Polysacchariden (Kohlenhydrate oder Zellulosen, 65 – 75%). Außer diesen Biopolymeren kommen geringere Mengen an Lipiden und Terpenoiden (Harz) sowie Anteile mineralischer Spezies vor. Das führt zu einer Elementzusammensetzung von 50% Kohlenstoff, 44% Sauerstoff, 6% Wasserstoff und Spuren von Metallionen.

Die genaue chemische Zusammensetzung hängt jedoch von vielen Faktoren ab, weshalb sie nicht einmal für einen einzelnen Baum exakt definiert werden kann. Grundsätzlich kann man unterscheiden zwischen Hartholz (Angiosperm) und Weichholz (Gymnosperm), beispielsweise aufgrund physikalischer Eigenschaften oder die Verteilung der drei Basiskomponenten des Lignins (siehe unten) [Pett 1984].

Die Kohlenhydrat-Fraktion besteht etwa zu zwei Dritteln aus Zellulose und zu einem Drittel aus Hemizellulose. Natürliche Zellulose ist zum Teil kristallin und setzt sich teilweise aus linearen Ketten zusammen, deren Monomere der 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose (Levoglucosan) ähnlich sind. Hemizellulosen sind Gemische von Polysacchariden und setzen sich zusammen aus Glucose, Mannose, Galactose, Xylose, Arabinose und 4-O-Methylglucuronsäure. Sie haben im Vergleich zur Zellulose ein geringeres Molekulargewicht und sind mit letzterer eng assoziiert. Zellulose und Hemizellulosen stellen die wichtigsten Strukturkomponenten der Pflanze dar. Die massiven Teile der Zellwände bestehen hauptsächlich aus Kohlenhydraten [Pett 1984].

Lignin ist ein polymerer phenolischer Stoff, der ein irreguläres dreidimensionales Netz bildet. Es besteht aus den drei Vorläufersubstanzen der Lignin-Biosynthese, die mittels Ether- und C-C-Bindungen miteinander verknüpft sind. Dabei handelt es sich um p-Coumaryl-Alkohol, der in Weich- und Harthölzern vorkommt, Coniferyl-Alkohol, der vorherrschenden Vorläufersubstanz von Weichholz-Lignin, sowie Sinapyl-Alkohol, gemeinsam mit Letzterem ein Vorläufer von Hartholz-Lignin [Pett 1984]. Abbildung 1 zeigt die Strukturformeln dieser Basis-Alkohole des Holzlignins.





**Abbildung 1:** Strukturformeln der drei Hauptbestandteile des Lignins: p-Coumaryl-Alkohol (A), Coniferyl-Alkohol (B) und Sinapyl-Alkohol (C)

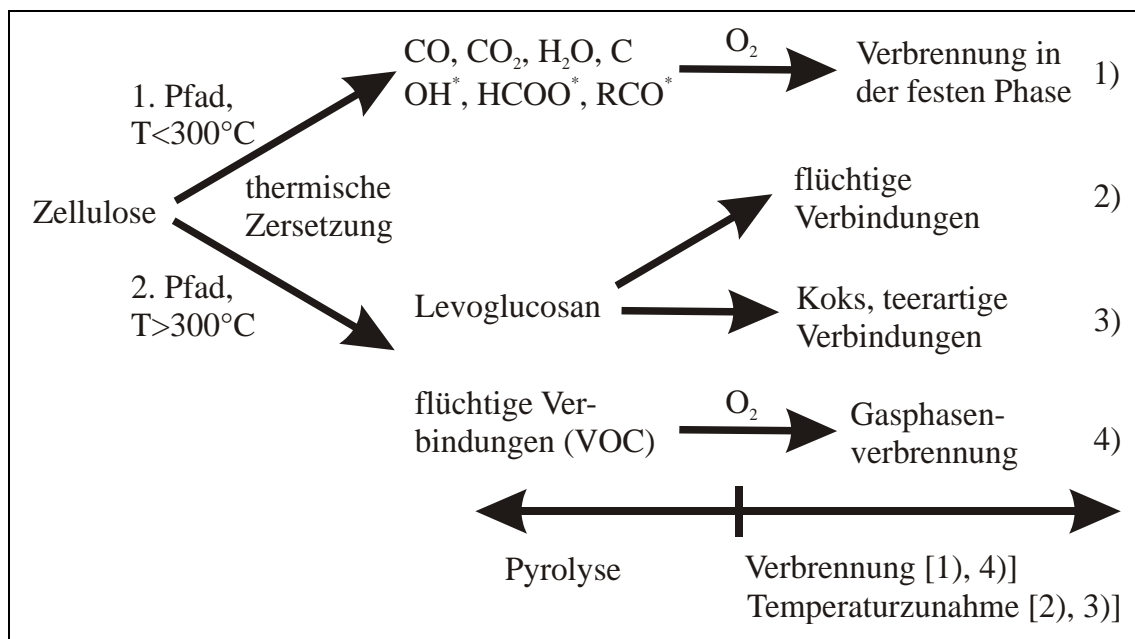
Mineralische Bestandteile – hauptsächlich Metallionen und Silikate, die bei der Verbrennung den Ascherückstand bilden, kommen im Holz lediglich in Spuren vor. Bei tropischen Hölzern kann der Anteil von Quarz 9% erreichen und stellt somit eine Gefahr für Sägewerkzeuge dar [Pett 1984].

Biogene Emissionen aus Wäldern, die auf die Baumharze zurückzuführen sind, sind Isopren für Hart- sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen für Weichhölzer [Tann 1994].

Industriell verarbeitetes Holz wird meist aus Gründen der Haltbarkeit mit Chemikalien behandelt. Zum Einsatz kommen hier Holzschutzmittel – überwiegend bei stark beanspruchtem oder Witterungseinflüssen ausgesetztem Holz – bzw. Teeröle bei Telegraphenmasten oder Bahnschwellen. Der Einsatz Letzterer im Schienenverkehrswegebau ist zwar rückläufig, doch wurden die ersetzten Schwellen vor allem in den achtziger Jahren zur Gartengestaltung privater Haushalte verbaut. Dadurch gelangten die eingesetzten Schadstoffe in den Boden, wo sie auch nachgewiesen werden konnten (siehe Kapitel 7.5). Im Falle von Spanplatten werden bereits bei der Fertigung neben Sägespänen 6% Phenol-Formaldehyd-Harze als Bindemittel eingesetzt (USA, nach [Hoer 1995]). Weiterhin werden auch stickstoffhaltige Bindemittel verwendet, die dann bei der Verbrennung in Form von Stickstoffverbindungen freierwerden (vgl. Kap. 2.2.4).

## 2.2 Relevante Verbindungen bei der Holzverbrennung

Zellulosehaltiges Material zersetzt sich unter dem Einfluß thermischer Energie in Abhängigkeit von der Temperatur auf zwei Wegen: Bei unter 300 °C entstehen unter anderem freie Radikale wie Carbonyl-, Carboxyl- oder OH-Gruppen, CO und CO<sub>2</sub> sowie Aktivkohle. Polymere werden zerlegt und Wasser wird ausgetrieben. Auf einem zweiten Reaktionspfad bilden sich bei Temperaturen über 300 °C teerartige Zuckerverbindungen – über die Schlüsselverbindung Levoglucosan, auf die weiter unten näher eingegangen werden wird – und flüchtige Substanzen. Steigt die Temperatur weiter an, so beginnt der Verbrennungsprozeß. Durch Oxidation der Kohle beginnt der Brennstoff zu glühen (Verbrennung in der festen Phase), die auf dem zweiten Pfad entstandenen flüchtigen Verbindungen verbrennen unter Bildung von Flammen (Gasphasenverbrennung). Zudem tritt eine weitere Zersetzung der Zuckerverbindungen auf, welche Koks und teerartige Stoffe hervorbringt. Abbildung 2 zeigt schematisch eine Zusammenfassung dieser Vorgänge.



**Abbildung 2:** Schema der thermischen Zersetzung und Verbrennung von Zellulose (nach [Shaf 1984])

Eine tiefere Betrachtung der Kinetik bei der Holzverbrennung liefert F. Shafidazeh [Shaf 1984].

Bei der Verbrennung von Holz werden große Mengen an Kohlenstoff in Form von zum Teil mit organischen Verbindungen beladenen Rußpartikeln, weitere organische Aerosole sowie gasförmige Stoffe freigesetzt, darunter die leichtflüchtigen organischen Verbindungen oder VOC (*volatile organic compounds*). Quellen sind, wie oben beschrieben, die Vergasung, die thermische Zersetzung (Pyrolyse) der Biopolymere sowie unvollständige Verbrennungsprozesse.

### 2.2.1 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe in der Gasphase

Bei unvollständiger Verbrennung werden sogenannte Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) freigesetzt, wobei die Gesundheitsrisiken – insbesondere Karzinogenität – einiger Spezies außer Frage stehen. Eine ausführliche Zusammenstellung des karzinogenen und mutagenen Potentials findet sich in den „Environmental Health Criteria 202“ [WHO 1998]. Eine Liste der US-amerikanischen Umweltagentur (EPA) umfasst die 16 wichtigsten PAK als Leitverbindungen, anhand derer Emissionen charakterisiert werden können. Einige dieser Stoffe wurden im Rahmen dieser Arbeit spektroskopisch und bezüglich ihres Emissionsverhaltens untersucht. Die atmosphärischen Konzentrationen karzinogener PAK sind positiv korreliert mit Gegenden hoher Immissionen von Holzrauchgas [Watts 1988]. Seit den siebziger Jahren konnten partikelgebundene PAK identifiziert werden, die sich als Marker für die Holzverbrennung eignen. Beispielhaft seien hier fünf Veröffentlichungen genannt.

Barrefors *et al.* konnten im Rauchgas der Holzverbrennung in kleinen Öfen in der Gasphase vorliegende Kohlenwasserstoffe wie Alkene, Alkine und Alkane, vor allem Ethin, Ethen und Benzol nachweisen [Barr 1995]. Freeman und Cattell wiesen aus unterschiedlichen Quellen der Biomasseverbrennung zehn der 16 EPA-PAK sowie Coronen nach [Free 1990]. Hawthorne *et al.* [Haw 1992] konnten auf atmosphärischen Partikeln PAK im Massenbereich zwischen 152 m/z (Acenaphthylen) und 252 m/z (Benzo[a]pyren) nachweisen. Chemische Konzentrationsmuster von 20 PAK für fünf unterschiedliche Verbrennungsprozesse präsentierten Khalili *et al.* [Khal 1995]. Dabei fanden sie für die Kaminverbrennung von Eichenholz 11% Zweiring-, 69% Dreiring- sowie 13% Fünfring-PAK (siehe unten), wobei letztere hauptsächlich partikelgebunden vorliegen dürften. Bemerkenswert ist die mit Abstand häufigste Verbindung, das mit  $1,83 \mu\text{g}/\text{m}^3$  vorliegende Acenaphthylen. Hedberg *et al.* untersuchten die Verbrennung von Birkenholz in einem in Privathaushalten verwendeten Ofen. Dieser Brennstoff ist in Schweden weit verbreitet und gleichzeitig repräsentativ für

Weichholz. Für die Emissionen an PAK fanden sie, daß Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen und Pyren über 70% der Gesamt-PAK-Emissionen ausmachen [Hedb 2002]. Dabei ist Fluoranthen hervorzuheben, das mit einem Toxizitätsäquivalent-Faktor (TEF) von 0,05 bezogen auf Benzo[a]pyren (TEF = 1) bei einem ca. achtfachen Emissionsfaktor 41% relatives karzinogenes Potential besitzt (Benzo[a]pyren = 100%). Verglichen mit der Veröffentlichung von Schauer *et al.* [Schau 2001], deren Daten zwischen 60% und 115% liegen, trägt diese Verbindung somit in vergleichbarem Maße wie Benzo[a]pyren zum karzinogenen Risiko von Holzverbrennungsrauchgas bei.

Eine chemische Charakterisierung der PAK folgt in Kapitel 2.3.

### 2.2.2 Gasförmige Zersetzungsprodukte von Terpenoiden (Harz), Lignin und Zellulose

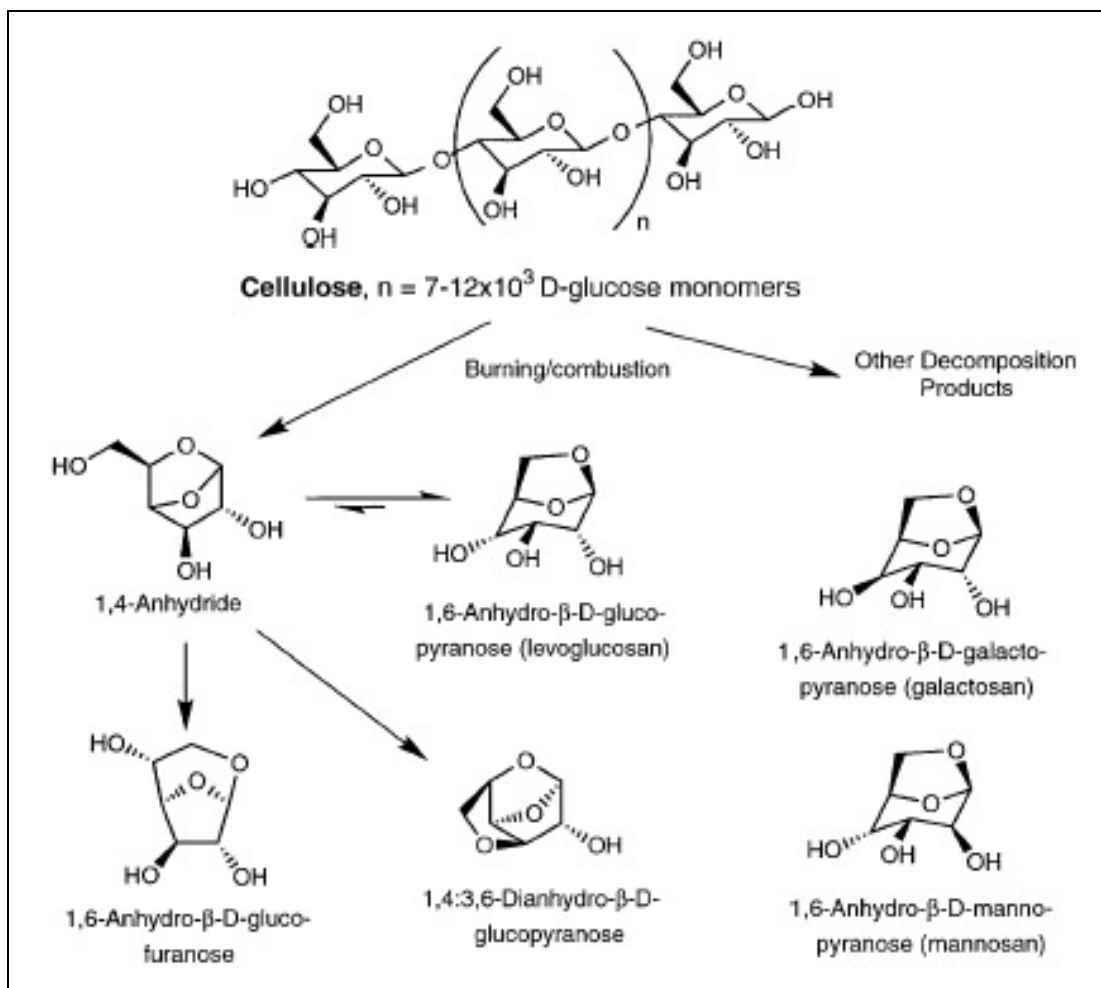
Durch thermische Umsetzung entstehen aus Harz-Säuren sogenannte Diterpenoide und andere Produkte. Ein Beispiel für letztere ist Reten (1-Methyl-7-isopropylphenanthren), das von Ramdahl erstmals detektiert wurde [Ram 1983]. Es kommt jedoch in nachweisbaren Mengen nur als Verbrennungsprodukt von Nadelhölzern vor. Ebenso charakteristisch für diese Holzart ist die Dehydroabietinsäure, die zu den erstgenannten Produkten zählt. Untersuchungen zu den aus dem Harz freigesetzten Verbindungen finden sich in [Stan 1987] und [Simo 1993].

Aus der Pyrolyse sowie der thermischen Umsetzung von Lignin entstehen in großen Mengen Methoxyphenole wie Guaiacol (2-Methoxyphenol) und Syringol (2,6-Dimethoxyphenol) sowie deren Derivate, weiterhin Produkte der aromatischen Alkohole [Simo 1993]. Während einige der Methoxyphenole hauptsächlich in der Gasphase vorkommen, sind die meisten Verbindungen partikelgebunden. Hawthorne *et al.* konnten über 30 Methoxyphenole und deren Abkömmlinge sowie Catechol-Derivate auf Rauchpartikeln aus der Holzverbrennung nachweisen [Haw 1988, Haw 1992].

Eine umfassende Zusammenstellung – 82 Produkte aus der thermischen Zersetzung von Holz – findet sich in [Faix 1990]. Van der Hage *et al.* nutzten die Lignin-Pyrolyse zur eingehenden Strukturuntersuchung verschiedener Lignin-Typen [Hage 1993]. Dabei konnten sie über 100 Verbindungen sowie mit Hilfe der Chemischen Ionisation über Ammoniak (siehe Kap. 3.4) selektiv die beiden Basissubstanzen Coniferyl- und Sinapyl-Alkohol nachweisen. Ausgangsmaterialien für die Lignin-Strukturanalysen sind direkt aus dem Holz isolierte, gemahlene Lignine (*milled wood lignin*, MWL) sowie industrielle Nebenprodukte der Furfural-Gewinnung.

Insgesamt ergeben sich je nach Holzart unterschiedliche Zusammensetzungen im Rauchgas. Einerseits dominieren bei der Verbrennung von Hartholz die Syringol-Derivate gegenüber denen des Guaiacols [Haw 1989], bei Weichholz sind Vanillin und Vanillinsäure in erhöhter Konzentration zu finden [Simo 1993]. Auf der anderen Seite bestehen Weichholz-Lignine zum Großteil aus Polymeren des Coniferyl-Alkohols, während Lignine im Hartholz eher aus Polymeren des Sinapyl-Alkohols zusammengesetzt sind [Simo 1993].

Die Wirkung phenolischer Antioxidantien aus Holzverbrennungsrauchgas, insbesondere der Syringole, beleuchten Kjällstrand und Petersson [Kjäll 2001]. Sie geben mögliche positive Gesundheitseffekte wie die Neutralisierung aggressiver Sauerstoffradikale durch die antioxidativen Eigenschaften zu bedenken.



**Abbildung 3:** Die Hauptpfade der thermischen Zersetzung von Zellulose; Hauptprodukt ist Levoglucosan (Mitte) (aus [Simo 2002])

Zellulose bildet durch Pyrolyse bei Temperaturen über 300 °C hauptsächlich Levoglucosan (1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose), das als Tracer-Substanz für Biomasseverbrennung dienen kann und einen organischen Hauptbestandteil atmosphärischer Aerosole darstellt [Simo 1999].

Ein differenziertes Schema der thermischen Zersetzung von Zellulose zeigt Abbildung 3.

Brown *et al.* untersuchten die Pyrolyse von Pappelholz bei 500 °C unter Anwendung einer neuartigen SP-Ionisationsmethode (SPI: *single photon ionisation*, siehe Kapitel 3.1.2). Sie konnten Levoglucosan massenspektrometrisch nachweisen und darüber hinaus dessen Bedeutung als Hauptzerfallsprodukt bei der Pyrolyse von Zellulose untermauern [Brown 2001].

In Spuren nachgewiesen wurden Furanderivate [Edye 1991], die ebenfalls der Zellulose zugeordnet werden konnten. Faix *et al.* listen 104 Abbauprodukte auf, darunter viele Alkohole, Zucker und Säuren [Faix 1991].

### 2.2.3 Stickstoffverbindungen

Eine Studie über die bei der Biomasseverbrennung entstehenden Stickstoffverbindungen NO, N<sub>2</sub>O, HCN und NH<sub>3</sub> führten Winter *et al.* durch [Wint 1999]. Danach wird ein Großteil des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs – zwischen 66% und 75% – während der Vergasung in Form von HCN, NO und NH<sub>3</sub> freigesetzt. N<sub>2</sub>O entsteht erst gegen Ende dieser Phase und wird vorher vermutlich effektiv durch Radikale abgebaut. Letzteres wird umso stärker gebildet, je höher der Stickstoffgehalt des Brennstoffs ist. Weiterhin lassen die Daten den Schluß zu, daß der Stickstoff hauptsächlich in thermisch stabilen, aromatischen Pyridon-Strukturen gebunden sein muß. Zudem schlagen sie einen Bildungsmechanismus während der Vergasung für NO und N<sub>2</sub>O vor, der eine Konversion des entstandenen HCN in NH<sub>3</sub> sowie dessen Oxidation zu NO beinhaltet. Damit wäre HCN als Vorläufer von N<sub>2</sub>O und NO eine Schlüsselsubstanz bei der Freisetzung des in der Biomassematrix gebundenen Stickstoffs.

Anhand eigener Messungen werden Bildungspfade von Stickstoffverbindungen in Kapitel 5.4.3 diskutiert.

### 2.2.4 Gasförmige Produkte der Verbrennung von belastetem Altholz

Industriell verarbeitetes Holz ist meist mit Chemikalien behandelt. Die bei der Verbrennung daraus entstehenden Schadstoffe wurden ebenfalls in einer Reihe von Arbeiten untersucht.

Beispielhaft wird hier auf die Entstehung von Dioxinen und Furanen sowie Formaldehyd eingegangen.

Weit verbreitete Holzschutzmittel sind bzw. waren Pentachlorphenol (PCP) [Buhr 2000], chrom- und kupferhaltige Borsalze und Kaliumhydrogenfluorid sowie Creosot, ein Gemisch aus Anthracen, Phenanthren, Fluoranthren und Pyren. Insbesondere Bahnschwellen und Telegraphenstangen werden häufig mit Creosot behandelt [Salt 1995]. Für die bei der Verbrennung belasteter Althölzer entstehenden polychlorierten Dibenzo-Dioxine (PCDD) und -Furane (PCDF) fanden Salthammer *et al.* charakteristische Verteilungen der Kongenere [Salt 1995]. Die Möglichkeiten der Mitverbrennung verschiedener schadstoffbelasteter Hölzer mit unbelasteter Biomasse – ebenfalls hinsichtlich der Bildung von PCDD und PCDF – studierten Samaras *et al.* [Sama 2001] und fanden zwischen 748 und 10671 pg/Nm<sup>3</sup> Gesamtkonzentrationen an PCDD und PCDF.

Larsen *et al.* untersuchten die Emissionen bei der Verbrennung von Spanplatten und fanden bei 1200 K Verbrennungstemperatur in einem 100 kW-Ofen zwischen 10 und 20 ppm Kohlenwasserstoffe und kein Formaldehyd (< 1 ppm) im Abgas. Aus der zusätzlich beobachteten Zunahme aller detektierten Verbindungen mit abnehmender Temperatur folgerten sie günstige Emissionswerte bei sauerstoffreicher Verbrennung für die in der Regel bei höheren Temperaturen betriebenen Kleinanlagen [Lars 1992]. In Übereinstimmung mit diesen Messungen beobachteten Hoerning *et al.* Maximalkonzentrationen zwischen 800 und 1500 ppm Formaldehyd bei Temperaturen zwischen 500 und 800 °C [Hoer 1995].

### 2.2.5 Emissionsraten gas- und partikelförmiger Emissionen

Eine umfassende Studie zur Quantifizierung von Emissionsraten einzelner Verbindungen bzw. Verbindungsklassen legten McDonald *et al.* vor, die in Holzverbrennungsrauchgas und Feinpartikeln aus Hausöfen und offenen Kaminen über 350 verschiedene Substanzen nachwies, darunter leicht- und mittelflüchtige organische Stoffe, PAK, Methoxyphenole sowie elementaren Kohlenstoff [McDo 2000].

Die Gesamtmasse an Feinpartikeln (*particulate matter*, PM) für Teilchen mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner 2,5 µm wird mit PM<sub>2,5</sub> bezeichnet. Die genaue Definition – laut [Nuss 1999] – bezieht sich auf eine Probenahme, die 50% der Partikel mit 2,5 µm Durchmesser abscheidet. In der zitierten Studie wurden Emissionsraten für PM<sub>2,5</sub> zwischen 2,9 und 9 g/kg Holz gemessen. Beachtliche Mengen – bis zu 1 g/kg Holz – wurden auch für Benzol, Toluol und die Xylole (BTX) gefunden. Somit könnte troposphärisches

Benzol aus der Holzverbrennung zu einer Überschätzung des Beitrags aus motorgetriebenen Fahrzeugen führen.

Zum gleichen Ergebnis kommen Schauer *et al.*, die gleichfalls Emissionsraten für gas- und partikelförmige Emissionen aus Hausöfen ermittelt haben [Schau 2001]. Gleichzeitig können sie nachweisen, daß Levoglucosan einen Beitrag zwischen 18 und 30% zu den organischen Feinpartikeln liefert. Deren Emissionsraten werden mit 5,1 bis 9,5 g/kg Holz angegeben. Nolte *et al.* fanden als zusätzliche Indikatoren der Holzverbrennung polare Verbindungen in nennenswerten Konzentrationen, darunter die neben Levoglucosan wichtigen Zerfallsprodukte Galactosan und Mannosan sowie n-Alcane und Sterole [Nolt 2001]. Die jüngste Studie befaßt sich mit der Verbrennung von Birkenholz und stimmt gut mit den Ergebnissen von McDonald überein [McDo 2000]: Hedberg *et al.* legen eine detaillierte Aufstellung von Emissionsraten für Aldehyde, Ketone, PAK (siehe oben), organische Säuren, BTX sowie Partikel mit teilweise recht großen Variationen vor [Hedb 2002]. Hervorzuheben sind dabei eine Rate von 26 mg/kg Holz für 3,4,5-Trimethoxy-Benzoesäure sowie weitaus geringere Emissionen für Vanillin und Guaiacol als in anderen Untersuchungen.

Die Einflüsse der in nicht unbeträchtlichem Maße aus der Biomasseverbrennung stammenden primären Aerosolpartikel auf die Gesundheit von Menschen und Tieren sowie das globale Klima wurde in verschiedenen Publikationen diskutiert (siehe z.B. [Cru 1990]). Der Einfluß auf die chemischen und optischen Eigenschaften sowie den Strahlungshaushalt der Atmosphäre durch direkte – mittels Absorption und Streuung solarer und terrestrischer Strahlung – und indirekte Mechanismen – wie durch Kondensationskeime, die die Wolkenbildung steuern –, ist in den Berichten des *International Panel on Climate Change* (IPCC) niedergelegt (siehe z.B. [IPCC 1992]).

Partikel und Feinpartikel aus der Holzverbrennung sind zum einen die bereits erwähnten Rußpartikel oder andere kohlenstoffhaltige Cluster, darüber hinaus auch mineralische Aschebestandteile. Diese können mit PAK beladen sein, weshalb insbesondere lungengängige Aerosole im Größenbereich unter 2,5 µm als toxikologisch relevant gelten. Insbesondere von Klein- und Kleinstanlagen werden durch schlechte Verbrennungsbedingungen große Mengen unvollständig verbrannten Materials emittiert. Bei neueren Anlagen mit gutem Ausbrand überwiegt die Flugasche als Aerosol aus vollständiger Verbrennung. Üblicherweise werden unimodale Partikelgrößenverteilungen mit Maxima zwischen 0,05 µm und 0,2 µm beobachtet [Nuss 1999]. Hüglin *et al.* bestimmten eine Verteilung der PAK auf Gas- und Partikelphase in



Abhängigkeit von der Rauchgastemperatur und fanden eine Obergrenze von 20% partikelgebundener PAK bei Temperaturen über 400 °C [Hueg 1995].

Bereits im Jahre 1980 wies Cooper auf die Gesundheitsgefahren hin, die durch Feinpartikel aus der Holzverbrennung unter 2 µm Durchmesser drohen [Coop 1980]. Die zunehmende Nutzung des Brennstoffes Holz in privaten Haushalten in den USA führe in den Wintermonaten zu einem Anteil der lungengängigen Partikel (PM<sub>2,5</sub>) aus der Holzverbrennung von über 50%, mit anderen Worten zu einer Verdopplung dieser Partikelfraktion. Ebenso könnten aufgrund der Emission inmitten von Wohngebieten und der damit verbundenen höheren Luftverschmutzung Atemwegs- und Lungenkrankheiten bei sehr jungen und alten Menschen zunehmen.

Hawthorne *et al.* konnten mithilfe der Konzentrationen von Guaiacol und dessen Derivaten den Anteil der PM<sub>10</sub>-Rußpartikel aus der Holzverbrennung an der Gesamtmenge partikulären Kohlenstoffs bestimmen [Haw 1992]. Eine chemische Charakterisierung von Feinpartikeln aus der Holzverbrennung in den Vereinigten Staaten lieferten kürzlich Fine *et al.* [Fine 2002]. Sie untersuchten über 250 verschiedene organische Verbindungen aus der Verbrennung sechs verschiedener Holzarten, um die Quellenzuordnung atmosphärischer Aerosole zu verbessern. Es wurden Emissionsraten zwischen 1,6 und 6,8 g/kg Holz gefunden. Oros *et al.* stellten eine detaillierte Übersicht von Emissionsraten partikelgebundener Verbindungen zusammen, die bei der Verbrennung von Koniferen entstehen [Oros 2001]. Neben einer Erweiterung der Datenbasis stand hier die genaue Charakterisierung einer dominanten Holzart – hier bezogen auf den Westen Nordamerikas – im Vordergrund, die zur Modellierung von Reaktionskinetik und physikalischem Verhalten organischer Aerosole in der Atmosphäre sowie zur Abschätzung des Beitrages regionaler Biomasseverbrennung zur globalen Klimaänderung von großer Wichtigkeit sind.

Hueglin *et al.* führten eine Analyse der Feinpartikel-Größenverteilungen (< 1 µm) für unterschiedliche Verbrennungsbedingungen durch [Hueg 1997]. Dabei fanden sie eine unimodale Verteilung, deren Maximum sich im Laufe eines Brennzyklus – bei abnehmender Höhe – zu kleineren Durchmessern verschob. Eine eingehende Diskussion der Partikelmessungen bezüglich der Anlagenzustände findet sich in Kapitel 6.1.

Ebenfalls eine unimodale Partikelgrößenverteilung – bei einem Maximum zwischen 0,1 und 0,2 µm Durchmesser – fanden Kleeman *et al.* bei der Verbrennung verschiedener Hart- und Weichhölzer [Klee 1999]. Weiterhin untersuchten sie die Verteilung anorganischer Spezies,

welche nach den vorliegenden Erkenntnissen zu einer Unterscheidung der Rauchgase der Verbrennung von Hart- bzw. Weichholz verwendet werden könnte.

Hedberg *et al.* berichten in ihren Untersuchungen an haushaltsüblichen Kleinf Feuerungsanlagen, die sie mit Birkenholz betrieben, von PM<sub>2,5</sub>-Emissionsraten von im Mittel 1,3 g/kg Holz, allerdings bei sehr großer Streuung [Hedb 2002]. Die größte Masse der nachgewiesenen Partikel findet sich bei 500 nm Durchmesser. Weiterhin lassen sich in den Verteilungen für verschiedene Phasen der Verbrennung lediglich leichte Verschiebungen der im wesentlichen bimodalen Verteilungen verfolgen.

Eine detaillierte Analyse der Pyrolyse verschiedener Biomassen stellten Evans und Milne vor [Evans 1987a/b]. Unter Anwendung einer Echtzeit-Analysenmethode, der Molekularstrahl-Massenspektrometrie, konnten sie die einzelnen Phasen des Prozesses untersuchen sowie eine Reihe aromatischer Verbindungen in der Gasphase und im Pyrolyseöl identifizieren. Darauf aufbauend schlagen sie ein einfaches Reaktionsschema für die Pyrolyse von Biomasse vor.

McKenzie *et al.* untersuchten die Weichholz-Pyrolyse in einem Laborofen und fanden viele leicht- und mittelflüchtige Verbindungen – unter anderem erstmals Vinylacetat –, die sie der Zersetzung von Lignin, Zellulose und Polysacchariden zuordnen konnten [McKe 1994]. Eine weitere Laborstudie stellten Koziński und Saade vor, wobei sie die Emissionen von Hartholz und Spanplatten auf die Bildung von Rußpartikeln und vielkernigen Aromaten untersuchten [Kozi 1998]. Sie fanden bei beiden Brennstoffen verstärkte Gasphasen-Emissionen von Fluoren, Phenanthren und Fluoranthren gegen Ende des Verbrennungsprozesses. Spanplatten emittierten mit 81 g CO pro kg Brennstoff und 2,9 g/kg NO<sub>x</sub> gegenüber Hartholz die eineinhalb- bzw. 3,5-fachen Mengen. Auch entstand mit  $2 \cdot 10^5$  Partikeln/cm<sup>3</sup> etwa 25% mehr Ruß als bei Verbrennung des Holzes.

Eine ausführlichere Gesamtschau zu Indikatoren unvollständiger Biomasseverbrennung liefert Simoneit in [Simo 2002]. Strukturformeln vieler relevanter Stoffe finden sich dort und in [Nolt 2001]. Von im Tierreich vorhandenen Detektoren für Rauch aus Wald- und Buschbränden berichten Schütz *et al.* [Schü 1999]. Sie fanden eine Sensitivität im ppb-Bereich (*parts per billion*, ein Molekül auf 10<sup>9</sup> Luftmoleküle) für Guaiacol-Derivate bei Antennen einer Käferart, deren Larven nur im Holz gerade verbrannter Bäume gedeihen. Damit ist ein Käfer laut Schätzung der Autoren in der Lage, eine einzelne Pinie mit 30 cm Stammdurchmesser aus über einem Kilometer Entfernung zu detektieren, falls diese bis in

zwei Meter Höhe und bei einer Rindenstärke von 1 cm glimmt, 7 g Guaiacol pro Stunde emittiert und ein leichter Wind von 3 m/s weht.

### 2.3 Chemische Eigenschaften wichtiger Stoffklassen

#### **Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe**

Bei der Klasse der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) handelt es sich chemisch um kondensierte – d.h. mindestens eine C-C-Bindung ist verbundenen Ringen gemein – oder unkondensierte Ringsysteme. Diese wiederum bestehen aus fünf bzw. sechs mit Wasserstoff abgesättigten Kohlenstoffatomen. Reine Sechsring-Systeme wie Anthracen werden als alternierende, gemischte Verbindungen mit Fünf- und Sechsringstrukturen wie Fluoren als nichtalternierende Kohlenwasserstoffe bezeichnet. Bezüglich der planaren Struktur der PAK werden zwei Gruppen unterschieden: Kata-kondensierte PAK besitzen nur Kohlenstoffatome, die maximal zwei Ringen zugehören – beispielsweise Chrysen –, peri-kondensierte PAK haben auch Kohlenstoffatome, die drei Ringen gemeinsam sind, z. B. bei Pyren. Als einfachster PAK gilt Naphthalin, das chemisch und physikalisch dem Phenanthren näher steht als dem Benzol [Zand 1995]. Eine anschauliche Darstellung einiger Strukturformeln ist im Anhang zu finden. Von Bedeutung für die Interpretation der beobachteten Verbindungen ist die physikalische Stabilität, die für gewinkelte PAK am größten ist.

In der Natur beschränken sich die terrestrischen Vorkommen von PAK auf fossile Lagerstätten, wo sie durch Aromatisierung gebildet werden, sowie die Freisetzung bei Bränden oder durch Vulkanismus. Unter anthropogenem Einfluß entstehen sie bei der Pyrolyse (oberhalb 700 °C) und bei unvollständiger Verbrennung kohlenstoffhaltiger Materie wie Biomasse, Erdöl, Erdgas, Kohle oder Hausmüll. Die dort vorhandenen C-C-Bindungen werden aufgebrochen, und aus den entstandenen Kohlenwasserstoff-Radikalen bilden sich schrittweise die Ringstrukturen. Aus anthropogenen Quellen stammende PAK entstehen überwiegend während der Heizperiode und sind zum Großteil an Staub- und Rußpartikel gebunden. Mittels Laserdesorption können diese Verbindungen verdampft und nach REMPI-Ionisation im Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen werden. Eigene Untersuchungen hierzu werden in Kapitel 7 vorgestellt.

Auch im Weltraum sind PAK anhand ihrer Absorptionsbanden im ultravioletten, visuellen und nahen infraroten Spektralbereich nachgewiesen worden. Vor allem aufgrund der darin enthaltenen Informationen bezüglich physikalischer Eigenschaften und energetischer Prozesse des interstellaren Mediums spielen sie auch hier eine Schlüsselrolle [Sala 2001].

### **Phenolische Verbindungen**

Phenole bezeichnen aromatische Hydroxy-Verbindungen mit direkter Bindung der OH-Gruppen an den Benzolkern. Zu dieser Stoffklasse zählen neben dem einfachsten Vertreter und Namensgeber Phenol ( $C_6H_5OH$ , Masse: 94 amu) auch die Kresole und die Xylole (Teersäuren). Charakteristisch ist neben dem gegenüber Benzol stark erhöhten Siedepunkt (183 °C) eine schwach saure Wirkung aufgrund der durch den Benzolring polarisierten Hydroxy-Gruppe(n). Phenole kommen in Form von Farbstoffen, etherischen Ölen und Lignin in Biomasse vor und werden bei der Verbrennung in die Umwelt freigesetzt. Darüber hinaus sind sie natürliche Bestandteile von Steroiden und Antibiotika sowie Stoffwechselprodukte im menschlichen Organismus [Römpp 1995].

#### **2.4 Auswahl der Zielsubstanzen**

Bereits in Kapitel 2.2 wurde ausführlich auf die bei der Pyrolyse und Verbrennung von Holz entstehenden Substanzen eingegangen. Unter den für einen Nachweis mit lasermassenspektrometrischen Methoden (vgl. Kapitel 3.1) geeignetsten Verbindungen sind vor allem aromatische – speziell PAK – sowie phenolische Spezies hervorzuheben. So entstehen beim Rösten von Kaffeebohnen vergleichbare Stoffe, wie frühere Messungen unserer Gruppe belegen (siehe z.B. [Zimm 1996]). Weitere Veröffentlichungen, die sich mit dem direkten Nachweis holzrelevanter Verbindungen befassen, sind im folgenden zusammengestellt.

Ein- und mehrkernige Aromaten sowie Phenolderivate werden beispielsweise durch Aufbau aus  $C_2$ - und  $C_3$ -Einheiten in der Flammenzone neu gebildet [Bock 1994, Ahr 1998]. Aufgrund ihrer Toxizität bzw. Kanzerogenität [Bjør 1983] stellen viele aromatische Verbindungen die wichtigsten Zielverbindungen für analytische Untersuchungen dar.

Messungen an Modellverbindungen aus der Pyrolyse von Lignin mit REMPI-TOFMS publizierten van der Hage *et al.* [Hage 1994]. Dabei konnten sie hochaufgelöste

Wellenlängenspektren von Phenol (94 m/z), Guaiacol (124 m/z), 4-Methylguaiacol (138 m/z) und Syringol (154 m/z) im Überschallmolekularstrahl aufnehmen. Die beiden Lignin-Bausteine Coniferyl-Alkohol (180 m/z) und Sinapyl-Alkohol (210 m/z) wurden mit Elektronenstoß-Ionisation sowie bei einer Wellenlänge von 280,01 nm nachgewiesen. Eingehende Strukturanalysen zu Guaiacol und 4-Methylguaiacol finden sich bei Konijn *et al.* [Koni 1994].

**Tabelle 1:** Zielsubstanzen zur Charakterisierung von Holzpyrolyse und -verbrennung

Chem. Verbindung	Masse [m/z]	Methode
Ammoniak	17	SPI, CI
Acetylen	26	EI
Wasserstoffcyanid (Blausäure)	27	EI
Stickstoffmonoxid (NO)	30	SPI
Benzol	78	REMPI, CI
2-Methylfuran	82	SPI, CI
Toluol	92	REMPI
Phenol	94	REMPI
Furfural	96	SPI
Methylphenol (Kresol)	108	REMPI
2-Methoxyphenol (Guaiacol)	124	REMPI
Naphthalin	128	REMPI
2,6-Dimethoxyphenol (Syringol)	154	REMPI
1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose (Levoglucosan)	162	SPI
Phenanthren	178	REMPI
4-(3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol (Coniferyl-Alkohol)	180	REMPI, CI
Pyren	202	REMPI
Sinapyl-Alkohol	210	REMPI, CI
höhere PAK	228, 252, ...	REMPI

Aliphatische und aromatische Zerfallsprodukte der Zellulose wie Furanderivate oder Alkohole können mittels REMPI kaum oder gar nicht erfaßt werden, da geeignete

Resonanzwellenlängen außerhalb des durch das verwendete OPO-Lasersystem zugänglichen Bereiches liegen (vgl. Abbildung 5, Seite 21). Allerdings standen im Rahmen dieser Arbeit weitere Meßmethoden zur Verfügung, mit welchen diese speziellen Verbindungsklassen effektiv nachgewiesen werden können. So sind Einphotonen-Ionisation (SPI) und Elektronenstoß-Ionisation (EI), auf die in Kapitel 3.1.2 eingegangen werden wird, Bestandteile eines Nachfolgegerätes in unserer Arbeitsgruppe (siehe [Mühl 2003]), das auf den Erfahrungen mit einem hochkompakten Massenspektrometer (siehe [Mühl 2000]) und dem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Instrument basiert. Weiterhin stand ein kommerzielles CI-Instrument (Chemische Ionisation) zur Verfügung, das für diese Messungen modifiziert wurde (siehe Kapitel 3.1.3).

Anhand dieser Gegebenheiten wurde ein Satz relevanter Verbindungen ausgewählt, die im Holzverbrennungsrauchgas mit den genannten Verfahren nachweisbar sein sollten. Diese Zielsubstanzen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die mittels Laserdesorption und REMPI-Nachionisation zusätzlich erfassbaren Spezies umfassen vor allem PAK mit drei und mehr Ringen, also mit Massen über 178 amu.

### 3 Verwendete Methoden

Der angestrebte *on line*-Nachweis charakteristischer Substanzen der Holzverbrennung wirft zunächst die Frage nach den geeignetsten Methoden auf. Die gestellten Anforderungen umfassen neben einer genügend guten Nachweisgrenze für eine Reihe von Verbindungen eine hohe zeitliche Auflösung, möglichst im Sekundenbereich, um schnelle Änderungen und kurze Ereignisse erfassen zu können. Daneben sollte die Methode komplementär zu gaschromatographischen Verfahren sein, für die bereits eine große Anzahl an Messungen vorliegen (vgl. Kapitel 2.2). Als besonders geeignet erwies sich die Methode der resonanten Lasermassenspektrometrie, deren Tauglichkeit zur Analytik komplexer Gasgemische bereits mehrfach unter Beweis gestellt wurde. Beispielhaft seien hier Zusammenstellungen von Boesl *et al.* [Boesl 2000] und R. Zimmermann [Zimm 2001] genannt, die weitere Quellen aufführen.

Ergänzend fanden die Chemische Ionisation und – als in geringem Maße zeitversetztes Verfahren – die Laserdesorption Anwendung. Erstere Methode wurde von der Arbeitsgruppe um W. Lindinger in die Spurengasanalytik von Umweltproben eingeführt und wird in Kapitel 3.4 beschrieben. Für die Analyse von Feststoffen – insbesondere Aerosolen und Rußpartikeln – existiert ein laserbasiertes Verfahren aus der Arbeitsgruppe um R. Zenobi. Dieses ließ sich mit vergleichsweise geringem Aufwand in das geplante System integrieren (vgl. Kapitel 4).

Im Rahmen eines Projektes der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) (siehe Kapitel 4) wurde weiterhin eine Thermodesorptionseinheit eingesetzt, um die Nachweisgrenze für mittel- bis schwerflüchtige Substanzen abzusenken. Die vier erwähnten Methoden werden in den folgenden Abschnitten in einem für diese Arbeit angemessenen Umfang beschrieben und erläutert.

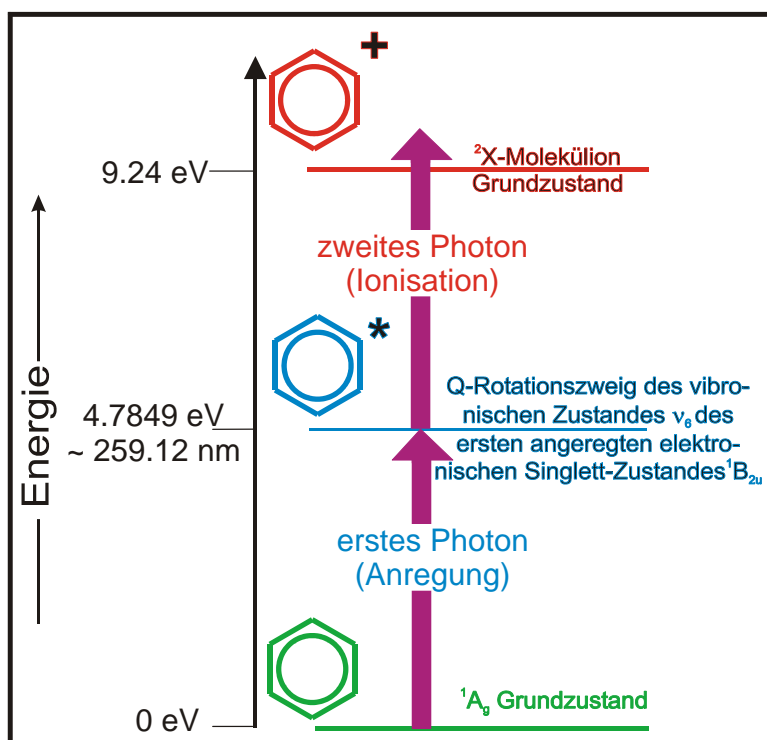
#### 3.1 Gasphasen-Massenspektrometrie

##### 3.1.1 Resonanzverstärkte Mehrphotonen-Ionisation und Flugzeit-Massenspektrometrie

Die Kombination der resonanten Laserionisation mit einer zweiten Dimension, der Masseninformation, stellt ein starkes analytisches Werkzeug dar. Dabei liefert der laserinduzierte Prozeß zum einen die Ionen für das Massenspektrometer, enthält über die

Laserwellenlänge aber zusätzlich eine spektroskopische Information über das ionisierte Molekül. Dabei liegen die Wellenlängen zur resonanten Ionisation umweltrelevanter Verbindungen wie der Aromaten im Ultravioletten (UV).

Das Prinzip der resonanten Mehrphotonen-Ionisation (REMPI) ist in Abbildung 4 am Beispiel des Benzols dargestellt. Das erste Photon hebt ein Elektron in einen resonanten elektronischen Anregungszustand. Innerhalb einer Substanzklasse – beispielsweise Alkene, Alkohole, Aromaten oder Aldehyde – liegen diese Zustände nahe beieinander, weshalb ein Laser mit einer gewissen Bandbreite bzw. Wellenlängenauflösung Moleküle stoffklassenselektiv ionisieren kann. Die Absorption des ersten Photons entspricht der UV-Molekülspektroskopie in der Gasphase. Im Fall scharfer Banden im UV-Spektrum (gekühltes Molekül, hochauflösender Laser) ist eine Isomeren-Selektivität erreichbar [Temb 1984].



**Abbildung 4:** Energie-/Termschema eines resonanzverstärkten Zweiphotonen-Ionisationsprozesses am Beispiel von Benzol, nach [Zimm 2000b]

Im nachfolgenden Schritt hebt ein zweites Photon das Elektron über das Ionisationspotential (IP) ins Kontinuum und erzeugt so ein Molekülion. Diese als (1 + 1)-Prozeß bezeichnete Zweiphotonen-Ionisation ist der effektivste Mehrphotonen-Prozeß. Hat das zweite Photon die gleiche Wellenlänge wie das erste, so spricht man von Einfarben-, andernfalls von



Zweifarb-REMPI. Ersteres ist in der Regel die Wahl für Feldanwendungen, da das eingesetzte Gerät kompakt und mobil sein muß.

In Abbildung 5 sind die Bereiche der molekularen UV-Absorption im interessierenden, lasermassenspektrometrisch zugänglichen Wellenlängenbereich dargestellt. So absorbiert die Stoffklasse der Aromaten zwischen 250 nm und etwa 320 nm, wobei dort keine Überlappung mit anderen organischen Verbindungsklassen auftritt. Mit Vakuum UV-Strahlung (vgl. Kapitel 3.1.2) sind vor allem die Alkane zugänglich, was als komplementäre Information bezüglich der Bildungsprozesse organischer Verbindungen bei der Verbrennung von großer Wichtigkeit ist.

Lichtquelle	Wellenlängenbereich	molekulare Absorption
Zwei-Photonen-Absorption $\lambda_{exc} = 1/2 \lambda_{UV}$	150 nm 200 nm Vakuum-UV	Alkane Alkene Alkine Alkohole HCN NH <sub>3</sub> OCS H <sub>2</sub> S
Frequenzverdopplung $\lambda_{exc} = 1/2 \lambda_{Laser}$	250 nm 300 nm 350 nm UV	Aromaten Aldehyde
abstimmbare Laserwellenlänge $\lambda_{exc} = \lambda_{Laser}$	400 nm 450 nm 500 nm Vis	SO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>

**Abbildung 5:** Wellenlängenbereiche der UV-Absorption (aus [Boesl 1998])

Zur selektiven Ionisation bestimmter Substanzen ist zum einen eine genaue Kenntnis der jeweiligen UV-Absorptionsspektren in der Gasphase vonnöten. Schmalbandige Laborlaser erreichen mittlere Linienbreiten von unter  $0.075 \text{ cm}^{-1}$  (lt. Spezifikation für Spectra Physics MOPO-HF) und sind daher für spektroskopische Untersuchungen sehr gut geeignet. Im Feldeinsatz ist eine derart hohe Auflösung kaum erreichbar (vgl. Kapitel 4.1). Andererseits weisen viele aromatische Verbindungen Absorptionsbanden auf, die bei der entsprechenden Wahl der Ionisationsenergie – sprich -wellenlänge – auch mit weniger schmalbandigen Lasern angeregt werden können. Als Kompromißlösung wird daher ein kompaktes, durchstimmbares Lasersystem mit mittlerer Bandbreite verwendet.

Ein großer und entscheidender Vorteil dieser Ionisationsmethode gegenüber der Elektronenstoß-Ionisation (siehe Kapitel 3.1.2) ist der weitaus geringere Energieübertrag, was zu einer fragmentfreien Ionisierung führt [Boesl 1981]. Aufgrund der Komplexität der untersuchten Gasmischungen ist dies notwendig, da nur so eine mögliche Überlappung von Fragmentionen mit ionisierten Muttermolekülen auf der Massenachse ausgeschlossen werden kann.

Im Falle kleiner und teilweise in hohen Konzentrationen vorhandener Moleküle wie Sauerstoff, Stickstoff oder NO ist die sogenannte laserinduzierte Elektronenstoß-Ionisation (LEI) von Vorteil. Mit Hilfe dieser sehr ineffektiven Ionisationsmethode können zusätzliche Informationen über relative Konzentrationsänderungen dieser Stoffe gewonnen werden, ohne durch große Ionenzahlen die Nachweiselektronik zu schädigen. Die Elektronen für LEI entstehen bei der Wechselwirkung der Laserphotonen mit metallischen Bauteilen in der Ionenquelle, vor allem der Einlaßnadel.

In der Praxis sind neben durchstimmbaren Systemen wie Farbstoff- und Festkörperkristall-Lasern mehrere festfrequente Laser für REMPI im Einsatz, darunter KrF Excimer-Laser (248 nm, 5,0 eV), Nd:YAG-Laser (266 nm, 4,7 eV) oder XeCl Excimer-Laser (308 nm, 4,0 eV).

Der Nachweis der mittels REMPI erzeugten Ionen kann auf verschiedene Arten erfolgen. Als am einfachsten zu handhabende Methode hat sich die Flugzeit-Massenspektrometrie (*time-of-flight mass spectrometry*, TOF-MS) bewährt. Hierbei können vollständige Spektren mit hoher Frequenz aufgenommen werden, indem ein gepulster Laser verwendet wird, meist mit einer Wiederholrate von 10 Hertz.

Das Prinzip ist eine Selektierung der Ionen nach ihren Massen mittels elektrischer Felder und einer möglichst langen Flug- bzw. Driftstrecke. Zunächst werden die Ionen (Ladung  $q$ , Masse  $m$ ) am Ort ihrer Erzeugung in einem Potential  $U$  zwischen zwei Elektroden beschleunigt auf die Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}} \quad (1)$$

mit  $E_{\text{kin}} = q \cdot U$ . Für eine feldfreie Flugstrecke  $l$  ergibt sich daraus eine Flugzeit  $t$  von

$$t = l \sqrt{\frac{m}{2qU}} \quad (2)$$

Aufgrund der realen Verhältnisse müssen im Gegensatz zu der oben stillschweigend gemachten Annahme eines punktförmigen Ionisationsortes einige Korrekturen angebracht werden. So existiert wegen der endlichen Ausdehnung der Ionenwolke eine Geschwindigkeitsverteilung für Ionen gleicher Masse, die erst im sogenannten Ortsfokus zusammentreffen. Durch Verlängerung der Ionendriftstrecke und Verwendung einer zweistufigen Ionenquelle nach Wiley und McLaren [Wiley 1955] kann mit geeigneter Wahl der Abzugsspannungen der Ortsfokus in die Detektorebene gelegt und so eine beträchtlich gesteigerte Massenauflösung  $R$  erreicht werden. Letztere errechnet sich zu

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

bzw. unter Verwendung der Peakbreite in halber Peakhöhe (*full width at half maximum*, FWHM) im Flugzeitspektrum,  $\Delta t_{FWHM}$ ,

$$R_t = \frac{t}{2\Delta t_{FWHM}} \quad (3b)$$

Eine längere Driftstrecke kann unter Beibehaltung eines kompakten Aufbaus durch Einsatz eines Ionenreflektors erreicht werden. Dieser kann zusätzlich die kinetische Energieverteilung der Ionen kompensieren und somit die Massenauflösung weiter steigern.

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete zweistufige Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer wird in Kapitel 4.4 vorgestellt. Dort finden sich auch Details über die Ionenoptik.

Eine detailliertere Einführung in die Grundlagen der Lasermassenspektrometrie und deren Anwendungen gibt D. M. Lubman [Lubm 1990], neueste Entwicklungen in der Flugzeit-Massenspektrometrie finden sich in [Boesl 1992] und [Schl 1994].

### 3.1.2 Einphotonen- und Elektronenstoß-Ionisation

Im Unterschied zur resonanten Mehrphotonenionisation kann die Energie zur Ionisation organischer Moleküle auch mit einem Photon doppelter Energie übertragen werden (Einphotonenionisation bzw. *single photon ionisation*, SPI). Der hierzu notwendige Wellenlängenbereich ist durch „einfache“ UV-Strahlung nicht mehr zu erreichen, es kommt nur die Verwendung sogenannter Vakuum UV (VUV)-Strahlung in Frage. In der analytischen Lasermassenspektrometrie finden vorwiegend Photonen der Wellenlänge 118 nm – entsprechend 10,5 eV Energie – Anwendung. Dies ermöglicht einen selektiven Nachweis von Verbindungen mit Ionisationspotentialen bis hinauf zu diesem Wert, wie sie beispielsweise stickstoffhaltige Moleküle aufweisen.

Die Photonen werden erzeugt, indem Licht der Wellenlänge 355 nm (dritte Harmonische eines Nd:YAG-Lasers) in eine mit Xenon gefüllte Zelle fokussiert wird. In einem nichtlinearen optischen Prozeß entstehen Photonen mit der gewünschten Energie, welche direkt ins Vakuumsystem eingekoppelt werden müssen, da sie von den Gasen der Luft rasch absorbiert werden. Eine detaillierte Darstellung dieses Ionisationsverfahrens gibt Mühlberger [Mühl 2000].

Die Elektronenstoß-Ionisation (EI) ist die Standard-Ionisationsmethode der organischen Massenspektrometrie. Elektronen aus einer Glühkathode werden auf eine kinetische Energie von 70 eV beschleunigt, die sie mittels Stoß zum Teil an die Spurengasmoleküle übertragen. Da die Übertragsenergien sehr hoch sein können, fragmentieren viele Moleküle. Dies führt zu einer Vielzahl von Peaks in den Massenspektren und macht eine Identifikation organischer Verbindungen aus komplexen Mischungen sehr schwierig oder unmöglich. Kleine Moleküle, deren Konzentrationen z.B. für die Prozeßsteuerung eine entscheidende Rolle spielen, die aber mit REMPI oder SPI nur schwer oder nicht fragmentfrei nachweisbar sind, können mit dieser Methode vergleichsweise fragmentfrei ionisiert werden. Beispiele hierfür sind SO<sub>2</sub>, HCN, H<sub>2</sub>S, Acetylen und Methan.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde vom Projektpartner Fa. S. Kaesdorf, München, eine spezielle Ionenquelle zur wechselnden REMPI- und Elektronenstoß-Ionisation entwickelt. Dabei konnten zwischen zwei UV-Laserpulsen (100 ms Abstand) knapp 10000 Elektronenstoß-Spektren aufgenommen werden. Beispielhafte Messungen werden in Kapitel 5.3.3 präsentiert.

### 3.1.3 Chemische Ionisation

Eine weitere Möglichkeit zur schnellen Spurengasanalytik stellt die Chemische Ionisation (CI) in Kombination mit Quadrupol-Massenspektrometern dar. Es werden hier mit der Lasermassenspektrometrie vergleichbare Nachweisgrenzen erreicht.

Die Technik wurde von Munson und Field im Jahre 1966 als vielseitige Methode zum Nachweis und zur Quantifizierung organischer Moleküle in Mischungen entwickelt [Muns 1966]. Einen ausführlichen Überblick über die Grundlagen und Anwendungen der Chemischen Ionisation gibt Harrison [Harr 1992].

Basis der CI ist eine fragmentierungsarme Ionisierung mittels Ionen-Molekül-Reaktionen (siehe Gleichung (4)), weshalb auch komplexe Mischungen untersucht werden können, ohne daß Überlappungen mit Fragmentionen den Nachweis stören. In Kombination mit der Schwarm-Technik einer Fluß-Driftröhre nach Ferguson [McFa 1973] entwickelten Lindinger *et al.* ein Protonen-Transferreaktions-Massenspektrometer (PTR-MS) [Hans 1995]. Mit diesem Instrument wurden Messungen von Tabakrauch, Atem, Reinluft in Innenräumen sowie atmosphärischen Spurengasen durchgeführt und Emissionen von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (*volatile organic compounds*, VOC) aus Lebensmitteln nachgewiesen. Darüber hinaus konnten Henry-Konstanten verschiedener Verbindungen ermittelt werden [Hans 1995, Tau 1996, Lind 1998].

Eine detaillierte Beschreibung ist in der Literatur zu finden [Hans 1995, Lind 1998], weshalb hier nur die Grundzüge der Theorie wiedergegeben werden sollen.

In Driftexperimenten bewegen sich die Reaktant- oder Edukt-Ionen  $A^+$  durch ein Puffergas. Die Moleküldichte dieses Gases soll wesentlich höher sein als die des Spurengas-Reaktanden [R], um Verluste durch Diffusion zu vermeiden. Bei dem verwendeten Instrument wurden in der Hohlkathoden-Ionenquelle  $H_3O^+$ -Ionen bzw.  $NH_4^+$ -Ionen erzeugt, die im Fall einer Kollision mit einem Spurengas-Molekül R reagieren nach

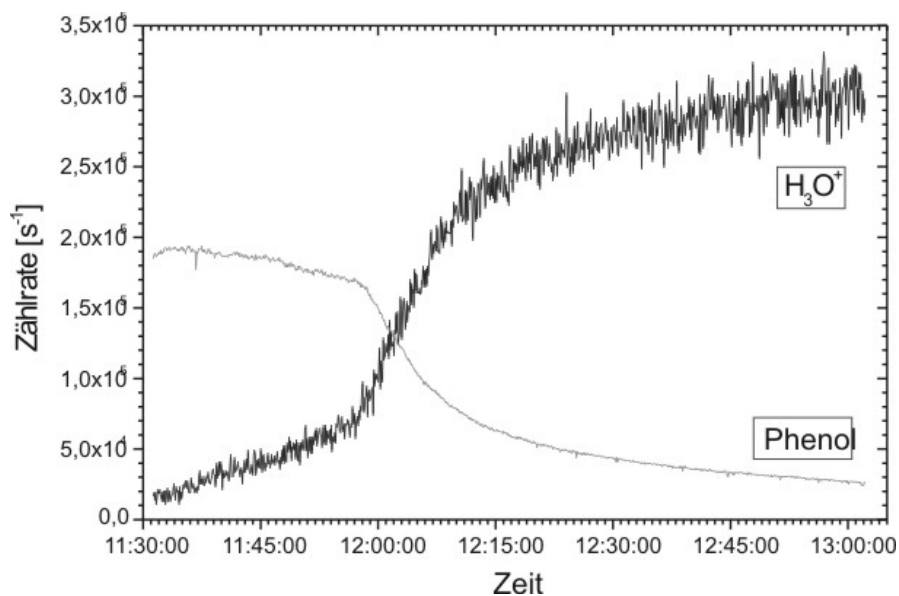


wobei  $k$  der Reaktionsratenkoeffizient der jeweiligen Protonen-Transferreaktion ist. Das Hydronium-Ion ist hier und im folgenden exemplarisch aufgeführt, im Falle von  $NH_4^+$  als Edukt-Ion entsteht als neutrale Verbindung Ammoniak ( $NH_3$ ). In der Regel kann Luft als

Puffergas verwendet werden, da deren Hauptbestandteile aufgrund der niedrigeren Protonenaffinität nicht mit protoniertem Wasser bzw. Ammoniak laut Gleichung (4) reagieren. Im Reingas, d. h. bei geringer Spurengaskonzentration, wird die Konzentration der Edukt-Ionen nicht merklich vermindert, es gilt:  $[RH^+] < [H_3O^+]$ . Die Produkt-Ionen-Konzentration  $[RH^+]$  ist gegeben als

$$[RH^+] = [H_3O^+]_0 (1 - e^{-k[R]t}) \approx [H_3O^+]_0 [R]kt \quad (5)$$

$[H_3O^+]_0$  ist die  $H_3O^+$ -Ionen-Konzentration bei Abwesenheit neutraler Spurengas-Reaktanden R im Puffergas,  $t$  ist die mittlere Reaktions- bzw. Driftzeit der Spurengasmoleküle in der Driftstrecke. Der Reaktionsratenkoeffizient  $k$  ist für viele Protonen-Transferreaktionen mit einer Unsicherheit von  $\pm 15\%$  bekannt (für berechnete Werte, siehe z.B. [Lind 1998]). Die genaue Herleitung von Formel (5) liefert Lindinger [Lind 1986].



**Abbildung 6:** Zeitverläufe für  $H_3O^+$  und Phenol bei Messungen mit hoher Phenol-Konzentration (Reinsubstanz)

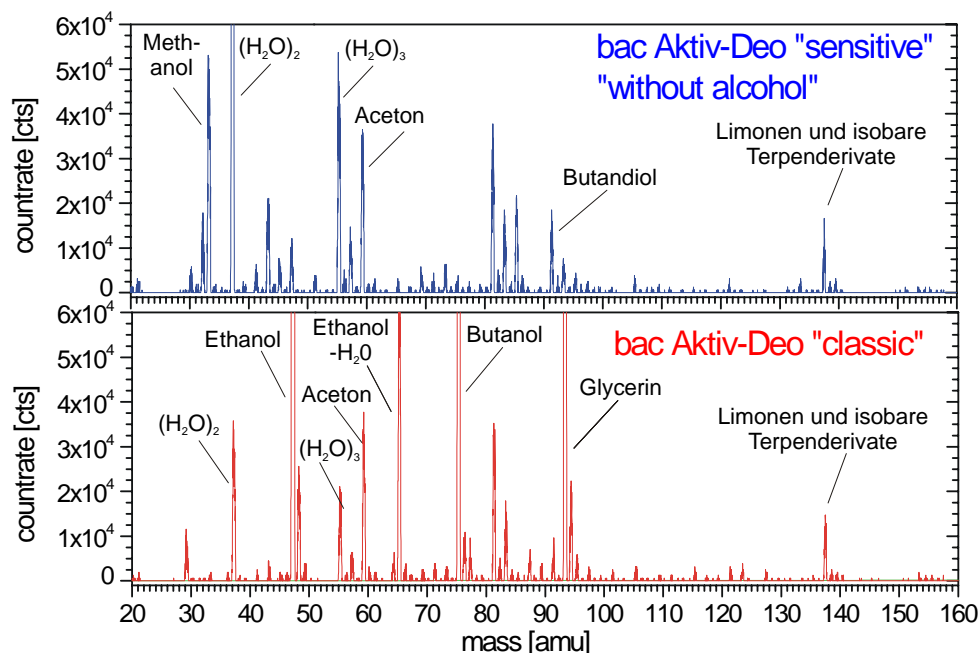
In komplexen Analytgasen, wie sie beispielsweise bei Verbrennungsprozessen entstehen, kann die Konzentration der Spurengase dieselbe Größenordnung erreichen wie die der Edukt-Ionen  $H_3O^+$ , d.h.  $[H_3O^+]$  nimmt signifikant ab. Dieses Verhalten ist in Abbildung 6 am Beispiel reinen Phenols veranschaulicht.

Bei den in Kapitel 5.4 vorgestellten Messungen am Chargenrost in Clausthal-Zellerfeld wurde ein Eduktionenwechsel von Hydronium- zu Ammonium-Ionen beobachtet. Durch die Verwendung von Ammoniak als Quellgas läßt sich dieser Effekt vermeiden, da aufgrund der höheren Protonenaffinität weitere organische Verbindungen – beispielsweise die meisten Gasphasen-PAK – aus dem Reaktionsprozeß (4) ausgeschlossen werden.

Ausgabewerte des Meßinstrumentes sind die Zählraten der  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{RH}^+$ -Ionen, welche proportional zu deren jeweiliger Moleküldichte im Analytgas sind. Zur Berechnung der Spurengas-Konzentrationen wird folgende Formel verwendet, die sich unmittelbar aus Gleichung (5) ergibt:

$$[\text{R}] = \frac{[\text{RH}^+]}{\text{T}(m_{\text{RH}^+})} \cdot \left( \sum_n \frac{[\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n]}{\text{T}(m_{\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n})} \right)^{-1} \frac{1}{k \cdot t} \quad (6)$$

Dabei geht als zusätzlicher Instrumentenparameter die massenabhängige Transmission  $\text{T}(m)$  des Quadrupol-MS in die Berechnung ein.



**Abbildung 7:** Vergleich der PTR-Massenspektren zweier Deostifte (*Headspace*); Erläuterungen siehe Text

Eine typische Anwendung stellt die *Headspace*-Vergleichsmessung zweier Deodorantstifte dar. Ein Produkt war mit der Angabe „ohne Alkohol“ versehen, das andere trug die Bezeichnung „Classic“. In Abbildung 7 sind Massenspektren beider Stifte gegenübergestellt. Während das Produkt „ohne Alkohol“ größere Mengen der di- und trimeren Wassercluster zeigt (Abbildung 7 oben), was auf eine wasserreiche Rezeptur hindeutet, sind im Spektrum des „klassischen“ Deostiftes (Abbildung 7 unten) mehrere Alkohole verstärkt vertreten, vor allem Ethanol, Butanol und Glycerin. Zusätzlich sind Limonen und isobare Terpenderivate (Masse 136 m/z) sowie weitere Parfüm- und Hilfsstoffe in beiden Spektren auszumachen. Wichtiges Detail ist das Auftreten von Methanol im eigentlich „alkoholfreien“ Deodorant, was für Allergiker eine entscheidende Rolle spielen könnte.

Die jüngste Veröffentlichung von Messungen, welche mit einem PTR-MS der Firma Ionicon, Innsbruck, gewonnen wurden, befaßt sich mit dem Nachweis leichtflüchtiger organischer Verbindungen in der unteren Troposphäre in Bodennähe [Hay 2002].

### **Ein CI-Instrument mit Hochtemperatureinlaß**

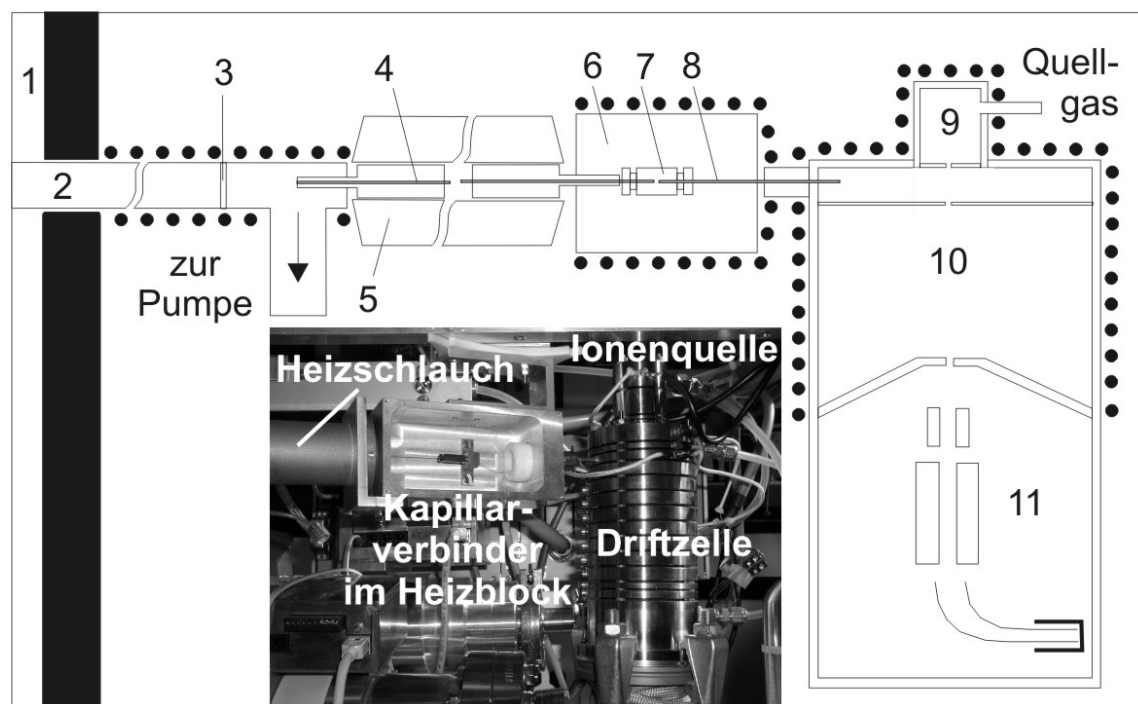
Der kommerzielle Einlaß des verwendeten PTR-MS besteht aus einem Flußregler und Teflonschläuchen. Um die hohen Anforderungen an die Probenahme bei hochkonzentrierten Abgasen wie Vermeidung von Kondensation schwerflüchtiger organischer Substanzen, nichtreaktive Oberflächen und vergleichbare Transferzeiten zu erfüllen, wurde das kommerziell erworbene Gerät (Fa. IONICON, Innsbruck) mit einem beheizbaren Einlaßsystem versehen. In Abbildung 8 ist eine schematische Ansicht des PTR-MS gezeigt, der Einsatz zeigt eine photographische Ansicht. Aus dem Probengasstrom wird mittels einer deaktivierten GC-Kapillare ein Teilstrom von 15 ml/min abgezogen und in einem Heizschlauch (Fa. HORST Heizgeräte, Lorsch) zu einem Kapillarverbinder im Heizblock transferiert. An dessen gegenüberliegender Seite mündet die druckbegrenzende Kapillare, die im Falle eines Kapillarbruches in der Zuleitung den Fluß in die Driftzelle auf ein für die Vakuumpumpen erträgliches Maß reduziert. So kann während des Betriebs ein Kapillarwechsel vorgenommen werden.

In der Hohlkathode werden  $\text{H}_3\text{O}^+$ - oder  $\text{NH}_4^+$ -Ionen erzeugt, die dann dem Analytgas zugemischt werden und durch einen Venturi-Einlaß in die Driftröhre gelangen. Dort reagieren die Edukt-Ionen mit den Spurengasmolekülen und bilden Cluster-Ionen, die durch eine



weitere Öffnung das evakuierte Quadrupol-MS (QMS) erreichen. Dort werden diese in Abhängigkeit von ihrer Masse in einem Hochfrequenzfeld getrennt und in einem Ionenzähler nachgewiesen. Je nach Quellgas können auf diese Weise organische Verbindungen mit Protonenaffinitäten über 165,2 kcal/mol (691 kJ/mol; Quellgas H<sub>2</sub>O) bzw. 203,9 kcal/mol (853,6 kJ/mol; Quellgas NH<sub>3</sub>) nachgewiesen werden. Aufgrund des Scan-Prozesses des QMS beträgt die Zeitauflösung maximal 10 Sekunden.

Die desaktivierte Quarzglasoberfläche der Kapillare und die Beheizung auf über 150 °C einerseits sowie die Verwendung beheizter Glasfaserfilter andererseits erlauben eine Probenahme aus dem heißen Prozeßgas über Zeiten im Bereich von 30 Minuten, wie Heger *et al.* zeigen konnten [Heger 1999b]. Memory-Effekte in der Probenahme traten nicht auf, kurze Verbrennungsprozesse wie die unten beschriebenen konnten komplett verfolgt werden.



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung des PTR MS-Systems mit beheizter Probenahme. Der Abgasstrom (1) wird durch ein beheiztes Quarzglasrohr (2) und einen Glaswollfilter (3) in die Kapillare (4) gezogen. Diese wird in einem Heizschlauch (5) zu einem Aluminium-Heizblock (6) geführt, wo sie mittels eines Kapillarverbinders (7) an die Restriktionskapillare (8) gekoppelt ist (siehe Bildeinsatz). In der ebenfalls beheizten Driftzelle (10) werden die Edukt-Ionen aus der Hohlkathoden-Ionenquelle (9) zum Proben gas gegeben, woraufhin die gebildeten Clusterionen im QMS (11) nachgewiesen werden.

Die in der Lasermassenspektrometrie verwendete Probenahme sieht als flexible Verbindung zum stationär am Verbrennungsraum befindlichen Modul einen Heizschlauch von mindestens 1000 mm mit innenliegender Kapillare vor. Zur Vermeidung einer Beschädigung der Vakuumpumpen im Fall eines Bruchs dieser Kapillare ist bei den REMPI-Geräten eine zweite, kurze Kapillare eingebaut. Beim kommerziellen PTR-Gerät ist der Druck in der Driftzelle mittels Flußregler auf ca. 2 mbar begrenzt. Um diesen Wert auch mit dem neuen Einlaß zu gewährleisten, wurden mehrere Kombinationen von Kapillaren mit unterschiedlichen inneren Durchmessern und Längen getestet. Bei einer Transferkapillare von 0,32 mm Innendurchmesser und 1000 mm Länge konnte der vorgegebene Druck im beheizten Zustand bei einer inneren Kapillare mit Innendurchmesser 0,22 mm und 100 mm Länge erreicht werden.

### **3.2 Analyse von Feststoffen und Partikeln mittels Laserdesorption und -ionisation**

Die massenspektrometrische Untersuchung fester Proben kann mittels zweier grundlegend verschiedener Methoden erfolgen. Eine Möglichkeit ist die gleichzeitige Ablösung und Ionisation der interessierenden Spurengasmoleküle aus der Probenmatrix bzw. vom Partikel mit einem einzigen Laserstrahl. Beispiele für diese als LDI (Laser-Desorption/Ionisation) bezeichnete einstufige Methode in der aktuellen Forschung ist zum einen die Matrix-assistierte LDI (MALDI), welche gegenwärtig in der Arbeitsgruppe etabliert wird. Näheres hierzu findet sich in Kapitel 3.2.2. Ein weiteres Anwendungsbeispiel stellt die Laser-Mikrosonden-MS dar, auf die in Kapitel 3.2.4 eingegangen wird. Bei beiden Anwendungen kommen üblicherweise Wellenlängen aus dem infraroten bzw. ultravioletten Spektralbereich zur Anwendung.

Bei der zweistufigen Methode, LD-REMPI oder L2MS genannt, werden die Spurengasmoleküle zunächst durch Bestrahlen mit einem ersten Laser (i.d.R. einem IR-Laser) in die Gasphase überführt und in einem zweiten Schritt mit einer UV-Wellenlänge ionisiert. Aufgrund der verbesserten Einflußmöglichkeiten auf Energien und Wellenlängen der beiden Prozesse wurde für das hier beschriebene Gerät die zweite Methode gewählt. Einen Überblick über den aktuellen Stand der Forschung gibt Kapitel 3.2.4.

Zunächst soll jedoch kurz auf die dem Mechanismus der laserinduzierten Desorption zugrundeliegende Theorie eingegangen werden.

### 3.2.1 Theorie der laserinduzierten Desorption

Ziel des Desorptionsprozesses ist die Freisetzung intakter Analytmoleküle, wobei die Laserdesorption als erfolgreichste der gegenwärtig verfügbaren Methoden auch polare, schwerflüchtige, thermisch labile sowie Moleküle mit hohem Molekulargewicht zugänglich macht. In der Massenspektrometrie findet die Desorption i.d.R. entweder in einem resonanten Prozeß über vibronische oder elektronische Anregung statt oder über laserinduzierte thermische Desorption (LITD). Die zweite Technik ist nichtselektiv und wird standardmäßig zur Analyse unbekannter oder komplexer Proben verwendet.

Verschiedene Mechanismen wurden in der Literatur diskutiert, um die fragmentfreie Desorption fragiler Analytmoleküle zu erklären. Das Modell der laserinduzierten thermischen Desorption beschreibt den Prozeß als Verteilung der eingestrahlten Energie auf adsorbierte Moleküle und Probenmatrix. Demnach führt ein Teil zur Aufheizung der Probe, was besonders effektiv im infraroten Spektralbereich funktioniert. Die erzielten Heizraten können in der Größenordnung von  $10^{12}$  K/s liegen. Ferner unterscheidet man zwischen partiellem und vollständigem Gleichgewicht zwischen Probe und adsorbiertem Molekül, was anhand ausgewählter Veröffentlichungen dargestellt werden soll.

Führt der rasche Energieübertrag zu einem Aufbrechen der schwachen Bindungen zwischen Oberfläche und Molekül, bevor eine Anregung stattfindet, so werden letztere intakt freigesetzt. Zare und Levine bezeichnen die Van-der-Waals-Bindungen als Engpaß (*bottleneck*) in der Verteilung der Energie, da diese als erste nachgeben und bei kurzer Laseranregung bzw. hoher Heizrate eine Vibrationsanregung der Adsorbate verhindern [Zare 1987]. Bei zusätzlicher chemischer Bindung muß diese Theorie modifiziert werden, da dann die Energie zum Lösen der Moleküle höher sein muß. Eine experimentelle Bestätigung für diesen Mechanismus glauben Zenobi und Mitarbeiter gefunden zu haben [Voum 1995]. Sie desorbierten Anilin von einer gekühlten Silizium-Oberfläche und konnten um etwa 200 K niedrigere Rotations- und Vibrationstemperaturen des desorbierten Moleküls im Vergleich zur errechneten Oberflächentemperatur des Siliziums angeben.

Begreift man die laserinduzierte Desorption als rasche thermische Desorption im Bereich einiger Nanosekunden, so setzt man ein thermisches Gleichgewicht zwischen Oberfläche und Molekül – entsprechend gleicher Energien – voraus. Zentraler Punkt zur Optimierung von LITD-Experimenten stellt die Bestimmung der Heizrate dar, bei welcher die Kinetik des thermischen Gleichgewichts zusammenbricht und der *bottleneck*-Mechanismus die Hauptrolle

übernimmt. Maechling *et al.* bestimmten die Vibrationstemperatur von desorbiertem Anilin sowie dessen Geschwindigkeitsverteilung [Maech 1996]. Aus ihren Daten schlußfolgern sie vergleichbare Temperaturen für Oberfläche und desorbierte Moleküle und somit einen thermischen Gleichgewichtszustand.

Neuere Untersuchungen an Anilin durch die Arbeitsgruppe Zenobi bestätigen die Theorie der thermischen Desorption bis zu Heizraten von  $10^{10}$  K/s [Hand 1999]: Handschuh *et al.* finden bis zu diesem Wert eine komplette Thermalisierung der desorbierten Anilin-Moleküle und eine dem entsprechende Oberflächentemperatur des Substrates zum Zeitpunkt der Desorption. Bei einer Heizrate von  $10^{13}$  K/s entspricht lediglich die kinetische Energie der Moleküle der Oberflächentemperatur, während die inneren Freiheitsgrade kälter sind.

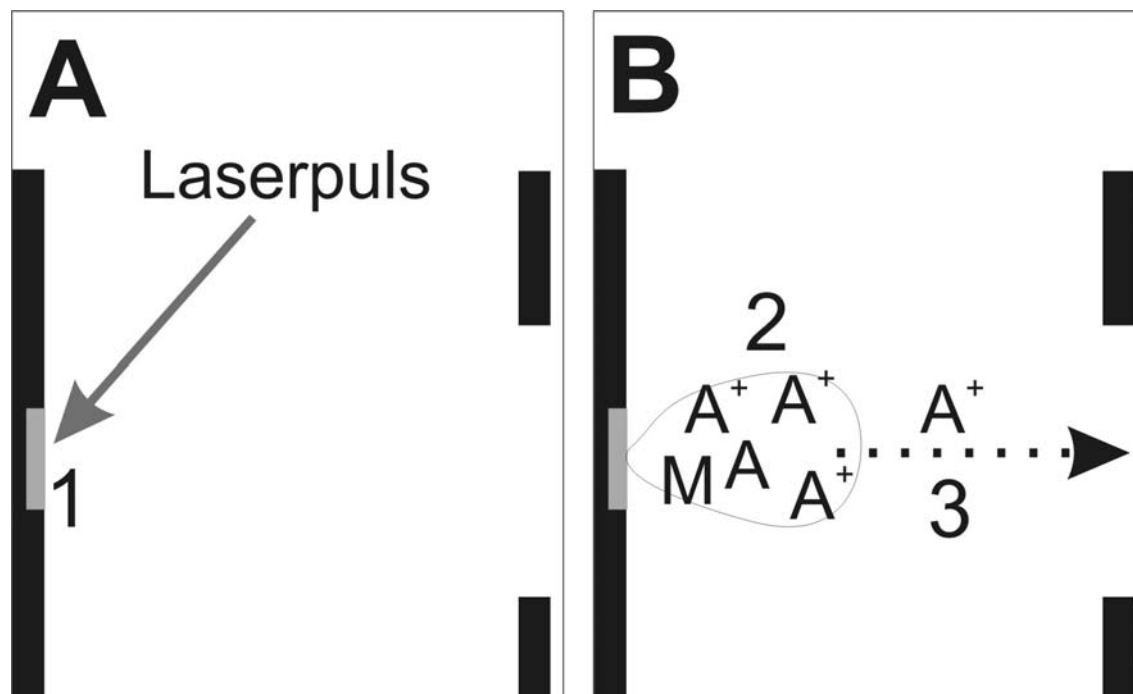
Zu optischen und thermischen Interferenzen merkt Gormally an, daß sich die Schichtdicke der untersuchten Probe, ihre optischen Eigenschaften sowie die Pulslänge des verwendeten Lasers unter Umständen gravierend auf die Reproduzierbarkeit von Laserdesorptionsexperimenten auswirken können [Gorm 1989]. Entscheidend sei hier die Anregung starker Temperaturschwankungen innerhalb der Probe, die durch optische Interferenzen innerhalb der Probenschicht ausgelöst werden. Die Dicke dieser Schicht ist oft nicht genügend genau bekannt und kann auch im Verlauf eines Experiments Schwankungen unterliegen.. Darüberhinaus sind viele relevante Parameter von Probe und Substrat unbekannt.

### 3.2.2 Laserdesorption/Ionisation (LDI)

Die in historischer Hinsicht erste Methode war LDI, die einstufige Desorption und Ionisation mit demselben Laser (meist UV). Hierbei wurde mit einem Laserpuls sowohl die Analytmoleküle desorbiert als auch ionisiert. Eine schematische Darstellung des Prozesses zeigt Abbildung 9.

Bei zu großer Energie – welche zudem Einfluß auf die Effizienz der Ionisation nimmt – führt die elektronische Anregung (1-6 eV) durch einen UV-Laser zu Molekül-Fragmenten. Ein weiterer Nachteil der LDI-Methode ist der sogenannte Matrix-Effekt, der auf chemische oder physikalische Art erfolgen kann: Abhängig von der Struktur der Probe kann ein Transfer der Energie des einwirkenden Lasers über die Matrix auf den Analyten erfolgen, was zu einer Erhöhung von dessen innerer Energie und in der Folge zu Fragmentierung bzw. zur Änderung des Ionisationsverhaltens führen kann. In physikalischer Hinsicht kann die Heterogenität der

Probe Einfluß auf die Reproduzierbarkeit der Messung haben. Zhan *et al.* stellten Untersuchungen zum Desorptionsverhalten einer Aminosäure bei Verwendung verschiedener Substrate – Glas, Stahl und Graphit – vor [Zhan 1997].



**Abbildung 9:** Grundlegendes Prinzip der laserinduzierten Desorption mit gleichzeitiger Ionisation (LDI). 1 Probe, 2 Desorbatwolke (*plume*), 3 Nachweis der desorbierten Ionen, A Analytmolekül, M Matrix-Molekül

### Spezialfall Laser-Mikrosonden-Massenspektrometrie (LMMS)

Die Methode der Laser-Mikrosonden-Massenspektrometrie (LMMS) stellt einen Spezialfall der LDI und ein analytisches Werkzeug zur räumlich und zeitlich hochaufgelösten Oberflächenanalyse. Organische und anorganische Proben können mit großer Empfindlichkeit (< 1 ppb) untersucht und z.B. Inhomogenitäten bis herunter zur Beugungsgrenze von 0,5 µm Größe aufgelöst werden. Dabei verspricht die Kopplung mit der Fourier-Transform-Massenspektrometrie (FT-MS) eine höhere Massenauflösung und -genauigkeit als die ebenso gebräuchliche Verwendung von Flugzeitmassenspektrometern. Grundprinzip der LMMS ist die gleichzeitige Desorption und Ionisation von Analytmolekülen mit einem UV-Laserstrahl (meist 266 nm) bei i. d. R. einigen 100 µJ Energie auf einer Fläche von einigen µm Durchmesser.

Eine detaillierte Beschreibung und weitere Quellen zu Anwendungen von FT-LMMS geben Denoyer *et al.* [Deno 1982] sowie Van Vaeck *et al.* [Vaeck 1994].

Die Methode eignet sich vor allem zur Analyse sehr kleiner Probenmengen bis herunter zu Einzelpartikeln. Hier seien beispielhaft drei Veröffentlichungen erwähnt. Nachgewiesen werden jeweils schwere PAK mit Massen über 200 amu auf Rußproben aus Verbrennungsprozessen, und zwar aus der Ölschiefervverbrennung [Maun 1984] und an einem Ethen-Brenner [Dobb 1995]. Zimmermann *et al.* verwendeten FT-LMMS zur Messung von Rußproben aus der Holzverbrennung [Zimm 2000a]. In Kapitel 6.4.1 wird die Methode kurz beschrieben und die Ergebnisse werden mit eigenen Messungen verglichen.

### 3.2.3 MALDI

Die Methode der *matrix-assisted laser desorption/ionisation*, kurz MALDI, ist eine Weiterentwicklung der LDI-Methode, wobei IR- oder UV-Laser Anwendung finden (siehe Abbildung 10). Zielverbindungen sind nichtflüchtige, polare biologische und organische Makromoleküle und Polymere. Diese können mit herkömmlichen Laserdesorptionsmethoden nur bis zu Massen von 5-10 kDa detektiert werden. Kritischer Parameter hierbei ist der Energieübertrag vom Laserstrahl auf die Analytmoleküle, der mit zunehmender Masse der Analyten vorwiegend deren Fragmentierung anstelle einer Desorption bewirkt.

Der Einsatz einer Matrix kann dieses Problem umgehen, wie M. Karas und F. Hillenkamp erstmals zeigten [Karas 1987, Karas 1988]. Die Anforderungen an diese Matrix sind eine effiziente Energieabsorption im Wellenlängenbereich des desorbierenden Lasers [Beav 1989]. Der Analyt wird in geringer Konzentration auf die Matrix aufgebracht, was die Effizienz des Energieübertrags vom Laser über die Matrix auf den Analyten erhöht und gleichzeitig die Fragmentierung vermindert. Der Laserstrahl löst Cluster aus Matrix- und Analytmolekülen, wobei letztere vibronisch angeregt sind. Die Analytmoleküle werden über Protonierungsreaktionen mit den Matrixmolekülen ionisiert, letztere verdampfen. Aufgrund der zum Erreichen einer hohen Energiedichte notwendigen ultrakurzen Laserpulse ist als Detektionsmethode für diese Ionen die Flugzeitmassenspektrometrie sehr gut geeignet. Mit der weicheren IR-MALDI-Methode konnten – im Gegensatz zu UV-MALDI – bspw. Proteine mit Molekülmassen über 500 kDa intakt bereitgestellt werden [Drei 2003].

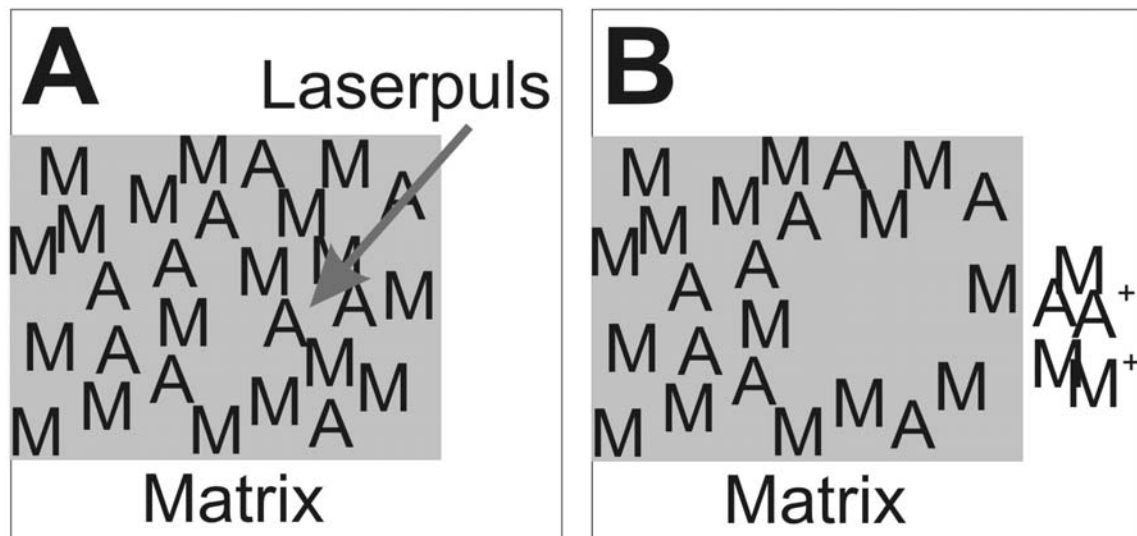
Einen Überblick über grundlegende Eigenschaften von MALDI-MS mit gepulsten IR-Lasern bieten Dreisewerd *et al.* [Drei 2003], wobei Einstrahlparameter, Matriceigenschaften und Dynamik der Desorptionswolke näher beleuchtet werden. Untersuchungen zu den mittleren

Ionengeschwindigkeiten stellen Berkenkamp *et al.* vor [Berk 2002]. Sie variieren eine Reihe von Parametern und verwenden zwei unterschiedliche Methoden, sehen aber die tatsächlichen Werte in einem Zwischenbereich, bedingt auch durch Unsicherheiten aufgrund von Kollisionen innerhalb der Desorptionswolke. Für IR-MALDI finden die Autoren Geschwindigkeiten zwischen 500 m/s und 1000 m/s senkrecht zur Probenoberfläche.

Als typisches Anwendungsbeispiel sei noch die Analytik von Proteinen erwähnt, die in der Literatur zusammenfassend dargestellt wurde [Beav 1996]. Die neueste Analysetechnik auf Basis von MALDI, die Kopplung mit Atmosphärendruckionisation und Ionenfallendetektion (AP MALDI-ITMS) beschreiben Moyer *et al.* [Moyer 2003].

Einen sehr persönlichen Rückblick auf die Entstehung und Entwicklung der MALDI-Methode geben die beiden Erfinder in einem lesenswerten Beitrag [Hill 2000].

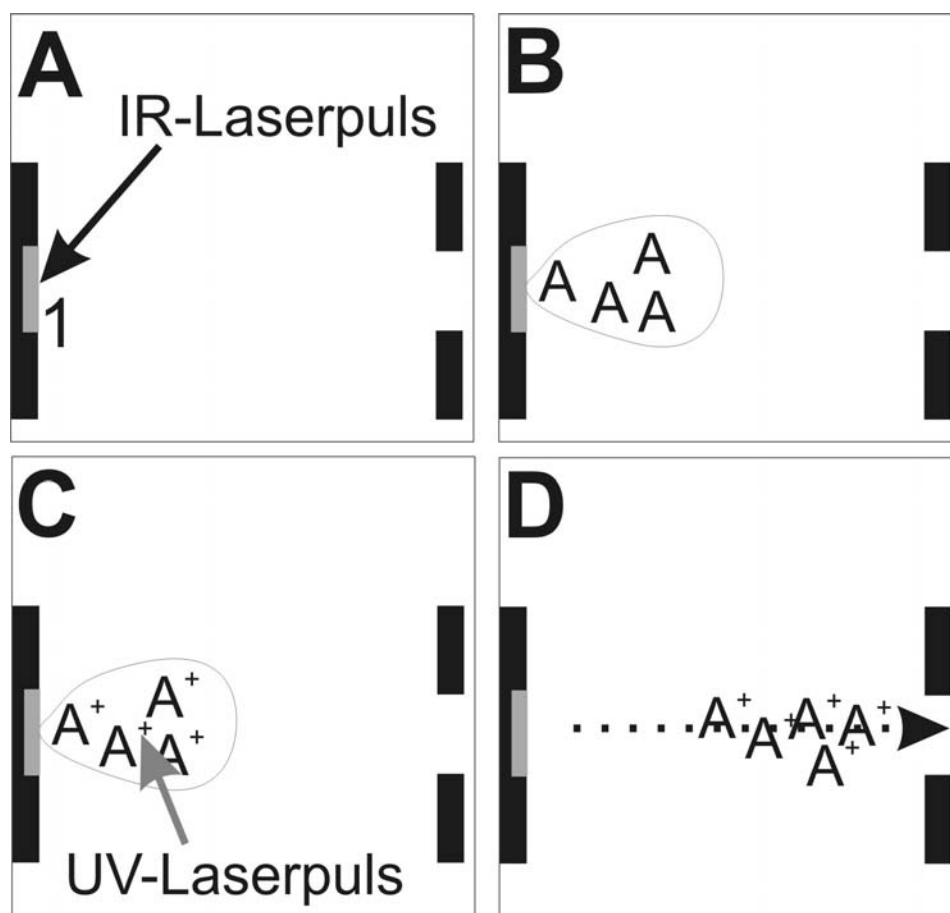
Im Jahre 2002 wurde der Japaner Koichi Tanaka – gemeinsam mit dem US-Amerikaner John B. Fenn – „für die Entwicklung von weichen Desorptions-Ionisations-Methoden zur massenspektrometrischen Analytik biologischer Makromoleküle“ mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet. Tanaka hatte als erster die Anwendbarkeit der Laserdesorption auf biologische Makromoleküle demonstriert, welches die prinzipielle Basis für MALDI darstellt [Tana 1988].



**Abbildung 10:** Grundlegendes Prinzip der matrixgestützten Desorption. A Analytmolekül, M Matrix-Molekül

### 3.2.4 LD-REMPI-Massenspektrometrie

Die Bereitstellung der Spurengasmoleküle für REMPI erfolgt durch Einlaß des Analytgases in die Ionenquelle, was bereits mehrfach an industriellen Verbrennungsanlagen praktiziert wurde [Heger 1999b]. Zur Untersuchung von Feststoffen ist ein vorausgehender Schritt erforderlich, der die Moleküle aus der Matrix löst (desorbiert) und in den Strahl des Ionisationslasers bringt. Die anschließende Überführung der Analytmoleküle zum Ort der Ionisation kann auf drei Arten erfolgen: Findet die Ionisation direkt in der Ionenquelle statt, kann auf einen weiteren Prozeß verzichtet werden. Dieser Aufbau ist kompakt und vergleichsweise einfach zu realisieren und wurde deshalb bei der Konstruktion des in dieser Arbeit beschriebenen Gerätes zugrunde gelegt, was die notwendige Peripherie des Instrumentes zu minimieren half. Eine schematische Darstellung zeigt Abbildung 11.



**Abbildung 11:** Grundlegendes Prinzip der LD REMPI-Methode ohne Verwendung eines Überschall-Gasstrahls. A/B: IR- oder UV-Desorption, C/D: räumlich und/oder zeitlich versetzte UV-Ionisation der Desorbatwolke und Nachweis



Eine zweite Möglichkeit ist die Injektion der Desorbat-Moleküle in einen Überschall-Gasstrahl, was zu einer effektiven Kühlung der Moleküle führt. Die desorbierten Moleküle besitzen aufgrund der zugeführten Laserenergie und der in der Regel auf Raumtemperatur gehaltenen Probe hochangeregte Rotations- und Vibrations-Freiheitsgrade. Durch Einkopplung in einen expandierenden Überschall-Gasstrahl werden diese Freiheitsgrade effektiv gekühlt, was in der Gruppe bereits erfolgreich in der Gasphasenanalytik praktiziert wurde [Zimm 1995].

Der hohe Aufwand macht die Methode ungeeignet für den Feldeinsatz. Im Labor werden für laserdesorbierte Moleküle Rotationstemperaturen von 3 K erreicht, darüberhinaus sind die Spektren meist hochaufgelöst und erlauben für einige Moleküle Isomerenselektivität [Meij 1990], da die Linienbreiten typischerweise 0,01 nm betragen. Grottemeyer *et al.* bspw. berichten von der sanften Desorption (IR-Laser) und Ionisation von großen, thermisch instabilen Biomolekülen (892 m/z) mittels Einkopplung in einen Überschall-Strahl bei einer Massenauflösung von 2900 [Grot 1986b].

Eine kritische Begutachtung der gegenwärtigen Situation auf dem Gebiet der Überschallstrahl-Massenspektrometrie zur Analyse komplexer Mischungen liefert ein IUPAC-Report [Ima 2003]. Die Methode liefert nicht nur im Bereich der Spektroskopie – aufgrund der stark vereinfachten Anregungsschemata – wertvolle Ergebnisse, sondern in Kombination mit anderen Techniken wie der Gaschromatographie auch bei der Analyse komplexer Mischungen. Der Jet führt zu einem hydrodynamischen Fluß, in dessen Verlauf die Geschwindigkeitsverteilung der Analytmoleküle durch Kollisionen mit dem Trägergas sehr schmal wird. In der weiteren Expansion wird ein isolierter, kollisionsfreier Zustand erreicht, was in einer Kühlung der Molekülzustände in der Folge Translation → Rotation → Vibration resultiert. Zu beachten ist die Ausbildung einer Mach-Scheibe im Jet, in der zahlreiche Stöße die Moleküle wieder aufheizen. Eine Messung sollte daher räumlich vor diesem Punkt erfolgen. Eine Zusammenstellung von Werten für den 0-0 Übergang zahlreicher organischer Verbindungen liefern Imasaka *et al.* [Ima 2003].

Der Aufwand zum Erreichen dieser Daten ist nicht nur technischer Art: Neben der Notwendigkeit einer zusätzlichen Vakuumkammer mit Druckstufe und Pumpe, einem gepulsten Ventil sowie einer Skimmerblende für die Desorptionseite führt die zusätzliche Wegstrecke zu einem deutlichen Verlust an Analytmolekülen und somit geringerer Sensitivität. Mit einem geringeren instrumentellen Aufwand verbunden ist die dritte

Möglichkeit, eine thermische Expansion verbunden mit einem gepulsten Einlaß der Moleküle in die Ionenquelle. Dies führt ebenso zu einer gewissen Kühlung und wurde kürzlich erfolgreich zur Analyse von PAK angewendet [Rink 2000, Rink 2003]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Vergleich der entwickelten mit dieser Methode gezogen, er ist in Kapitel 6.5 zu finden.

Meist wird zur Desorption ein IR-Laser verwendet, welcher Phononen (bis 20 meV) oder Vibrationen der Moleküle (100-500 meV) anregt. Diese vergleichsweise geringe Energie reicht i.d.R. nicht aus, um die Moleküle zu fragmentieren. Weiterer Vorteil dieser Methode – die auch als L2MS bezeichnet wird – ist die unabhängige Wahl beider Laserparametersätze (Energie, Strahldurchmesser, Zeitdifferenz u.ä.), wohingegen die erste Methode (LDI) durch den einfacheren Aufbau gewisse Vorteile hat. Eine Gegenüberstellung beider Varianten findet sich in [Grot 1986a] und wird weiter unten eingehender betrachtet.

### 3.2.5 Analytische Anwendungsbeispiele der LD-REMPI-Massenspektrometrie

Die Kombination von Laserdesorption, Mehrphotonen-Ionisation und TOF-MS wurde bereits mehrfach eingesetzt und hat in der chemischen Analytik verschiedenster Proben einen festen Platz. Dieser Abschnitt soll das Spektrum der möglichen Anwendungsgebiete anhand ausgewählter Beispiele skizzieren.

Grotmeyer *et al.* untersuchten den Einsatz zweier Laser – im infraroten bzw. im UV-Bereich – zur zeitlich getrennten Desorption und Ionisation sowie die Einkopplung der desorbierten Moleküle in einen Überschall-Molekularstrahl zur Kühlung und zum Transport in die Ionenquelle [Grot 1986a]. Sie konnten große Biomoleküle mittels eines sanften, fragmentfreien Prozesses intakt desorbieren und mit einem UV-Laser resonant ionisieren. Dabei bietet eine Erhöhung der UV-Energie die Möglichkeit, kontrolliert Fragmente zu erzeugen, um Strukturinformationen über die großen Moleküle zu erhalten.

Eine vergleichbare Technik stellen Engelke *et al.* vor [Enge 1987]. Sie verwenden die zweistufige Laserdesorptions-REMPI-Flugzeitmassenspektrometrie zur erstmaligen Quantifizierung desorbierter Moleküle, in diesem Fall primärer Aminosäuren mit Massen über 200 Dalton. Weeding *et al.* berichten von Desorptionsexperimenten an biologisch relevanten Molekülen mit einem CO<sub>2</sub>-Laser (IR) bei anschließender Ionisation mit einem Farbstofflaser bzw. durch VUV-Photonen (118 nm) [Weed 1991].

Eine Demonstration des geringen Aufwandes bei der Probenvorbereitung liefern Hahn *et al.*, indem sie durch einfaches Mahlen kleiner Mengen (einige Milligramm) Materials PAK der Massen 128 m/z, 178 m/z und 202 m/z in Meteoritenmaterie bestimmten [Hahn 1988]. Zudem stellen sie eine Methode vor, um unter Zugabe bekannter Konzentrationen eines PAK (hier: Phenanthren) mittels Interpolation die im Probenmaterial vorhandene Menge zu errechnen.

Ein kritischer Punkt bei der Desorption von Feststoffen ist die Form der Probenpräsentation. Um eine saubere Quantifizierung durchführen zu können, muß sichergestellt sein, daß definierte Mengen an Molekülen abgelöst werden. Auf diesem Gebiet wurden eine Reihe innovativer Konzepte entwickelt. Weit verbreitet ist die Desorption von dicken Probenschichten, um ein gleichbleibendes Signal für eine große Anzahl von Laserschüssen zu erzielen [Rink 2000]. Vorteile sind dabei eine hohe Reproduzierbarkeit und die Eliminierung der Schuß-zu-Schuß-Schwankungen beider Laser, wenn man eine homogene Verteilung der Analyten in allen Molekülschichten voraussetzt. Laserschwankungen können sich in Variationen der Ionenanzahl und der Ionisationseffizienz niederschlagen.

Im Gegensatz dazu wird bei Monolagen bei jedem Schuß das gesamte Probenmaterial an der entsprechenden Stelle abgelöst, womit eine genaue quantitative Analyse möglich ist. Beispielsweise ist das Aufbringen dünner Lagen von Analytmolekülen auf ein Substrat durch Verdampfen sehr verbreitet [Hand 1999]. Eine neu entwickelte Methode der Gruppe Zenobi ermöglicht quantitative Analysen, indem die zu beprobenden Moleküle in eine PVC-Membran eingebettet werden [Haef 1999]. Damit wird ein Verdampfen im Vakuum unterbunden (vgl. Kapitel 6.2) sowie eine homogene Verteilung der Analyten erreicht. Ein Schuß des IR-Desorptionslasers erzeugt ein Loch, über dessen Durchmesser die Anzahl der desorbierten Moleküle recht genau bestimmt werden kann.

Von großer Bedeutung bei der Untersuchung dünner Schichten ist das Probenträgermaterial. J. Rink stellte dazu vergleichende Untersuchungen an neun verschiedenen Materialien sowie zu Readsorptionseffekten an [Rink 2000]. Er fand ein unterschiedliches Desorptionsverhalten bezüglich der Stärke der Haftung und des Abklingverhaltens der Testmoleküle Pyren, Benzo[ghi]perylen und Benzo[b]fluoranthren.

Ein verbessertes Instrument zur hoch orts aufgelösten Analyse fester Proben auf organische Spurenstoffe stellte die Arbeitsgruppe um R. Zenobi vor [Voum 1993]. Eine neuartige Probenhalterung ermöglicht hochgenaues Positionieren sowie die Beobachtung des nur wenige µm breiten Desorptionsbereiches.

Neueste Untersuchungen zur Quantifizierbarkeit dieser Methode, der sogenannten Mikrosonden-L2MS oder  $\mu\text{L}^2\text{MS}$ , konstatieren eine vergleichsweise große Unsicherheit und mangelnde Reproduzierbarkeit [Elsi 2004]. Zahlreiche Parameter wie Laserenergien und Delay-Zeiten wurden variiert. Dabei schwankte das zur Quantifizierung verwendete Signalverhältnis zwischen Probe und internem Standard bis zu einem Faktor von 24. Ähnliches Verhalten von PAK mit vergleichbaren Eigenschaften wie Masse, Dampfdruck oder Struktur impliziert die gezielte Verwendung von geeigneten Standardsubstanzen. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Methode besitzt demgegenüber den großen Vorteil, daß aufgrund der größeren bestrahlten Fläche und der Mittelung über längere Zeiten Schuß-zu-Schuß-Schwankungen der Laserenergie oder der Strahlwege vernachlässigbar zu sein scheinen, wie die weiter unten vorgestellten Messungen belegen.

Jüngstes Einsatzgebiet ist die Anwendung der LD REMPI-Methode auf Partikel und Aerosole. Die Arbeitsgruppe um R. Zenobi entwickelte hierzu ein Verfahren, das es erlaubt, Filterproben direkt im Massenspektrometer zu analysieren. Hierzu wird die Probe auf einem geeigneten Glasfaserfilter über einen längeren Zeitraum hinweg gesammelt. Anschließend kann dieser Filter direkt auf einem speziell konstruierten Probenhalter befestigt und vermessen werden. Dieses Verfahren fand Anwendung bei Messungen von Stadtluft, Autoabgas, Kaminverbrennung von Holz sowie Zigarettenrauch. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [Haef 1999].

Auch Einzelpartikel-Messungen sind mit Laserdesorption möglich. So gelang es Hankin *et al.*, PAK von Partikeln eines Standards für Dieselruß mit Durchmessern von 20  $\mu\text{m}$  nachzuweisen [Hankin 1999]. Die einzelnen Partikel befanden sich auch hier auf einem Probenträger.

Neueste Entwicklungen gehen dahin, Aromaten direkt vom Partikel zu desorbieren. Morrical *et al.* gelang erstmals der Nachweis von PAK auf realen Rußproben aus Holz- und Zigarettenrauch mit Durchmessern bis hinunter auf 1  $\mu\text{m}$  [Morr 1998]. Dabei gelangen die Partikel über eine differentielle Druckstufe in die Ionenquelle des sogenannten ATOF-MS. Auf dem Weg werden ihre Geschwindigkeit bestimmt sowie mittels zweistufiger Laserdesorption PAK intakt desorbiert. Versuche mit einstufiger Laserdesorption lieferten im wesentlichen Fragmente. Auch in der Arbeitsgruppe wird ein Aerosol-Massenspektrometer mit vergleichbaren Eigenschaften aufgebaut. Erste Messungen werden in [Zimm 2003] vorgestellt.

Schließlich soll noch auf die Untersuchung von Wasser- und Bodenproben eingegangen werden, da auch in dieser Arbeit Messungen an kontaminiertem Boden mittels Laserdesorption vorgenommen wurden (siehe Kapitel 6.5). Beispielhaft seien hier die jüngsten Arbeiten von Bucheli *et al.* sowie Weickhardt *et al.* erwähnt. Bucheli *et al.* stellen Messungen von wasserverunreinigenden Stoffen wie Pestiziden, PAK und Phenol mittels zweistufiger Lasermassenspektrometrie vor [Buch 2000]. Dazu wurden die Proben eingefroren und konnten so direkt im Vakuum analysiert werden. Es wurden Nachweisgrenzen von einigen  $\mu\text{g/l}$  erreicht. Weickhardt *et al.* hingegen konnten Wasserproben durch Aufbringen auf ein Adsorbens ohne den Umweg des Einfrierens bei Zimmertemperatur untersuchen [Weick 2002]. Weiterhin vermaßen sie zu Pellets gepresste Erdproben und erreichten bei Nitrotoluolen und PAK Nachweisgrenzen von einigen  $\mu\text{g/g}$ . Die Laserdesorption fand räumlich getrennt von der Ionenquelle statt, zudem konnte bei fragilen Molekülen durch ultrakurze Laserpulse ( $< 1 \text{ ps}$ ) eine weitere Erniedrigung der Nachweisgrenze erreicht werden.

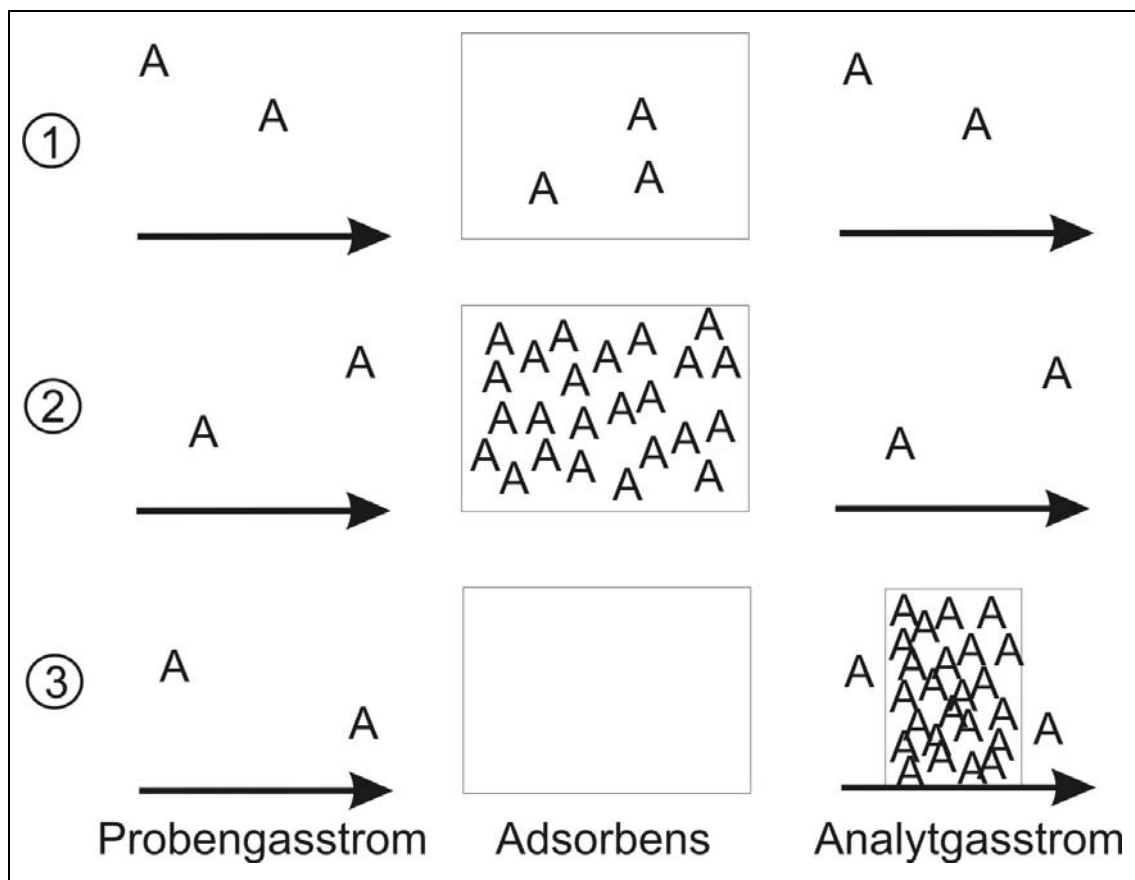
### 3.2.6 Neueste instrumentelle Entwicklungen

Einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Forschung im Bereich der Laserdesorptions-Massenspektrometrie einschließlich weiterer Methoden und Anwendungen gibt Zenobi [Zeno 1995]. Eine der jüngsten methodischen Erweiterungen gehen hin zu einer Kopplung der Laserdesorption mit der Ionenmobilitätsspektrometrie [Young 2002]. So konnten PAK analysiert werden, welche von einer Glasoberfläche desorbiert wurden. Hauptvorteil der Methode ist eine Ionisierung unter Atmosphärendruck, was den instrumentellen Aufwand enorm reduziert. Nachteil ist eine Uneindeutigkeit in der Identifikation einzelner Spezies in komplexen Matrices.

Im Hinblick auf zukünftige planetare Landemissionen wurde ein Miniatur-TOF zur Analyse von Feststoffproben realisiert [Brin 2003]. Dieses umfaßt auch einen UV-Laser zur LDI-Untersuchung kleiner, unbehandelte Bodenproben. Die Implementierung eines durchstimmbaren OPO-Lasers (siehe Kapitel 4.3) zur kontrollierten Nachionisierung (LD-REMPI) ist geplant.

### 3.3 Thermodesorption mit Anreicherungsschritt

Neben der hoch zeitaufgelösten *on line*-Analytik ist es insbesondere zum Nachweis von bereits in geringen Konzentrationen toxischen Substanzen sinnvoll, diese zunächst anzureichern. Dabei verringert sich die zeitliche Auflösung, unter der ein kontinuierlicher Prozeß beobachtet werden kann, gleichzeitig erniedrigt sich jedoch die Nachweisgrenze. Im Rahmen des gemeinsamen Projektes mit Industriepartnern wurde zu diesem Zweck von der Firma WMA Airsense Analystechnik GmbH, Schwerin, eine Thermodesorptionseinheit entwickelt. Die Grundlagen, auf denen diese Methode beruht, sollen im folgenden dargestellt werden.



**Abbildung 12:** Schema des Thermodesorptionsprozesses. 1: Sammeln der Analytmoleküle auf dem Adsorbens, 2: stark angereicherter Analyt zum Ende der Sammelfase, 3: thermische Desorption der Analytmoleküle unter Einbringen in den Analytgasstrom zum Meßgerät

Der Nachweis leicht- und mittelflüchtiger organischer Verbindungen, deren Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze eines analytischen Meßinstrumentes wie des in dieser Arbeit vorgestellten liegen, gelingt nur über die Anreicherung dieser Substanzen. Eine Möglichkeit hierzu ist das Sammeln auf geeigneten Adsorbentien bei einer geringen Temperatur („Kühlfalle“). Der zum Sammeln der Zielverbindungen aus feuchten und komplexen Abgasgemischen verwendete Feststoff muß eine große Oberfläche besitzen, wenig Wasser aufnehmen und organische Moleküle selektiv anreichern. So wurde Tenax, ein poröses Polymer des 2,6-Diphenyl-p-phenyloxid, ausgewählt, welches hydrophob und – bei einer Zersetzungstemperatur von 350 °C – auch für die thermische Desorption geeignet ist.

Wichtiger Parameter eines Adsorbens ist das Durchbruchsvolumen der interessierenden Verbindungen, welches das maximal mögliche Sammelvolumen in Litern pro Gramm angibt. Es besitzt eine exponentielle Temperaturabhängigkeit, wobei bei hohen Temperaturen die Desorption eine Adsorption überwiegt. Toluol beispielsweise hat bei 20 °C ein Durchbruchsvolumen von 400 l/g Tenax, bei 100 °C sind es noch 800 ml/g. Die Temperaturabhängigkeit der Durchbruchsvolumina dreier Aromaten ist in Abbildung 12 dargestellt. In dieser Arbeit wird eine Menge von 20 mg Tenax bei einer Temperatur von 4 °C zur Anreicherung verwendet. Dies entspricht Durchbruchsvolumina von etwa 2 Litern für Benzol und 25 Litern für Toluol.

Eine effektive Anreicherung organischer Analyten kann somit durch vorherige Reduktion der Abgastemperatur mittels Verdünnung mit gefilterter Umgebungsluft (20 °C) erreicht werden. Dies verhindert zudem das Auskondensieren von Wasser.

Abbildung 12 zeigt schematisch den Ablauf einer Messung mit Anreicherung des Analyten und Thermodesorption. Es ist die grundlegende Idee illustriert, durch Anreichern der zu untersuchenden Spezies die Sensitivität des Nachweises zu erhöhen.

## 4 Das mobile REMPI-TOF-MS-LD-Meßinstrument

Der experimentelle Teil dieser Arbeit umfaßt den Aufbau eines mobilen Lasermassenspektrometers und dessen Einsatz an privaten und industriellen Verbrennungsanlagen. Dieses Spektrometer folgt zwei in der Arbeitsgruppe entwickelten Geräten: einem mittels eines Nd:YAG-Lasers gepumpten Farbstofflaser (vgl. [Heger 1999a]) sowie einem hochkompakten Instrument mit zwei Ionisationswellenlängen (118 nm [SPI] und 266 nm [REMPI], siehe [Mühl 2000]). Die Erfahrungen, die mit diesen Instrumenten gemacht wurden, flossen in die Konstruktion des Neubaus ein. Dieser entstand im Rahmen des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderten Projektes „*Entwicklung eines mobilen On line-REMPI-TOFMS-Prozeßgas-Analyse-Instruments (kommerzieller Prototyp) für Aufgaben im produktionsintegrierten Umweltschutz unter besonderer Berücksichtigung des Förderschwerpunktes Holz der DBU*“, AZ 12447.

Zunächst soll das Gesamtgerät, im folgenden dann die einzelnen Komponenten gesondert vorgestellt werden.

### 4.1 Gesamtgerät

Die Breite des aufzubauenden Gerätes war limitiert durch die Normmaße von Türen, die es passieren können muß (80 cm). Zudem sollte der Gesamtaufbau eine Höhe von ca. 1,6 m nicht übersteigen und in der Länge minimiert sein. Zur Ermittlung des Platzbedarfs der Bauteile und deren Verteilung im Rahmen dieser Grenzen wurde ein Holzmodell im Maßstab 1:3 gebaut. Dies erwies sich als vorteilhaft und führte direkt zu dem bestehenden Gerät mit einer nahezu optimalen Raumausnutzung. Folgende Komponenten waren zu berücksichtigen:

- Flugzeitmassenspektrometer samt Ionenquelle, Schubstange zur Einführung und Halterung der Probe sowie Hochspannungsversorgung
- Vakuumpumpen (zwei Turbopumpen, eine Membran-Vorpumpe) samt Steuerung
- Heizungsversorgung für Flanschheizungen
- Ionisationslaseraufbau samt Pumplasernteil und Strahlführung
- Desorptionslaser samt Strahlführung
- Probenstandard
- Computer zur Lasersteuerung und Datenaufnahme



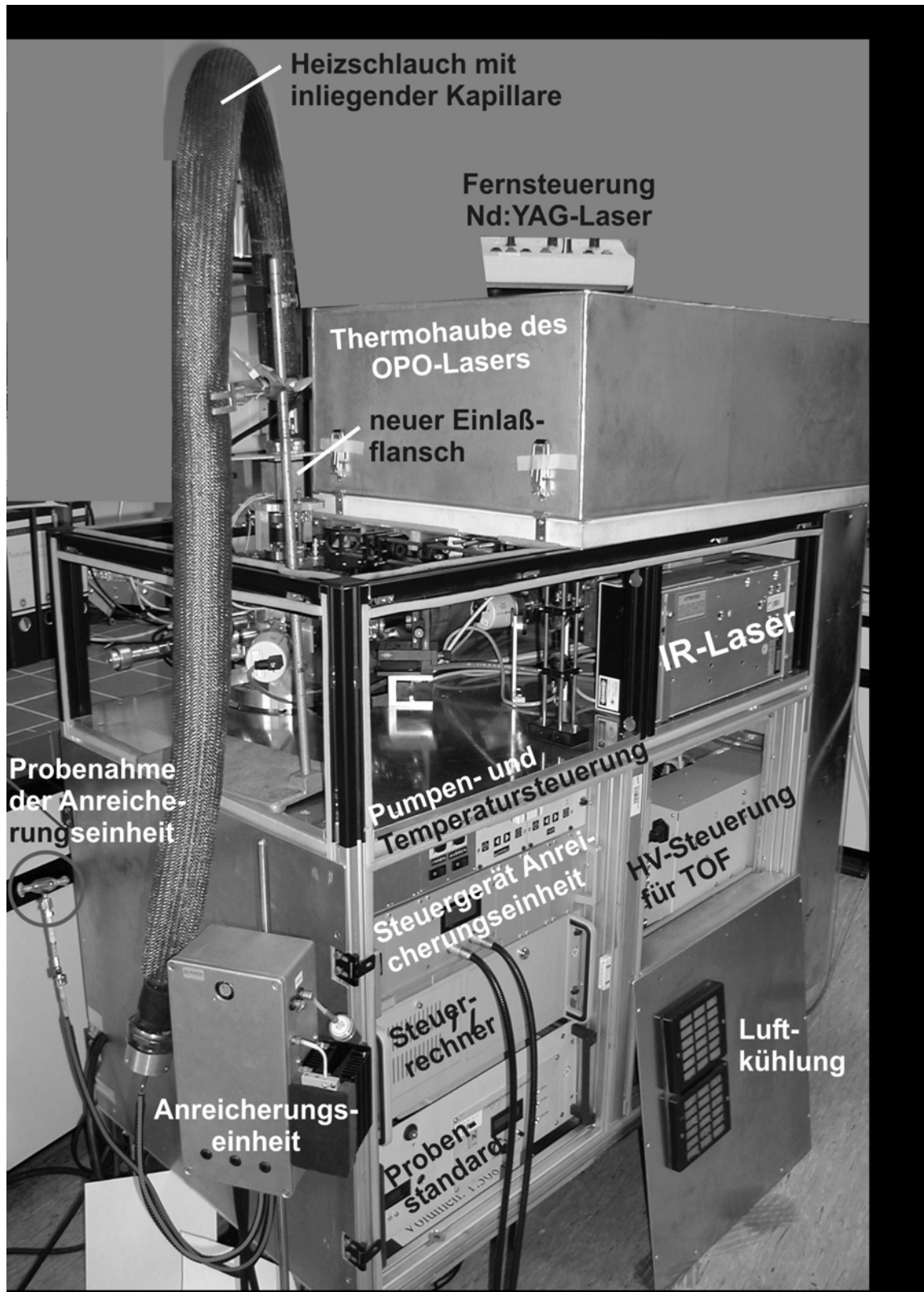


Abbildung 13: Ansicht des fertigen Gerätes

- Steuergerät der Thermodesorptionseinheit (TD)

Dabei stellte das Standardmaß für industrielle Rackeinschübe (19 Zoll) einen weiteren zu berücksichtigenden Faktor dar, was gleichzeitig die Möglichkeit eines modularen Aufbaus eröffnete. So konnten der Computer, die TD-Steuereinheit und im Eigenbau Probenstandard sowie Pumpen- und Heizungssteuerungen als 19“-Module erworben bzw. in solche eingepaßt werden.

Favorisiert wurde von Beginn an das Konzept der getrennten Ebenen. So sollte der Aufbau des Ionisationslasers in einem thermisch isolierten Kasten (s. u.) die oberste Ebene bilden. Darunter waren Vakuumsystem – TOF, Ionenquelle und Pumpen – sowie der Desorptionslaser und die Strahlführungen vorgesehen. Im unteren Teil sollten die Steuerungen Platz finden. Einzig die Vorpumpe mußte an der Unterseite des Gerätes zwischen den Luftreifen zur Schwingungsdämpfung angebracht werden.

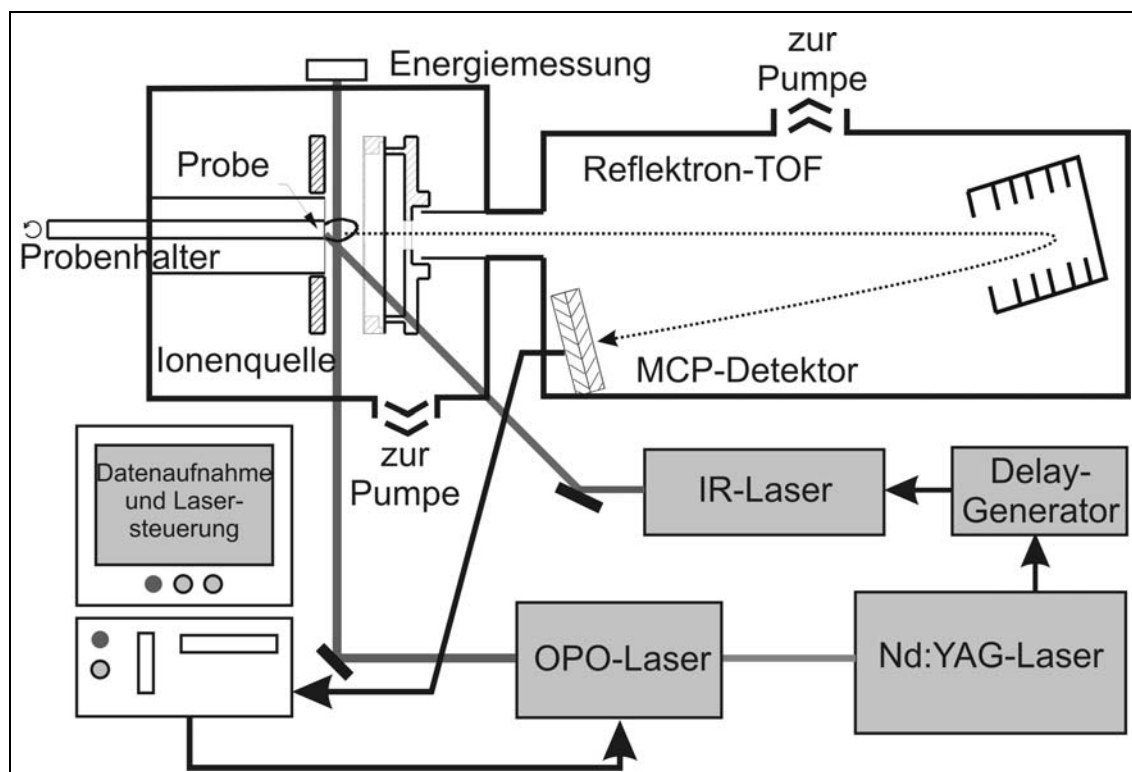
Zudem mußte ein effektiver Staubschutz bei gleichzeitiger Kühlung der Elektronik vorgesehen werden, um die empfindlichen Bauteile wie die optischen Komponenten nicht zu beeinträchtigen und auch bei hoher Umgebungstemperatur am Meßplatz – bis zu 40 °C – Messungen zu ermöglichen. Das aus all diesen Überlegungen hervorgegangene, kompakte Meßgerät zeigt Abbildung 13.

#### **4.2 Laserdesorptions(LD)-Modus**

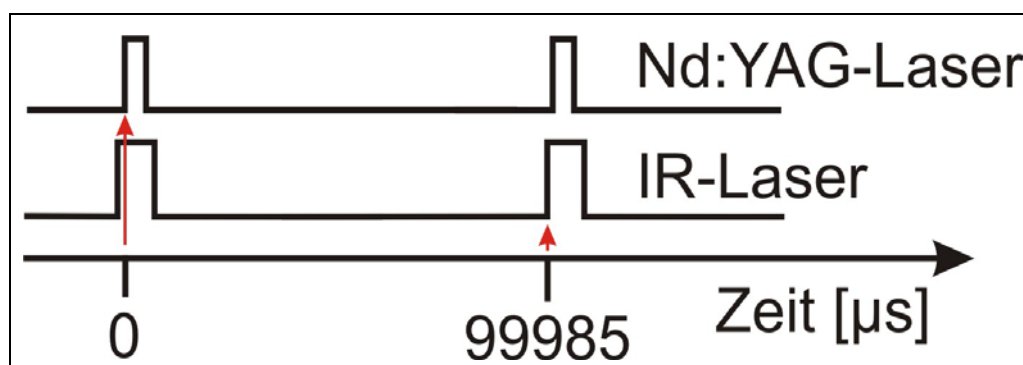
Eine schematische Darstellung des Systems im Desorptionsmodus zeigt Abbildung 15. Hauptsignalgeber für den Gesamtprozeß ist der mit 10 Hertz gepulste Nd:YAG-Laser, der über einen Delay-Generator den Desorptionslaser (CO<sub>2</sub>-Laser, siehe unten) steuert und der mit dem Zeitpunkt des Q-Switch eine definierte Startzeit vorgibt. Die zeitliche Verzögerung wurde zu 15 µs gewählt (siehe unten), womit sich eine Pulsfolge wie in Abbildung 17 gezeigt ergibt.

Mit dem IR-Laserpuls, der die Adsorbatmoleküle von der Probenmatrix löst, beginnt ein neuer Zyklus, wie Abbildung 17 verdeutlicht. In einem zeitlichen Abstand von 15 µs folgt der Ionisationslaserpuls, der gleichzeitig die Datenaufnahme im angeschlossenen PC startet (nicht gezeigt). Das 50 bis 100 µs lange Flugzeitspektrum wird vom Vielkanaldetektor (MCP) aufgenommen und an den PC weitergeleitet. Letzterer steuert auch den OPO-Laser (siehe

folgendes Kapitel) zu der gewünschten Wellenlänge bzw. das Durchfahren von Wellenlängenbereichen (Scans).



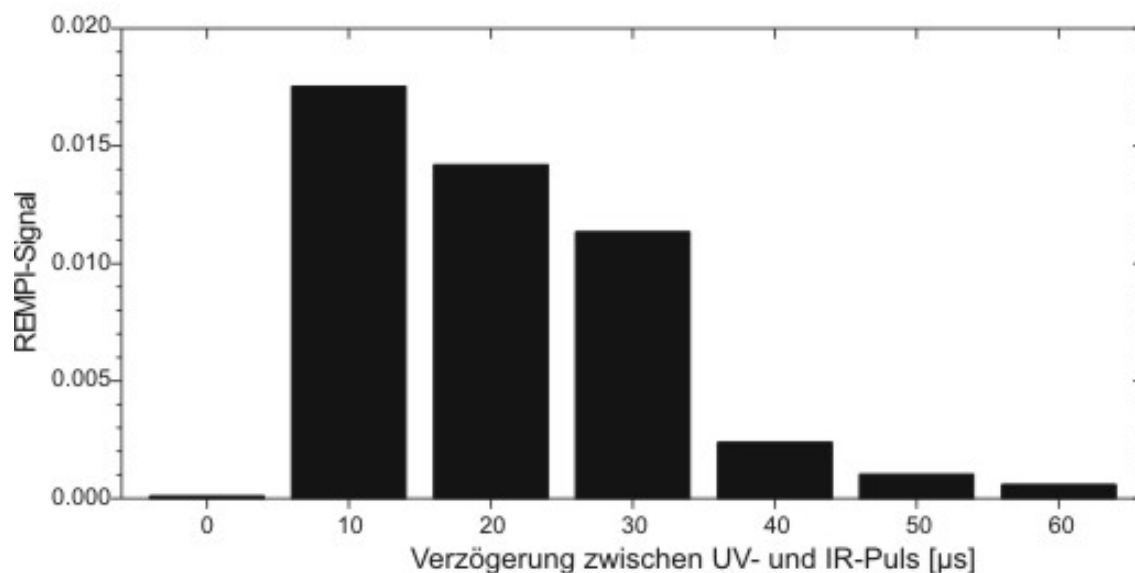
**Abbildung 14:** Schematischer Aufbau des mobilen Meßinstrumentes im Desorptionsmodus, Erläuterungen siehe Text



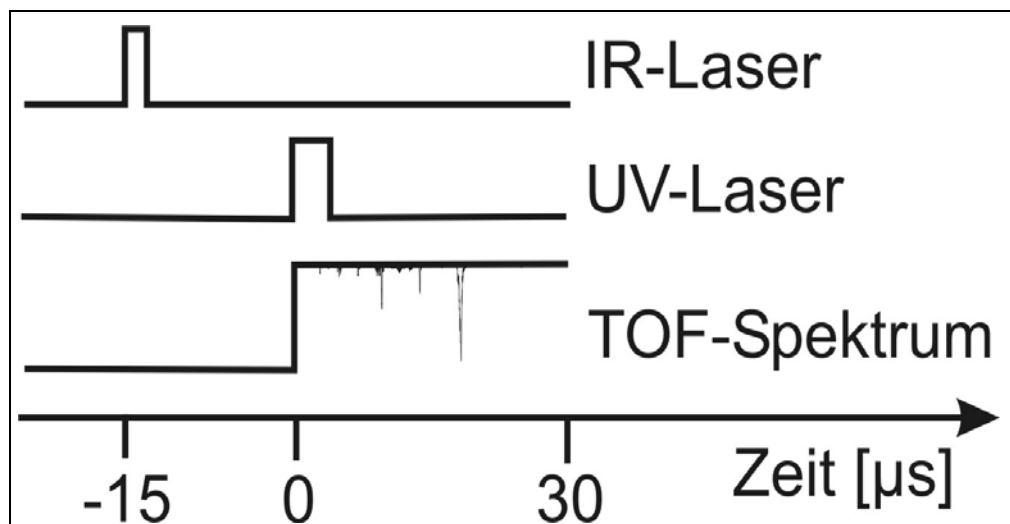
**Abbildung 15:** Zeitliche Laserpulsfolge

Grundlage für die gewählte Verzögerung zwischen UV- und IR-Laserpulsen war die Bestimmung des Maximums des REMPI-Signals bei Variation dieses Parameters. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 16 dargestellt. Der zeitliche Abstand wurde in

Schritten von 10  $\mu\text{s}$  vergrößert, wobei zehn Spektren je Stufe aufgenommen und gemittelt wurden. Das Signalmaximum wird im zweiten Intervall beobachtet, die gewählte Zeit von 15  $\mu\text{s}$  entspricht in etwa dem Schwerpunkt der Verteilung. Das beobachtete Molekül war Naphthalin.



**Abbildung 16:** Bestimmung des Signalmaximums desorbierteter Moleküle in Abhängigkeit vom zeitlichen Abstand von UV- und IR-Laserpulsen, Erläuterungen siehe Text



**Abbildung 17:** Zeitlicher Ablauf der Aufnahme eines Einzelspektrums bei der Laserdesorption

Für die Desorption wurde ein  $\text{CO}_2$ -Laser mit einer Ausgangswellenlänge von 10,6  $\mu\text{m}$  ( $\mu$ -TEA, LSI, USA) verwendet. Dieser konnte bis zu einer Wiederholrate von 10 Hertz extern

getriggert werden und besaß eine Pulslänge von 100 ns und eine maximale Pulsenergie von 15 mJ. Die Ausgangsenergie wurde mittels einer Irisblende variiert, daran anschließend wurde der Laserstrahl auf 1 mm Durchmesser am Ort der Probe fokussiert. Die erreichte Leistungsdichte am Ort der Probe betrug knapp  $13 \text{ mW/mm}^2$  bei einer typischen Pulsenergie von 1 mJ.

### 4.3 Der Ionisationslaser

Bezüglich des Lasersystems konnten gegenüber einem Vorgängermodell mit vergleichbarer Zielsetzung signifikante Verbesserungen erreicht werden. Dieses Gerät basierte auf einem Farbstofflaser-System und besaß aufgrund seiner Größe (2 m lang, 1,8 m hoch) eine stark eingeschränkte Mobilität. Zudem war der Durchstimmbereich begrenzt und die Handhabung vergleichsweise aufwendig (Farbstoffwechsel).

Die Zielsetzung erforderte die Verwendung eines durchstimmbaren Lasersystems, um die Selektivität für einzelne Verbindungen zu erhöhen. Als aussichtsreichster Lasertyp in Bezug auf Handhabung, Robustheit, Kompaktheit und Durchstimmbarkeit erwies sich ein OPO-System (optischer parametrischer Oszillator, siehe unten) der Firma GWU Lasertechnik in Erfstadt, Deutschland. Als Pumplaser wurde eine Sonderanfertigung eines gepulsten Quanta-Ray INDI 50-10 Nd:YAG-Lasers der Firma Spectra Physics, Mountain View, CA, USA, mit externen, beheizten Verdoppler- bzw. Verdreifacherkristallen verwendet. Aufbau und Strahlengang dieses Prototyp-Systems sind weiter unten beschrieben. Das Nachfolgesystem ist bereits im Entstehen begriffen und konnte aufgrund der mit dem genannten Aufbau gewonnenen Erfahrungen verbessert werden [Mühl 2003].

Der Wellenlängenbereich umfaßt einen Großteil des REMPI-relevanten ultravioletten Spektralbandes zwischen 220 nm und 350 nm. Im folgenden ist die Funktionsweise dieses Lasersystems dargestellt.

#### **Funktionsprinzip**

Giordmaine und Miller zeigten 1965 erstmals, daß durch Verwendung eines Kristalls – dem optischen parametrischen Oszillator – die Durchstimmbarkeit von Laserlicht über einen weiten Bereich möglich ist [Giord 1965]. Heute stehen Festkörper mit hoher Zerstörschwelle und großem Wellenlängenbereich zur Verfügung, die für einen effektiven Laserbetrieb

geeignet sind. Das hier beschriebene System umfaßt einen doppelbrechenden Kristall aus Beta-Bariumborat ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BBO), womit bereits 1988 Wellenlängen zwischen 412 nm und 2550 nm erzeugt wurden [Fan 1988]. Dieser BBO-Kristall ist zwischen zwei optischen Resonatorspiegeln eingeschlossen. Er erzeugt aufgrund seiner Nichtlinearität durch Wechselwirkung mit Laserlicht der dritten Harmonischen des Nd:YAG-Pumplasers bei  $\omega_p = 355$  nm zwei kohärente und monochromatische Wellenlängenzüge, genannt Signal und Idler. Die Frequenzen dieser Strahlung,  $\omega_s$  und  $\omega_i$ , erfüllen den Energieerhaltungssatz

$$\omega_s + \omega_i = \omega_p \quad (7)$$

und den Impulserhaltungssatz

$$\vec{k}_s + \vec{k}_i = \vec{k}_p, \quad (8)$$

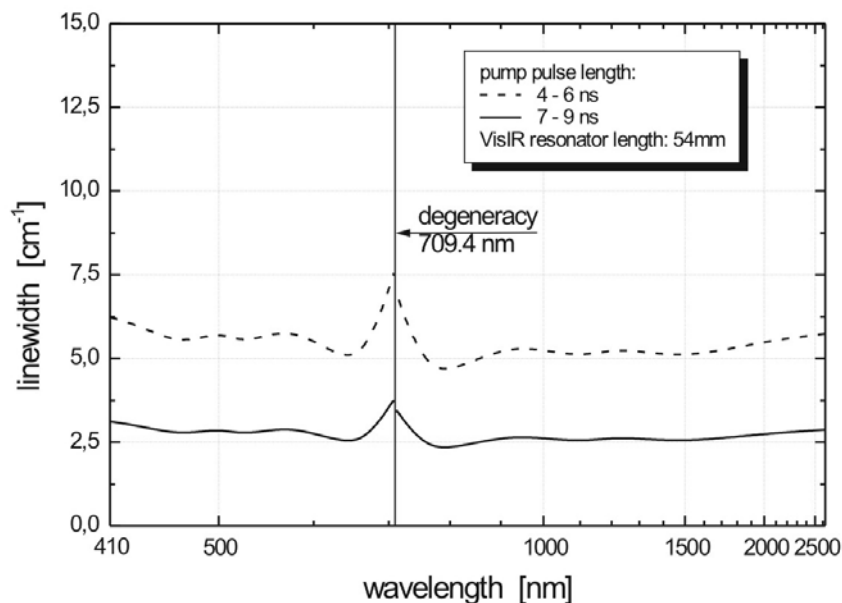
welcher sich für kollineare Strahlung mit den jeweiligen Brechungsindizes  $n_s$ ,  $n_i$  und  $n_p$  schreiben läßt als

$$\omega_s \cdot n_s + \omega_i \cdot n_i = \omega_p \cdot n_p. \quad (9)$$

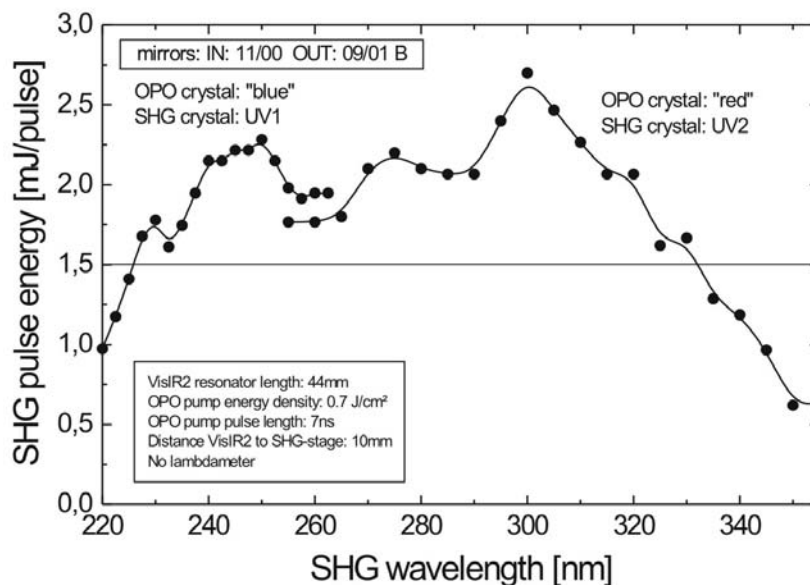
Da der Brechungsindex doppelbrechender, anisotroper Kristalle abhängt vom Winkel der einfallenden Strahlung, lassen sich Signal- und Idlerwellenlängen mittels Drehen des Kristalls um den sogenannten *phase matching*- oder Phasenanpassungswinkel  $\theta$  durchstimmen. Dabei stellt die Transparenz des Kristallmaterials die einzige Einschränkung des erreichbaren Wellenlängenbereiches dar. Gleichung (9) gilt exakt nur für eine zentrale Mode der OPO-Signalwelle, bei allen anderen Moden tritt eine Phasenfehlpassung auf, die wesentlich die Bandbreite des Systems bestimmt. Weitere theoretische und experimentelle Daten finden sich in [Harr 1969].

Eine Phasenanpassung des Typs II, wie er bei dem hier beschriebenen System zum Einsatz kommt, beruht auf einer zueinander senkrechten Polarisation von Signal- und Idler-Wellenlänge. Es tritt eine geringe Phasenfehlpassung auf, weshalb eine höhere Schmalbandigkeit erreicht werden kann. Allerdings müssen zwei BBO-Kristalle eingesetzt werden, um den gesamten Durchstimmbereich abzudecken. Die vertikale Divergenz, die

ebenfalls die Linienbreite beeinflusst, wird vom Hersteller mit 3-8 mrad für die Signalwelle angegeben [GWU 2001]. Abbildung 18 zeigt die Abhängigkeit der Bandbreite des OPO von der Pulslänge des Pumplasers, die in unserem Fall mit 6-7 ns spezifiziert ist. Der Wellenlängenbereich der beiden Kristalle reicht nach Frequenzverdopplung (SHG, *second harmonic generation*) von 220 nm bis 257 nm (UV1) und von 257 nm bis 355 nm (UV2).



**Abbildung 18:** Typische Bandbreite des OPO-VisIR2, aufgetragen gegen die Wellenlänge, in Abhängigkeit von der Pulslänge des Pumplasers; aus [GWU 2001]



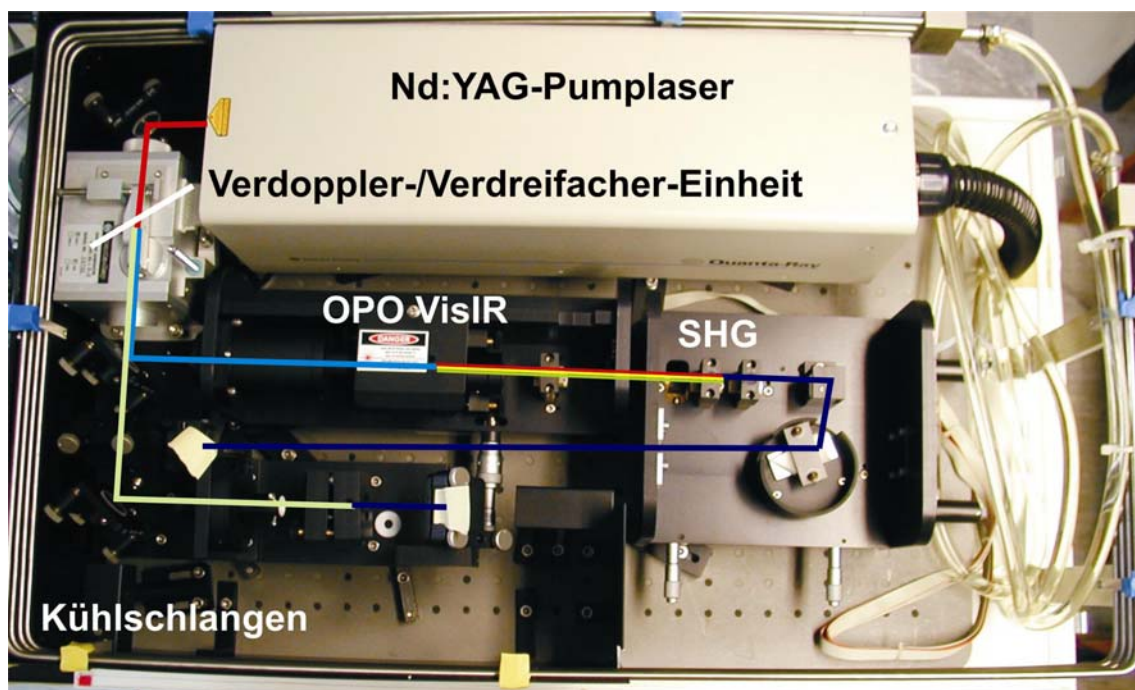
**Abbildung 19:** UV-Impulsenergie der durchstimmbaren Laserlichtquelle; aus [GWU 2001]

Eine Darstellung der UV-Energie bei einer Repetitionsrate von 10 Hertz über einen Durchstimmbereich zwischen 230 nm und 350 nm zeigt Abbildung 19. Dabei konnte durch den Einsatz eines neuen OPO-Auskoppelspiegels eine verbesserte Impulsenergiekonsistenz erreicht werden. Die durchschnittliche OPO-Gesamteffizienz beträgt 30%, die durchschnittliche OPO-SHG-Effizienz 10%.

Jüngste Untersuchungen zur Bandbreite von Typ II-OPOs finden sich in [Anst 2001].

### Feldtauglichkeit

Die primären Anforderungen an den Betrieb in staubiger und u. U. größeren Temperaturschwankungen unterliegender Umgebung sowie ein hohes Maß an Mobilität führten zu dem in Abbildung 20 gezeigten Aufbau.



**Abbildung 20:** Ansicht des OPO-Lasersystems mit Strahlengang, Erläuterungen siehe Text

Das System befindet sich in einem thermisch isolierten Gehäuse und wird über den Kühlwasserkreislauf des INDI-Pumplasers und einen Wärmetauscher auf konstanter Temperatur (Genauigkeit:  $\pm 0,5$  °C) gehalten, um eine Wellenlängendrift aufgrund von Verformung der Kristalle auszuschließen. Ein sehr kompakter Aufbau wurde erreicht, indem



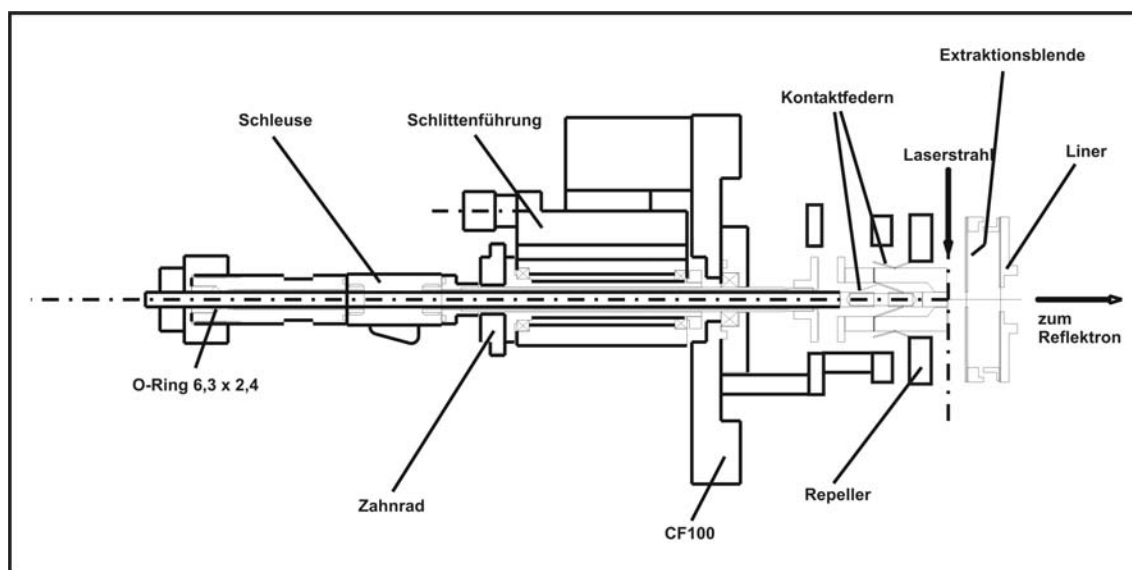
die Frequenzverdreifungseinheit außerhalb des INDI-Gehäuses und mit abgewinkelttem Strahlengang montiert wurde. Basis des optischen Aufbaus ist ein wabenförmig verstrebttes Breadboard zur Absorption von Schwingungen. Hinter dem OPO-Kristall folgen im Strahlengang ein Kompensatorkristall zur Strahlwegkorrektur, ein Verdopplerkristall in der SHG samt Kompensator sowie ein Pellin-Broca-Prisma zur Separierung der Signalwelle von Pump- und Idlerwellen. Die Signalwelle einerseits sowie ein 266 nm-Strahl andererseits, der mittels zweimaligem Verdoppeln aus der Grundwellenlänge des Nd:YAG-Lasers von 1064 nm erzeugt wurde, werden durch den Boden des Gehäuses in den Strahlweg des Grundgestells geführt. Durch geschickte geometrische Strahlführung konnte der gesamte Laseraufbau auf einer Fläche von 75x50 cm<sup>2</sup> realisiert werden.

#### **4.4 Das Flugzeit-Massenspektrometer**

Kernstück des Instrumentes ist das Massenspektrometer. Die vom UV-Laserstrahl in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt, bevor sie auf einer feldfreien Driftstrecke zum Detektor gelangen. Im Flugrohr werden Drücke zwischen 10<sup>-6</sup> mbar (Gaseinlaß) und 10<sup>-8</sup> mbar (Desorptionsbetrieb) erreicht. In der Ionenquelle herrschen unter gleichen Bedingungen Drücke zwischen 10<sup>-4</sup> mbar und 10<sup>-6</sup> mbar.

Das hier verwendete Massenspektrometer läßt sich in zwei Moden betreiben, im linearen oder im Reflektron-Betrieb. Zu diesem Zweck sind an beiden Enden des Flugrohres Detektoren angebracht, die wahlweise ausgelesen werden können. Auch die Hochspannungsversorgung verfügt entsprechend über zwei Moden, zudem können positive oder negative Ionen nachgewiesen werden.

Um mit dem gleichen Gerät Gasphasen- und Festkörperproben vermessen zu können, wurde in Zusammenarbeit mit S. Kaesdorf (Fa. Stefan Kaesdorf, München) eine neuartige Ionenquelle konzipiert. Diese ermöglicht sowohl den herkömmlichen Gaseinlaß in das Vakuumsystem als auch über eine Schleuse die Zuführung fester Proben. Abbildung 21 zeigt eine technische Zeichnung dieses Bauteils. Es werden hier vor allem die besonderen Eigenschaften des Desorptionsbetriebs beleuchtet, da Flugzeit-Massenspektrometer mit Gaseinlaß bereits mehrfach an anderer Stelle beschrieben wurden (siehe z.B. [Heger 1999a]). Eine Zusammenstellung der geometrischen und einiger typischer elektrischer Werte liefert Tabelle 2.



**Abbildung 21:** Technische Zeichnung des Probenhalters für Desorptionsproben mit Schubstange

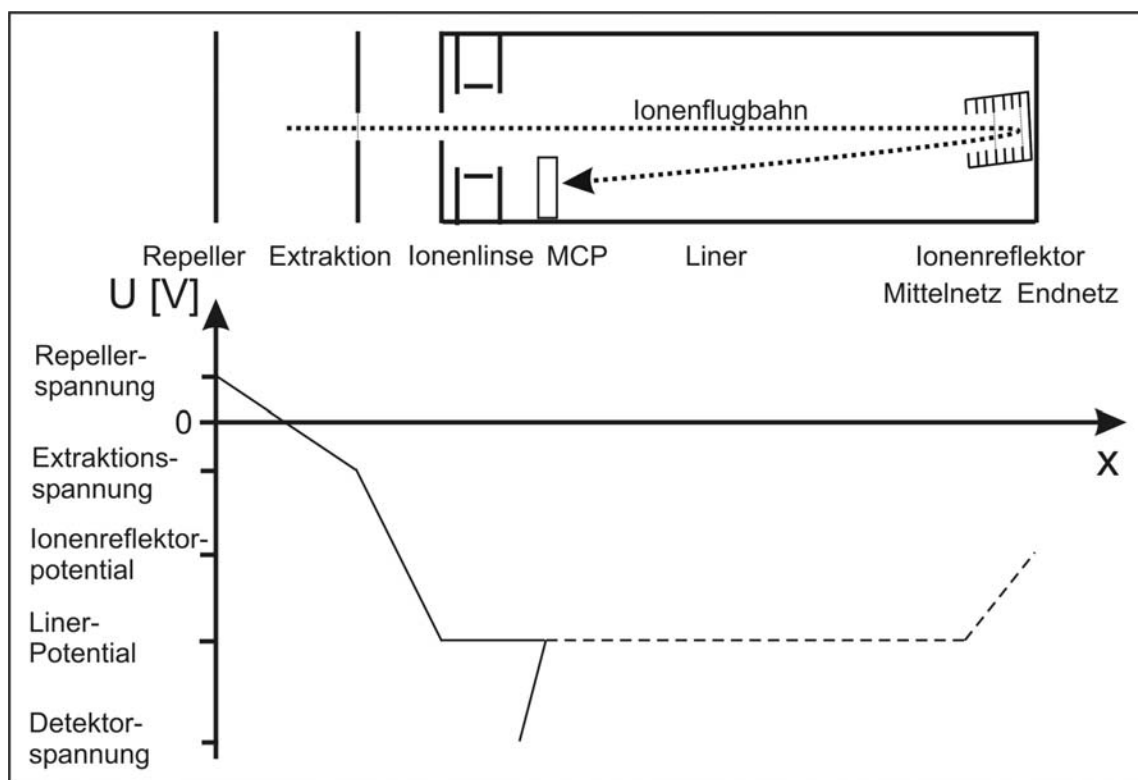
**Tabelle 2:** Einige Daten des Flugzeit-Massenspektrometers

<b>Geometrische Werte</b>	<b>[mm]</b>
Durchmesser Repeller	68
Durchmesser des beweglichen Teils des Repellers	26
Abstand Repeller – erste Extraktion, Gasphasenbetrieb	15
Abstand Repeller – erste Extraktion, Desorptions- oder Wechselbetrieb	7,6
<b>Typische Spannungswerte</b>	<b>[V]</b>
Repeller, Gasphasenbetrieb	400
Repeller, Desorptions- oder Wechselbetrieb	710
erste Extraktion, Gasphasenbetrieb	-400
erste Extraktion, Desorptions- oder Wechselbetrieb	-550

Zur Anwendung kam ein zweistufiges Reflekttron-Massenspektrometer, wie es in Abbildung 22 oben schematisch dargestellt ist. Bei Einlaß eines Gasstrahls – in der Zeichnung senkrecht zur Blattebene – befinden sich Repeller und Extraktion gleich weit von der Mitte des Vakuumwürfels entfernt. Die – geerdete – Einlaßnadel ragt an dieser Stelle in das elektrische Feld und gibt so die Potentiale vor: Zum Nachweis positiver Ionen – der Standardeinstellung des Gerätes – muß der Repeller auf positivem Potential, die Extraktionsblende idealerweise auf gleich großem negativen Potential liegen. Abbildung 22 unten veranschaulicht dies

anhand des Potentialverlaufs über die Ionenbahnen. Diese Konzeption wurde von Heger in die Arbeitsgruppe eingeführt [Heger 1999a].

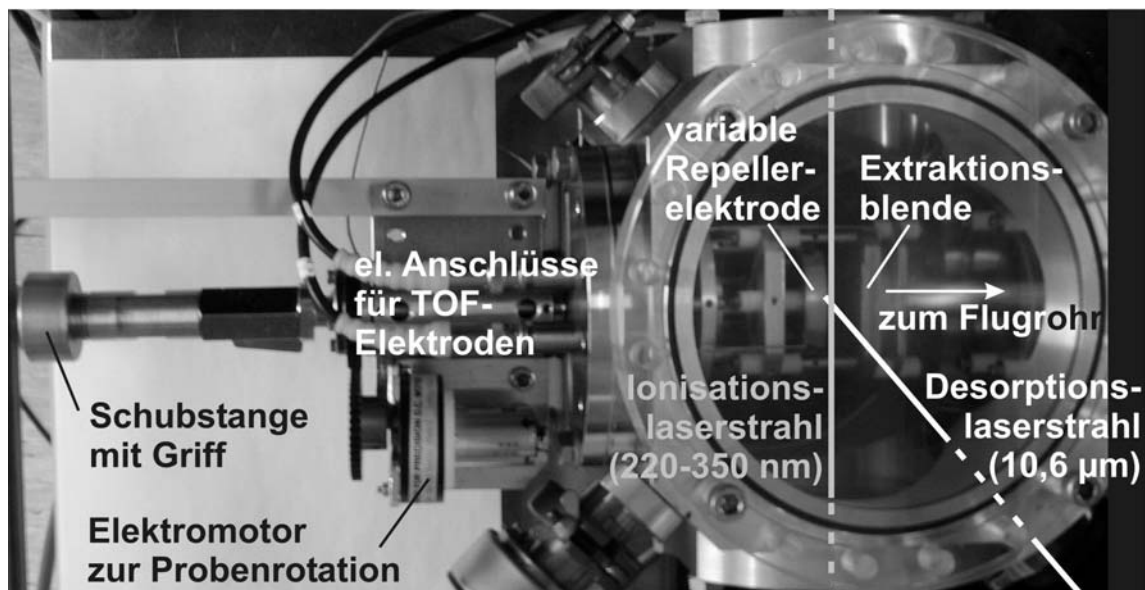
Anhand der genauen räumlichen Lage des ionisierenden Laserstrahls werden diese Spannungen optimiert. Das Flugrohr (Liner) liegt auf einem festen Potential von 3 kV und stellt die zweite Stufe der Ionenextraktion dar. Direkt hinter dem Ioneneinlaß in den Liner befindet sich als weitere Möglichkeit zur Korrektur der Ionentrajektorien eine Ionenlinse, im Innern des Ionenreflektors sind zur Korrektur unterschiedlicher Startbedingungen der Ionen zwei Netze angebracht, die ebenfalls auf optimale Spannungen gelegt werden können.



**Abbildung 22** oben: Schematische Ansicht des Reflektron-Flugzeitmassenspektrometers, unten: Potentialverlauf

Maßgeblich für den Desorptionsbetrieb war aus Gründen der höheren erreichbaren Empfindlichkeit die Erzeugung der Adsorbatmolekül-Ionen direkt in der Ionenquelle (vgl. Kapitel 3.2). Ein Strahlweg des Desorptionslasers entlang des Flugrohres des TOF-MS wurde aufgrund möglicher Wechselwirkungen mit Detektoren oder metallischen Bauteilen – Freisetzung von Elektronen, Photoeffekt – verworfen. Einzig mögliche Lösung blieb aus Platzgründen eine diagonale Einkopplung in den Würfel, da die Probenfläche mittig vor der Extraktionsblende angeordnet wurde, um maximale Ionenausbeute zu erreichen. Aus

demselben Grund sollte die Probe nahe an den Strahlweg des Ionisationslasers gebracht werden können. Der Repeller ist daher beweglich montiert, womit eine Änderung der Ionenquellengeometrie ermöglicht wird. Ein Foto dieser Anordnung zeigt Abbildung 23.



**Abbildung 23:** Foto der Ionenquelle im Ionisationswürfel mit Schubstange

Gleichzeitig ändern sich die Potentialverhältnisse. So ist die Probe Teil des Repellers und liegt damit gegenüber dem Ort der Ionenerzeugung auf positivem Potential. Der Nullpunkt ist nicht mehr durch äußere Bedingungen festgelegt, die Spannungen sind frei wählbar.

#### 4.5 Kombiniertes Einlaß für zeitnahe Gasphasen- und Feststoffproben-Messungen

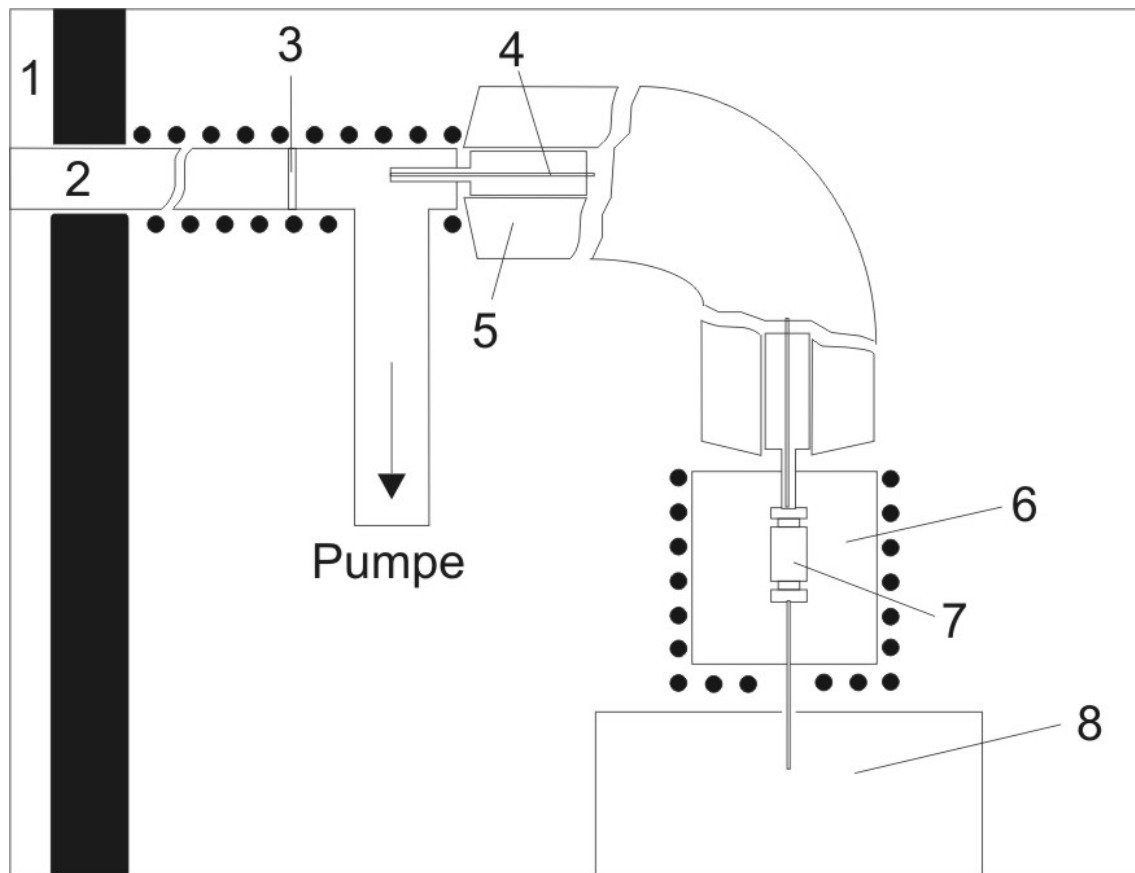
Aufgrund der besonderen Geometrie der TOF-Ionenquelle war es erforderlich, ein neues Einlaßsystem zu konzipieren. Vorgabe war, bei Feldmessungen schnell und ohne großen Aufwand zwischen dem Gasphaseneinlaß und dem Desorptionsmodus wechseln zu können. Zunächst jedoch wird die Hochtemperatur-Probenahme beschrieben, welche die gasförmigen Verbindungen in die Ionenquelle transferiert.

##### **Probenahme**

Ziel des in der Arbeitsgruppe entwickelten Probenahmesystems [Heger 1999a] ist der Transport der beprobten Gasmischung in unveränderter Zusammensetzung zum Meßgerät.

Dazu wurden für die Transferleitung durchgehend unreaktive Glasoberflächen verwendet und vom Ort der Probenahme bis zur Ionenquelle eine Beheizung realisiert. Die Anforderungen sind in [Heger 1999a] beschrieben und hier zusammenfassend dargestellt:

- Vermeidung von Memory-Effekten und Kondensation, insbesondere bei schwerflüchtigen Verbindungen,
- inerte Oberfläche zur Vermeidung katalytischer Reaktionen der Spurengase und Zersetzung durch aggressive Verbindungen im Probengas,
- beheizte Partikelabscheidung unter Vermeidung von Memory-Effekten und sonstigen chemischen Reaktionen,
- Dichtigkeit zur Vermeidung von Falschluff (nicht kontrollierbarer Verdünnungseffekt).



**Abbildung 24:** Schema der beheizten Probenahme; Erläuterungen siehe Text

Das daraus resultierende System ist in Abbildung 24 skizziert. Das Verbrennungsrauchgas (1) wird durch eine beheizte Quarzglaslanze mit 6 mm Außendurchmesser (2) und einen Glaswollfilter (3) in die Kapillare (4) gezogen. Diese Transferkapillare (0,2 – 0,32 mm Innendurchmesser) wird in einem Heizschlauch geführt (5), der vibrationsfrei an einen Heizblock (6) gekoppelt ist. Dieser Block beinhaltet einen Kapillarverbinder (7) zwischen Transfer- und Restriktionskapillare, wobei Letztere zum Schutz der Vakuumpumpen bei Bruch der äußeren Kapillare dient. Das gesamte System wird auf mindestens 180 °C beheizt. Auch das im Rahmen dieser Arbeit entstandene Gerät samt aufgebauter Probenahme erfüllte die Anforderungen während der Feldmessungen. Kurze Verbrennungsereignisse konnten ohne Memory-Effekte beobachtet werden, trotz des Nachweises schwerer PAK bis Masse 344 m/z (vgl. Kapitel 5).

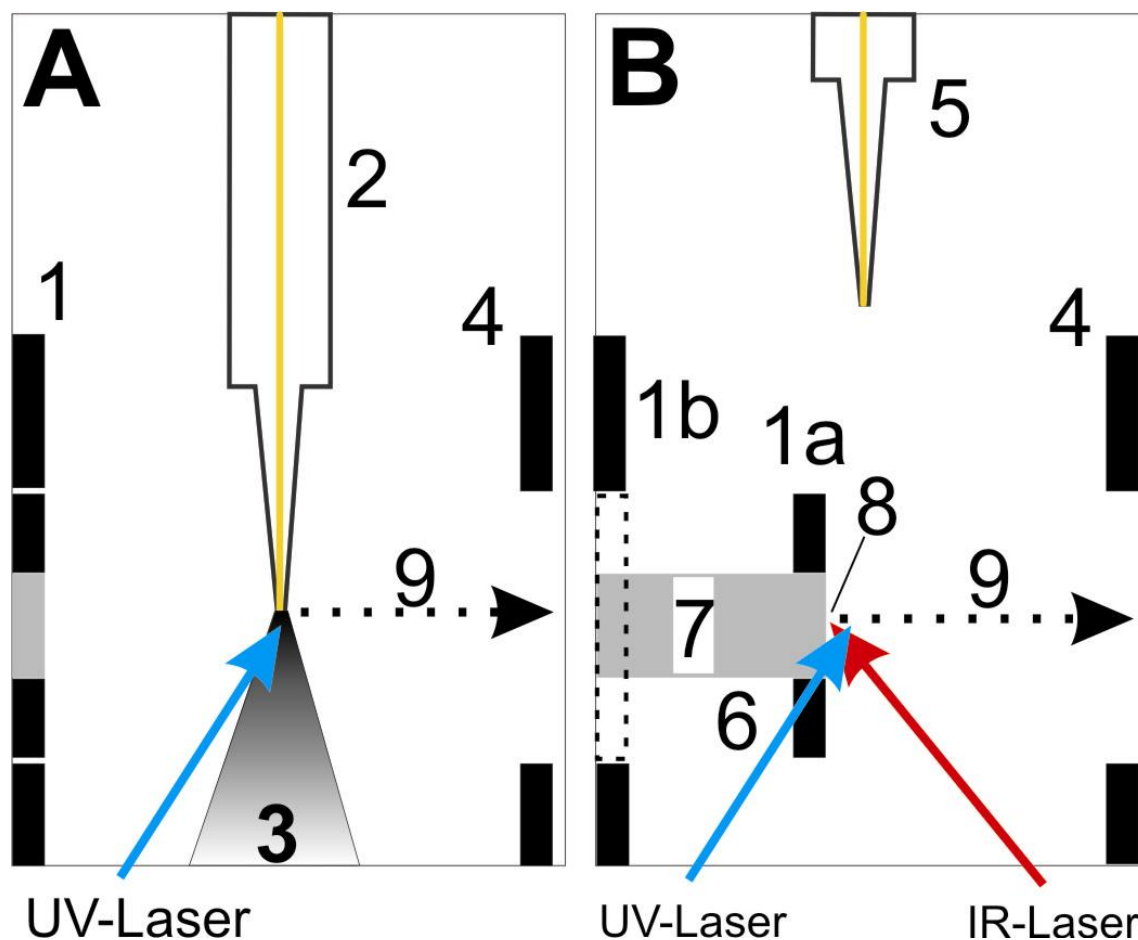
### **Einlaß**

Ausgehend von der Forderung nach einer durchgehenden Beheizung der Probentransferleitung mußte ein effektiver Wärmetransport zu den die Kapillare führenden Bauteilen gewährleistet werden. Gleichzeitig war eine vertikale Variabilität notwendig, um im Betrieb zwischen zwei Positionen der Einlaßnadel wechseln zu können (siehe Abbildung 25).

Der notwendige Hub beträgt 20 mm, was vakuumseitig durch den Einbau eines entsprechenden Edelstahl-Faltenbalgs ermöglicht wurde. Somit konnte die Länge der Kapillarführung im Vakuum konstant gehalten und mittels Heizkartuschen durchgehend beheizt werden. In Abbildung 26 ist aus Gründen der Anschaulichkeit nur eine Hälfte dieser Innenheizung schematisch dargestellt. Zur Vermeidung einer Kaltstelle an der Nadelspitze wurde diese über eine Kupferummantelung indirekt beheizt, um das Feld der Ionenquelle möglichst wenig zu stören.

Bohrungen in den Vakuumflanschen sollten den Wärmefluß minimieren und somit eine allzu starke Aufheizung der Außenflächen vermeiden. Ein Foto des neuen Einlaßflansches zeigt Abbildung 26.

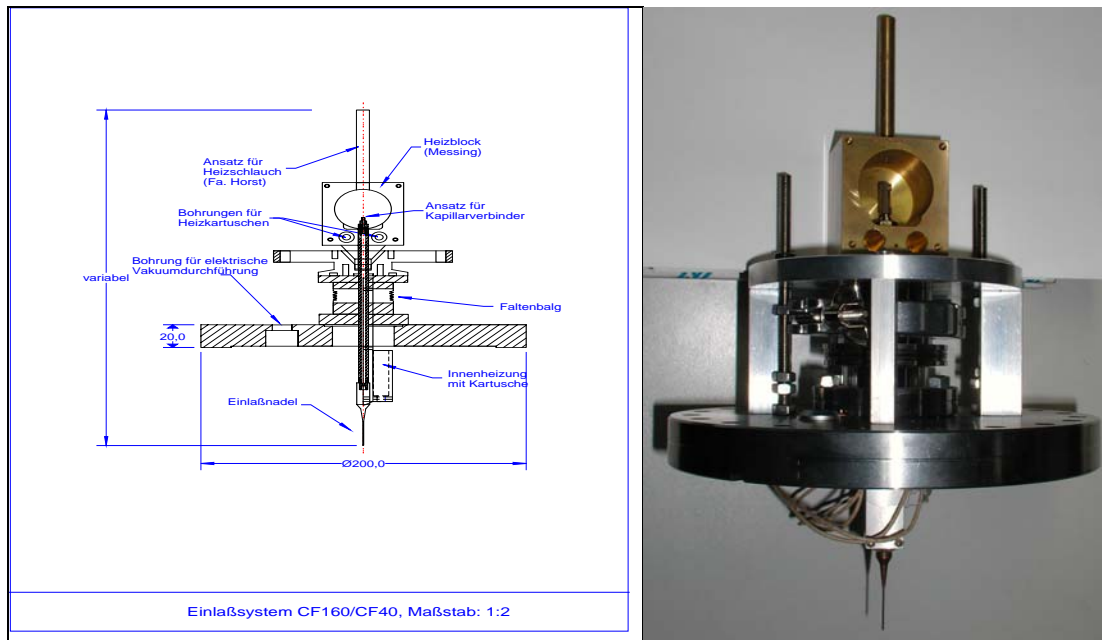
Innerhalb der Ionenquelle stellt sich die Variabilität durch den mechanisch verschiebbaren Repeller dar, was in Abbildung 25 angedeutet und in Kapitel 4.4 beschrieben ist.



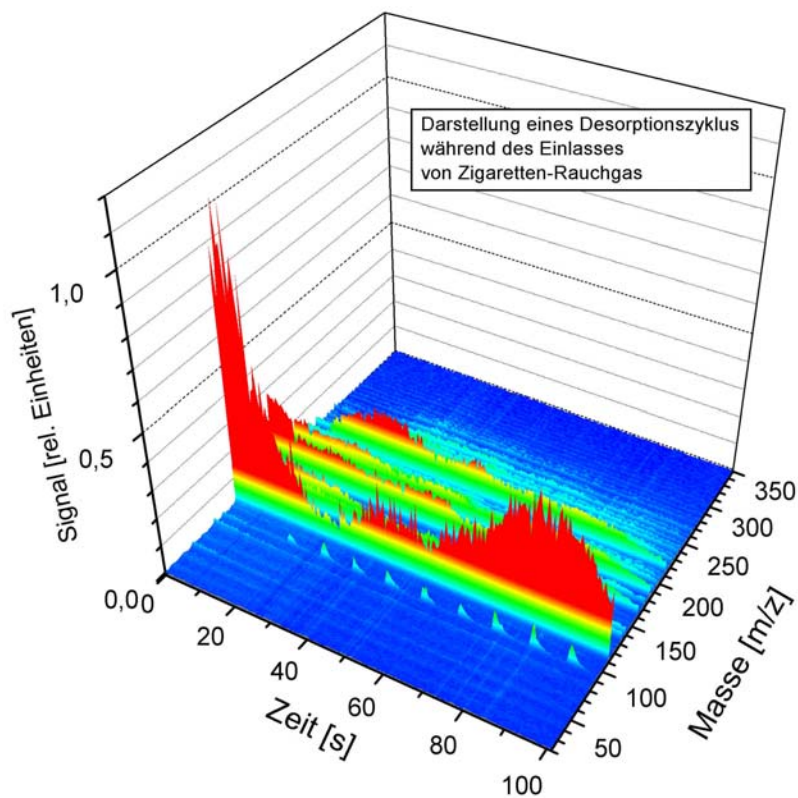
**Abbildung 25:** Schema der Ionenquelle für Gasphasen- und Desorptionsbetrieb. A: effusiver Gaseinlaß (REMPI), B: zweistufiger Laserdesorptions-/ionisationsmodus (LD-REMPI). 1 Repeller (1a beweglicher innerer Teil im Desorptionsmodus, 1b statischer äußerer Teil), 2 beheizte Einlaßnadel, 3 effusiver Molekularstrahl, 4 Extraktionsblende, 5 zurückgezogene Einlaßnadel, 6 Probenhalter, 7 Isolator, 8 Probe, 9 Ionenbahnen

Hauptziel der Neuentwicklung war eine möglichst einfache Handhabung des Systems im Feld, insbesondere beim Wechsel zwischen Gasphasen- und Feststoffmessungen. Es wurden zwei Experimente durchgeführt, durch die der minimal erforderliche, mechanische Aufwand bestimmt wurde.

Zunächst wurde anhand eines periodischen Verbrennungsprozesses die Möglichkeit überprüft, Desorptionsmessungen bei geöffnetem Gaseinlaß unter Probegas durchzuführen. Dazu wurden die im Abstand von zehn Sekunden stattfindenden Züge einer Zigarette aus einer Rauchmaschine (Fa. Borgwaldt, Hamburg) detektiert, während gleichzeitig desorbierte Moleküle von einer zuvor gewonnenen Filterprobe einer komplett gerauchten Zigarette nachgewiesen wurden. Die Messung ist in Abbildung 27 in dreidimensionaler Darstellung gezeigt.



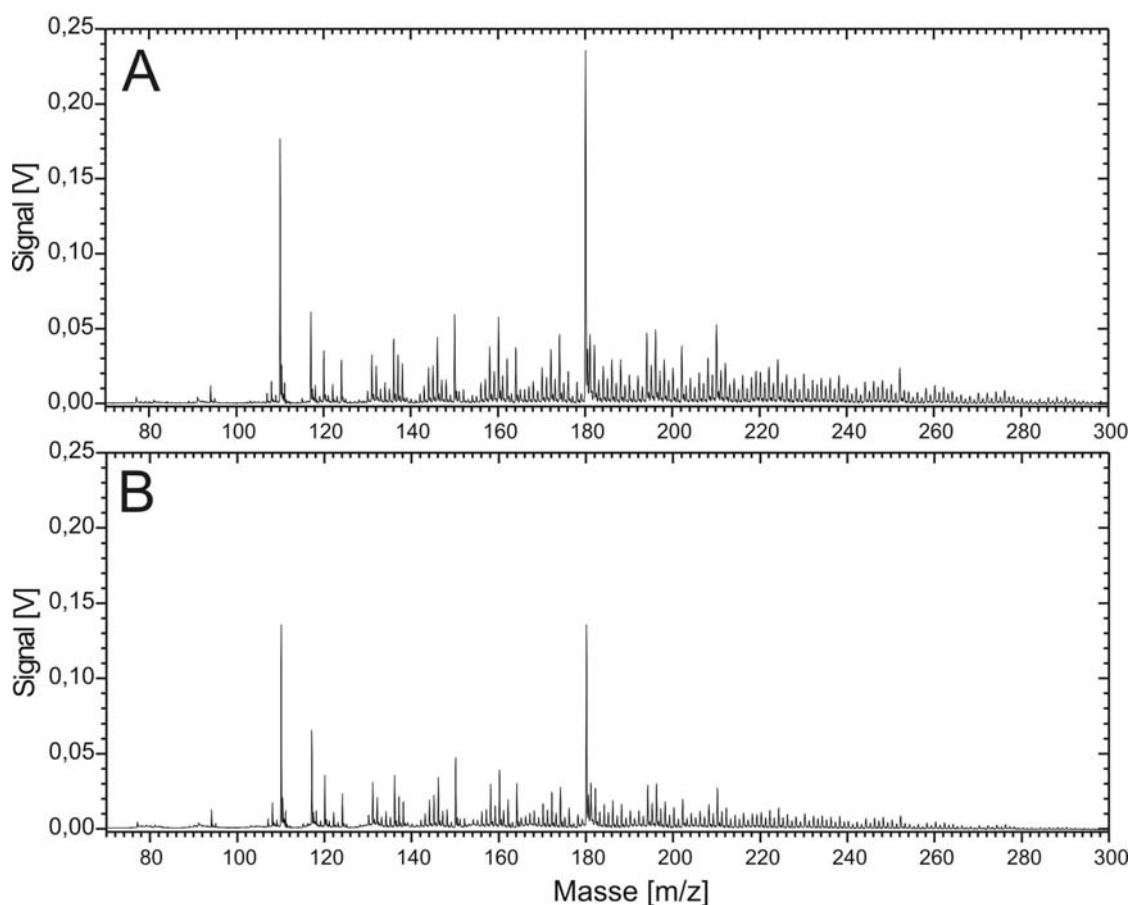
**Abbildung 26** links: Technische Zeichnung des neuentwickelten Einlaßflansches zur kombinierten Gasphasen- und Feststoff-Analytik, rechts: Fotografische Aufnahme des Einlaßflansches



**Abbildung 27:** Dreidimensionale Darstellung einer kombinierten Gasphasen-Desorptions-Messung über einen Desorptionszyklus; Erläuterungen siehe Text



Zu sehen sind die Verläufe der Massen im aufgenommenen Bereich zwischen 20 und 350 m/z für eine komplette Umdrehung der Filterprobe (Zeit: 102 s). Hauptstruktur ist eine erstaunlich starke Variation in den Signalen der desorbierten Moleküle – vor allem Catechol, 110 m/z – im Verlauf der Messung. Der Filter war homogen belegt, zudem wurde nur eine Teilfläche des gesamten Filters vermessen. Auch Schwankungen in der Laserenergie scheiden als Ursache aus (vgl. die Höhe der periodisch wiederkehrenden Peaks auf Masse 92 m/z, s. u.). Einzige plausible Erklärung ist eine nicht perfekt ebene Oberfläche des Desorbats, was zur beobachteten Winkelabhängigkeit des Signals führte. Das Hauptziel dieser Messung war jedoch qualitativer Art und somit nicht gefährdet.



**Abbildung 28:** Vergleich von Desorptionsspektren mit geschlossener (A) und geöffneter (B) Einlaßkapillare

Zusätzlich erscheinen auf der Masse 92 m/z deutlich Signale der periodischen Zigarettenzüge (Periode: 10 s). Somit gelangen trotz des Verdünnungseffekts am Ionisationsort aufgrund des

effusiven Einlasses außerhalb der Ionenquelle und trotz unterschiedlicher Ionenquellenspannungen für beide Prozesse Ionen aus der Gasphase zum Detektor. Zwar ist die Signalhöhe vergleichsweise gering, doch ist eine Überlagerung beider Moden gegeben. Die Messung von Feststoffproben wird empfindlich gestört, somit ist der gleichzeitige Einlaß von Verbrennungsrauchgas nicht praktikabel.

Der Einlaß von sauberer Luft hingegen stört den Desorptionsprozeß nicht: Abbildung 28 zeigt den Vergleich zweier Spektren, die über einen Zug gemittelt sind. Sie wurden unter identischen Bedingungen und kurz hintereinander aufgenommen. Einziger Unterschied ist die gegenüber geschlossener Kapillare reduzierte Signalstärke. Dies ist zurückzuführen auf die Entfernung desorbiertes Moleküle aus dem Ionisationsvolumen des UV-Lasers durch den Gasstrahl.

Die Desorption von Rußproben während einer Feldmessung ist somit bei geöffneter Kapillare – z.B. während des Filterwechsels – möglich. Da die Quantifizierung desorbiertes Moleküle über einen internen Standard geschieht (siehe Kapitel 6.2.1), ist keine Berücksichtigung des Einflusses des Gasstrahls notwendig.

Die Sensitivität der Gasphasen-Analytik kann gesteigert werden, indem die Moleküle beim Eintritt in das Vakuumsystem gekühlt werden. Dies kann durch einen Überschall-Molekularstrahl erreicht werden, der mittels einer Düse erzeugt wird (sogenanntes Jet-REMPI, siehe [Heger 1999a]). Der Aufbau ist komplizierter und stör anfälliger, hat aber auf Feldmeßkampagnen seine Tauglichkeit bewiesen. Aufgrund der oben geschilderten primären Anforderungen eines kombinierten Systems fiel im vorliegenden Fall die Entscheidung zugunsten des einfacheren und robusteren effusiven Einlasses, bei dem der Gasstrahl frei ins Vakuum expandiert.

#### **4.6 Charakterisierung der Gasphasen-Analytik**

Zur qualitativen und quantitativen Einordnung des neuen Meßgerätes mußten einige Parameter bestimmt werden, die im folgenden aufgeführt sind. Dazu zählen die Quantifizierung der Messungen, was aufgrund der Komplexität des Aufbaus und der Nichtlinearität des Ionisationsprozesses nicht trivial ist, sowie die Bestimmung von Nachweisgrenzen und der Nachweis der Linearität der Methode über einen weiten Konzentrationsbereich.

Letzteres wurde für eine Reihe von REMPI-Systemen über den für Spurengasmessungen mit dieser Methode relevanten Konzentrationsbereich – ppm bis ppt – gezeigt [Tana 1994, Zimm 1995], so daß bei der Quantifizierung von einem linearen Meßbereich ausgegangen werden kann.

Als Methode zur Konzentrationsbestimmung gemessener Analytmoleküle wurde für die Gasphasenmessungen das bereits bewährte Konzept eines selbstgebauten Permeationsstandards beibehalten [Hege 1999a]. Hier sollen nur die Grundzüge und Weiterentwicklungen dargestellt werden.

Zur Bereitstellung definierter Konzentrationen wichtiger Spurenstoffe, die mit REMPI gemessen werden können, ist die Herstellung einer eigenen Quelle notwendig, da kommerziell lediglich leichtflüchtige Verbindungen bis etwa zur Masse 100 amu als Sondergase erhältlich sind. Dabei wurde auf die Idee eines Permeationsstandards zurückgegriffen, die O’Keeffe und Ortman 1966 vorstellten [O’Kee 1966]. Es handelt sich hierbei um Vorratsbehältnisse, die mit einer semipermeablen Membran verschlossen werden. Durch den Eigendampfdruck der Substanz wird durch diese Membran – bei konstanter Umgebungstemperatur und Umströmung mit einem definierten Gasstrom – eine feste Konzentration in diesem Strom erreicht. Dieses Gas kann mithilfe des REMPI-Systems analysiert werden.

Auf die Charakterisierung der durch diese Arbeit in unsere Arbeitsgruppe eingeführte Technik der Laserdesorption wird gesondert in Kapitel 6.2 eingegangen.

#### 4.6.1 Probenstandard für die Gasphasen-Messungen und Quantifizierung

Nach den guten Erfahrungen mit Permeationsstandards wurde auch für das entwickelte Gerät ein solcher Standard aufgebaut. Er stellt eine verbesserte Version des von Mühlberger [Mühl

**Tabelle 3:** Zusammensetzung des Permeationsstandards

Verbindung	Masse [amu]	Konzentration [ppb]
Toluol	92	200
Phenol	94	6
Furfural	96	60
Guaiacol	124	3
Naphthalin	128	7

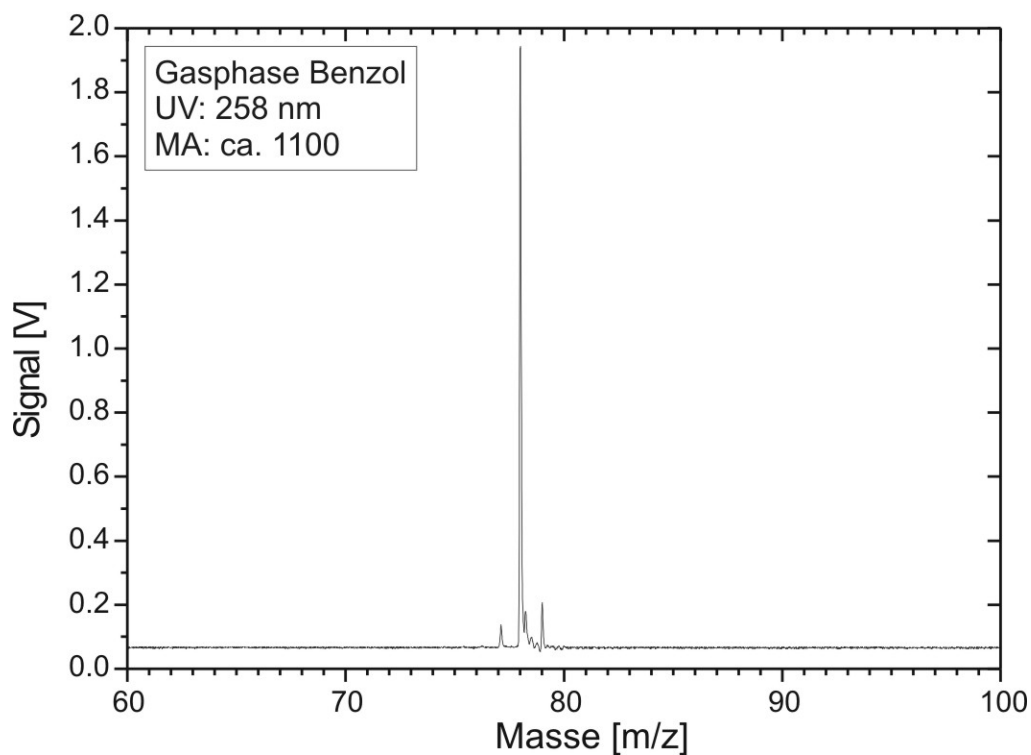
2000] erstmals in einem 19<sup>er</sup>-Einschub realisierten Aufbaus dar. Die im Standard enthaltenen Verbindungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Eine detaillierte Beschreibung des Standardeinschubes gibt Mühlberger [Mühl 2003].

#### 4.6.2 Massenauflösung und Nachweisgrenzen

Die Massenauflösung  $R$  eines Flugzeit-Massenspektrums errechnet sich zu

$$R_{50\%} = \frac{m}{\Delta m} \quad (10)$$

Mit den Daten aus dem in Abbildung 29 gezeigten Spektrum ergibt sich ein Wert von ca. 1100 für Benzol.



**Abbildung 29:** Massenauflösung für die Gasphasen-Analytik, aufgezeichnet für Benzol bei einer Wellenlänge von 258 nm

Definitionsgemäß errechnet sich die Nachweisgrenze eines analytischen Systems aus dem Verhältnis von Signal  $S$  zu Rauschen  $N$ , welches je nach Auffassung über die Größe eines

gerade noch zu identifizierenden Massenpeaks zwischen 1 und 3 angenommen wird. Bisherige Angaben der Arbeitsgruppe bezogen sich auf  $S/N = 1$ , um eine Vergleichbarkeit zu den REMPI-Nachweisgrenzen zu gewährleisten. Zur qualitativen Verbesserung der Validität der Meßwerte beziehen sich die im Rahmen dieser Arbeit errechneten Werte auf  $S/N = 2$ .

Die Berechnung erfolgt nach einer Methode von Williams *et al.* aus einem Massenspektrum des Standards [Will 1992]. Der Wert für das Rauschen ergibt sich aus der Standardabweichung  $\sigma$  des Detektorsignals zwischen zwei Massenpeaks. Dabei bezeichnet der Mittelwert  $m$  die Lage der Grundlinie. Das Massensignal  $p$  der betrachteten Verbindung muß anhand der Lage der Grundlinie korrigiert werden. Aus der Relation von  $\sigma$  und der korrigierten Signalthöhe  $p-m$  – dem inversen  $S/N$  – ergibt sich mit der Konzentration  $c$  der gemessenen Verbindung die Nachweisgrenze  $d$  zu

$$d = c \cdot \frac{\sigma}{p-m} \cdot 2 \quad (11)$$

Die Methode wird in Kapitel 7.4 an einem konkreten Beispiel anschaulich durchgeführt.

Anhand des oben beschriebenen Diffusionsstandards sowie einer 10 ppm-Prüfgasflasche für Benzol, Toluol und p-Xylol (BTX) konnten die Nachweisgrenzen einiger Verbindungen ermittelt werden. Die Zahl der gemittelten Spektren sowie die Energie des Ionisationslasers sind hier unterschiedlich und jeweils beim entsprechenden Wert angegeben. Die Wellenlänge betrug jeweils 275 nm.

**Tabelle 4:** Nachweisgrenzen für BTX-Prüfgas und weitere Verbindungen aus dem Permeationsstandard bei 275 nm

Verbindung	Masse [amu]	Nachweisgrenze	gemittelte Spektren	Laserenergie [ $\mu$ J]
Benzol	78	6,76 ppm	50	130
Toluol	92	376 ppb	50	130
p-Xylol	106	38 ppb	50	130
Toluol (Diff.)	92	16 ppb	100	1100
Phenol	94	3 ppt	100	1100
Furfural	96	5 ppb	100	1100
Guaiacol	124	200 ppt	100	1100
Naphthalin	128	80 ppt	100	1100

Zum Vergleich seien hier noch die Nachweisgrenzen von BTX für eine Laserwellenlänge von 266 nm angegeben, die bei etwa 1,2-facher Laserenergie um Faktoren zwischen 4 und 50 niedriger ausfallen (Tabelle 5).

**Tabelle 5:** Nachweisgrenzen für den BTX-Gasstandard aus einem kommerziellen Edelstahlzylinder bei 266 nm

<b>Verbindung</b>	<b>Nachweisgrenze</b>	<b>gemittelte Spektren</b>	<b>Laserenergie [<math>\mu\text{J}</math>]</b>
Benzol	138 ppb	50	160
Toluol	22 ppb	50	160
p-Xylol	9 ppb	50	160

## 5 Feldmessungen

### 5.1 Motivation

Die Basiskomponenten einer Anlage zur Verbrennung von Biomasse, Abfällen oder Sondermüll sind Brennstofflager, Brennstoffzuführung, Brennraum, Primärlufteinspeisung und Abluftkanal. Je nach Größe kommen Sekundärlufteinspeisung mit Nachbrennkammer, Abhitzeessel sowie Einrichtungen zur Rückhaltung von Partikeln und Schadgasen (Stickoxide, SO<sub>2</sub>, HCl, organische Verbindungen) hinzu. Diese Komponenten werden in den folgenden Abschnitten für die beprobten Anlagen erläutert.

Die Verbrennung von Holz in Öfen oder industriellen Anlagen wird von einer Reihe von Parametern beeinflusst. Die wichtigsten sind die Zusammensetzung des Brennstoffs – Wassergehalt, chemische Eigenschaften, Stückung –, Primär- und Sekundärluftanteil und –temperaturen, Durchmischungsgrad mit dem Abgas, Feuerraumtemperatur sowie die Art der Brennstoffzufuhr. Die vorhandenen Untersuchungen hierzu sind vielfältig, einige repräsentative seien hier herausgegriffen.

Den Einfluß einiger der oben genannten Parameter auf die Effizienz der Verbrennung, die Bildung von Partikeln und die Emission von Verbindungen wie CO und NO<sub>x</sub> untersuchten Dadkhah-Nikoo *et al.* [Dadk 1994]. Sie fanden eine geringere Verbrennungseffizienz und höhere Partikelemissionen bei höherer Brennstoff-Feuchte und ein größeres Volumen der Verbrennungsprodukte sowie zusätzlich höhere CO-Konzentrationen und niedrigere Verbrennungstemperaturen bei einer verlangsamten Brennstoffaufgabe.

Feinstäube (< 1 µm Teilchendurchmesser) werden bei gewerblichen Feuerungsanlagen bis zu einer Leistung von 1 MW<sub>th</sub> emittiert, da der vorgeschriebene Zyklon diese Fraktion nicht zurückhält, Gewebefilteranlagen aber im Vergleich zu den Anlagenkosten zu teuer und daher nicht vorhanden sind. Mit dem Brennstoff eingetragene Schwermetalle und andere giftige Verbindungen können sich an den entstehenden Feinstäuben anlagern und so zu einer Erhöhung der toxischen Emissionen führen. Aus diesem Grund ist eine Verbrennung belasteter und behandelter Hölzer in derartigen Anlagen in der Bundesrepublik Deutschland verboten [17. BImSchV]. Allein eine Mitverbrennung in Müllverbrennungsanlagen und Zementöfen ist erlaubt.

In Deutschland fallen pro Jahr 9-10 Mt Rest- und Gebrauchthölzer an, die bei dezentraler Verbrennung aufwendig sortiert werden müssen. Experimente an einer Pilotanlage ähnlich der in Kapitel 5.6 beschriebenen führten Zuberbühler und Baumbach durch [Zube 1997]. Sie bestimmten die Konzentrationen von O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, Kohlenwasserstoffen sowie PCDD/PCDF und Partikeln in Roh- und Reingas bei unterschiedlicher Brennstoffzusammensetzung. Eingesetzt wurden Hackschnitzel, Spanplatten und holzschutzmittelbelastetes Altholz. Eine Gegenüberstellung dieser und eigener Messungen wird in Kapitel 5.6 präsentiert.

Eine Analyse der Feinpartikel-Größenverteilungen (< 1 µm) für unterschiedliche Verbrennungsbedingungen und zwei verschiedene Anlagen – einen Hausofen mit 15 kW und eine Hackschnitzelanlage mit 60 kW – führten Hueglin *et al.* durch [Hueg 1997]. Sie beobachteten eine deutliche Reduktion und Verschiebung des Maximums der unimodalen Größenverteilung für verschiedene Phasen der Verbrennung. So fanden sie beim Anfeuern knapp  $9 \cdot 10^7$  Partikel/cm<sup>3</sup> mit Durchmessern von 250 nm, in der Übergangsphase  $1,5 \cdot 10^7$  Partikel/cm<sup>3</sup> bei 180 nm Durchmesser und  $2,2 \cdot 10^7$  Partikel/cm<sup>3</sup> bei 50 nm in der Ausbrandphase. Reduktion und Überschuß der Primärluft führten jeweils zu einer Zunahme von Partikelgröße und –gesamtzahl sowie der Emissionen partikelgebundener PAK (PPAK). Bei Sauerstoffmangel wurde eine Zunahme der Partikelbelegung mit PPAK beobachtet.

Teil des Projektes der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, das wesentlicher Gegenstand dieser Arbeit ist, waren Erprobung und Anwendung des mit den Partnern entwickelten Gesamtinstrumentes im Feldeinsatz. Hierzu wurden vier verschiedene Anlagen unterschiedlicher thermischer Leistung ausgewählt:

- ein Kleinofen (ca. 5 kW), der zum Heizen kleiner bis mittelgroßer Räume verwendet wird, heutzutage überwiegend im Freizeitbereich  
Eine Anlage dieser Art stellt eine Hauptquelle für Schadstoffe dar, da die Verbrennungsbedingungen manuell gesteuert werden und das Brenngut i.d.R. keine einheitlich hohe Qualität besitzt.
- ein kleinskaliger Verbrennungsreaktor (50-150 kW<sub>th</sub>) für Forschungszwecke
- eine dezentrale Kleinfeuerungsanlage (174 kW), wie sie zur unabhängigen Versorgung von Gebäuden, v.a. in entlegenen Gebieten, genutzt wird



Diese Technologie erfreut sich zunehmender Beliebtheit, da sie auf nachwachsende und nicht fossile Brennstoffe zurückgreift.

- eine industrielle Pilotanlage (600 kW<sub>th</sub>)

Die Messungen werden in den Kapiteln 5.3 bis 5.6 präsentiert und bewertet.

## 5.2 *Bildungsprozesse aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe*

Die hier vorgestellten Messungen sind eine hervorragende Bestätigung der Theorien zur Bildung aromatischer Verbindungen nach Hopf und Musso [Hopf 1969], Cole *et al.* [Cole 1984] sowie Miller und Fisk [Mill 1987]. Marutzky stellt diese Theorien sehr übersichtlich und zusammenfassend dar [Maru 1991]. Demnach machen die C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Verbindungen ca. 40 bis 60% der gasförmigen organischen Emissionen aus, da längerkettige Aliphaten in schnellen Reaktionen zerfallen. Wichtigste Vertreter sind Acetylen, Ethen, Propen, Formaldehyd, Acetaldehyd und Methanol. Viele dieser Verbindungen konnten in den hier präsentierten Messungen (siehe Kapitel 5.3 bis 5.5) nachgewiesen werden. Vor allem Acetylen gilt als Basisverbindung für die PAK-Bildung in Flammen (s. u.).

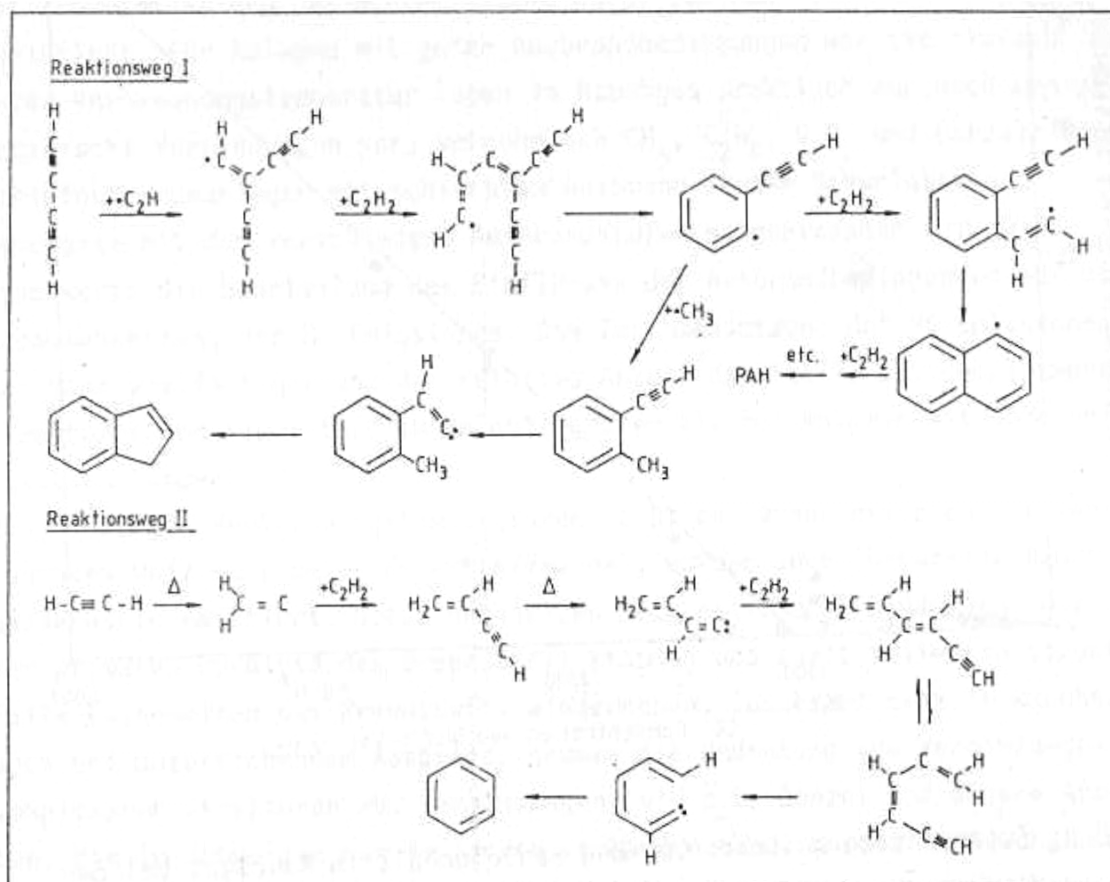
Aromatische Kohlenwasserstoffe sind entweder primäre Abbauprodukte der aromatischen Holzbestandteile, im wesentlichen Lignine (Unterpunkt I) oder sekundäre, bei der Pyrolyse oder bei Flammenreaktionen gebildete Produkte (Unterpunkt II).

### **I) Abbau und Freisetzung aus aromatischen Strukturen**

Abbauprodukte können Derivate von Benzol oder mehrkernigen Ringsystemen sein – möglicherweise Bruchstücke des Lignins –, welche vor allem in Form der einfach methylierten Grundgerüste in den hier vorgestellten Messungen nachgewiesen werden konnten. Im Fall schlechter Verbrennungsbedingungen (Sauerstoffarmut etc.) treten verstärkt Abbauprodukte aromatischer Polymere wie Phenol, Furfural, Cresol oder Guaiacol auf, was ebenfalls beobachtet wurde. Die Bildung von PAK aus Flammen wurde vielfach untersucht und tritt vor allem in heißen, sauerstoffarmen Flammenzonen auf.

## II) Bildung aus C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>-Körpern

Abbildung 30 zeigt beispielhaft zwei vorgeschlagene Bildungspfade, wobei Reaktionsweg I nach Miller und Fisk [Mill 1987], Weg II nach Hopf und Musso [Hopf 1969] notiert sind. Es entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoff-Radikale, die im Verlauf der Reaktion langkettige und schließlich zyklische Kohlenwasserstoffe bilden. Weitere, von Cole *et al.* gefundene Reaktionsmechanismen können zur Bildung von Benzol, Phenylacetylen und Styrol beitragen [Cole 1984], die sämtlich auch bei den hier vorgestellten Messungen beobachtet wurden. Über Addition von Acetylen entstehen aus den einfachen aromatischen Ringverbindungen polyzyklische Aromaten. Diese können weiter wachsen und sind integraler Bestandteil vorgeschlagener Rußbildungsmechanismen, die beispielsweise in [Bock 1994] eingehend betrachtet werden.



**Abbildung 30:** Mögliche Bildungswege aromatischer Verbindungen in Flammen, nach [Mill 1987] und [Hopf 1969], aus [Maru 1991]

## Sauerstoff- und stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe

Von den bei der Holzverbrennung freigesetzten sauerstoffhaltigen Verbindungen konnten vor allem Phenol mit REMPI und die Alkohole, Furane (Benzofuran) und Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd) mit SPI bzw. CI nachgewiesen werden. An aromatischen Aldehyden entstehen hauptsächlich Furfural und Benzaldehyd sowie Aceton als Keton. Diese Verbindungen wurden z. T. bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Verbrennungsversuchen – insbesondere an den Kleinanlagen – gefunden.

Vor allem bei der Verwendung stickstoffreicher Brennstoffe wie Spanplatten konnten stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe in größeren Mengen detektiert werden. Hauptkomponente ist hierbei Cyanwasserstoff (HCN), gleichzeitig Ausgangsmolekül zur Bildung von Stickoxiden. HCN ist thermisch stabil und zersetzt sich erst oberhalb von 1100°C und bei Abwesenheit von Sauerstoff. Bei unvollständiger Verbrennung wurden Werte um 200 mg/m<sup>3</sup> gefunden [Maru 1991], was weit über dem derzeit gültigen Grenzwert von 2 g/m<sup>3</sup> (TA Luft 1986) liegt. Dies vergleicht sich mit dem in dieser Arbeit erreichten Höchstwert von 3,6 g/m<sup>3</sup> (3000 ppm, siehe Kapitel 5.3.3). Weitere stickstoffhaltige Verbindungen konnten mittels SPI und CI nachgewiesen werden.

Eine Vielzahl von Bildungsmechanismen hat Marutzky sehr anschaulich zusammengestellt [Maru 1991].

Die Strukturformeln der wichtigsten im Rahmen dieser Arbeit aus der Gasphase detektierten Verbindungen sind im Anhang zusammengestellt. Die Darstellung erfolgt nach Massenzahlen geordnet sowie für sauerstoff- und stickstoffhaltige Moleküle getrennt. Methylierte Spezies sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

### 5.3 Messungen an einem 5 kW-Ofen

Die einfachste Anlage zur kontrollierten Verbrennung von Holz ist der Kleinofen für den Hausbrand. Messungen an einem derartigen Ofen wurden durchgeführt aufgrund der stark verbreiteten Nutzung sowie um Verbrennungsverhalten und Schadstoffbildung mit den größeren Anlagen vergleichen zu können. Verwendete Meßverfahren waren SPI und Elektronenstoß-Ionisation (EI), darüber hinaus kam die Thermodesorptionseinheit zum Einsatz.

### 5.3.1 Äußere Parameter: Ofen und Brennstoffe

Diese kleinste Einheit eines Verbrennungsofens besitzt keine automatisierten Mechanismen zur Regelung des Verbrennungsprozesses. Mit einer rein manuellen Steuerung des Prozesses geht in der Regel eine Zunahme des Schadstoffausstoßes im Vergleich zu teil- oder vollgeregelten Anlagen einher. Somit konnte hier der Prototyp einer instationären Verbrennung bezüglich Schadstoffentstehung und Dynamik eingehend studiert werden.

Der für diese Versuchsreihe verwendete Ofen (Maße: 23x26x63 cm<sup>3</sup>) bestand aus einem quadratischen Rost mit Primärluftzufuhr über eine Klappe zum Fach der Ascheschublade (siehe Abbildung 31). Die Beschickung erfolgte über eine zweite Klappe am oberen Rand des Brennraumes, die gleichzeitig als Sekundärluftzufuhr gelten kann. So wurden Mengen von einigen 100 g sehr kleinstückigen Brenngutes zugegeben, das aufgrund seiner großen Oberfläche sehr schnell und gut brannte.

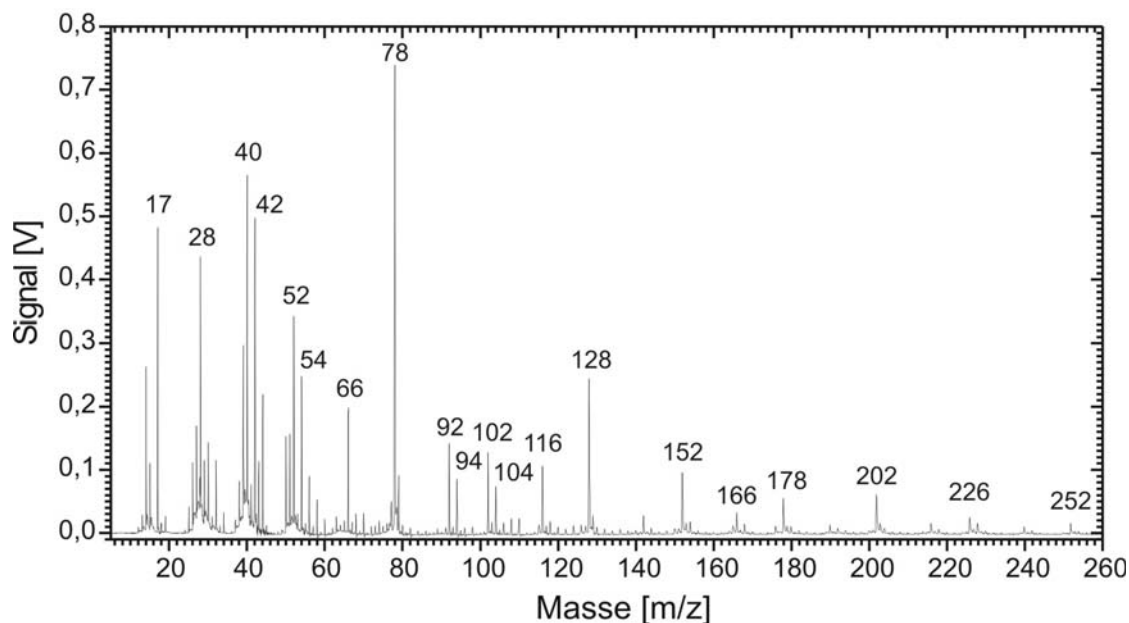


**Abbildung 31:** Messungen am 5 kW-Ofen für Hausbrand am GSF-Forschungszentrum. Die Probenahme und das REMPI-TOFMS-Spektrometer befinden sich im Innern des Gebäudes

Um die Messergebnisse untereinander vergleichen zu können, wurden bei allen beprobten Anlagen ein gemeinsamer Satz gleichartiger Brennstoffe verwendet. Hierbei handelte es sich um Altholz der Klasse I (Weichholz), Spanplatten und Bahnschwellenschredder sowie zusätzlich um Chargen der beiden auch mittels Desorption vermessenen afrikanischen Harthölzer *Persea Americana* Mill. (Familie *Lauracea*) sowie *Millettia laurentii* De Wild (Wengé) (vgl. Kapitel 6.3).

### 5.3.2 Verbrennung von Weichholz

Es wurden zwei SPI-Messungen durchgeführt, die ca. 350 s bzw. knapp 550 s dauerten. Beide Messungen stellen in recht anschaulicher Art die Charakteristika instationärer Verbrennungsprozesse mit ihren oft abrupten Wechsel zwischen flammender und schwelender Verbrennung dar.



**Abbildung 32:** Summenspektrum über zwei Verbrennungsereignisse von Weichholz im Kleinofen, SPI 118 nm; Peakzuordnung siehe Tabelle 6

Ein repräsentatives Summenspektrum über zwei der Prozesse zeigt Abbildung 32. Dabei dominiert die Emission von Benzol (78 m/z), gefolgt von Massenpeaks bei 17, 28, 40 und 42 m/z. Masse 17 m/z kann dem Ammoniak-Molekül ( $\text{NH}_3$ ) zugeordnet werden, das bei der Holzverbrennung in großen Mengen entsteht und bei weiter unten vorgestellten Messungen (siehe Kapitel 5.4.2) von großer Bedeutung sein wird. Die Massen 40 m/z und 42 m/z werden

Propin und Propen zugeordnet. Diese kurzkettigen Kohlenwasserstoffe spielen möglicherweise eine Rolle bei der Aromatenbildung (s.u.). Der Massenpeak bei 28 m/z ist mit hoher Wahrscheinlichkeit mittels Elektronenstoß nachgewiesener Stickstoff (N<sub>2</sub>).

**Tabelle 6:** Zugeordnete Verbindungen im Summenspektrum bei der Verbrennung von Weichholz in einem 5 kW-Hausofen

Masse [m/z]	zugeordnete Verbindungen	Summenformel	Ionisationsenergie [eV]	Methode
17	Ammoniak	NH <sub>3</sub>	10,07	SPI
28	Stickstoff	N <sub>2</sub>	15,58	LEI
30	Stickstoffmonoxid	NO	9,26	SPI
40	Propin	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	9,69	SPI
42	Propen	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	9,73	SPI
44	Acetaldehyd	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	10,23	SPI
52	Butenin (Vinylacetylen)	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	9,58	SPI
54	Butadien	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	9,07	SPI
56	Acrolein/Buten	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O/C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	10,11/9,55	SPI
58	Aceton	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	9,70	SPI
60	1-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	10,22	SPI
66	1,3-Cyclopentadien	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	8,57	SPI
70	Methacrolein/Penten	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O/C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	9,92/9,49	SPI
78	Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	9,24	SPI
92	Toluol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	8,83	SPI
94	Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	8,49	SPI
96	Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	9,22	SPI
102	Phenylacetylen	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	8,82	SPI
104	Styrol	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	8,5	SPI
106	Xylen	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	8,44	SPI
110	Catechol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	8,15	SPI
116	Inden	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	8,14	SPI
118	Benzofuran	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O	8,36	SPI
118	Indan	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	8,6	SPI
118	Methyl-Styrol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	8,3	SPI
124	Guaiacol (Methyl-Catechol)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	?	SPI
128	Naphthalin	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	8,14	SPI
152	Acenaphthylen	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	8,12	SPI
166	Fluoren	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>		SPI
178	Phenanthren	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	7,89	SPI
202	Pyren	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	7,43	SPI
226		C <sub>18</sub> H <sub>10</sub>		SPI
252	z.B. Benzo[a]pyren, Perylen	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		SPI

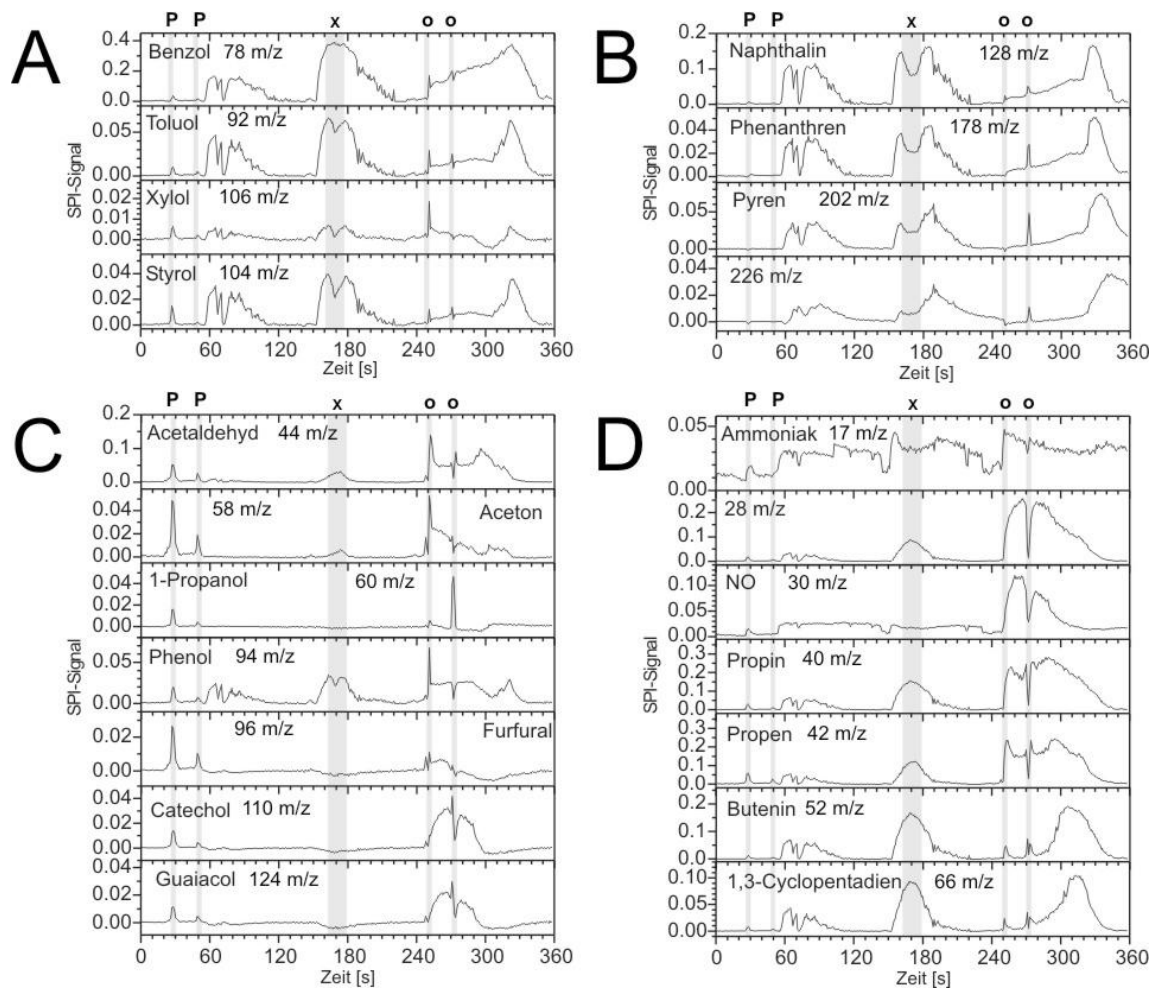
Weiterhin tragen die Massen 52 m/z, 54 m/z und 66 m/z in hohem Maße zu den Summenspektren bei, bei denen es sich um Butenin, Butadien und 1,3-Cyclopentadien

handeln dürfte. Neben Naphthalin als Indikatorverbindung des Verbrennungsprozesses (128 m/z) treten höhere PAK auf, die bis hin zu Masse 252 m/z beobachtet werden können. NO (30 m/z) als wichtige Ausgangsverbindung stickstoffhaltiger Aromaten wird über SPI ionisiert und ist im Verbrennungsrauchgas von Weichholz in geringeren Mengen vorhanden. Weitere detektierte und zugeordnete Verbindungen sind in Tabelle 6 aufgelistet und werden anhand ihrer zeitlichen Profile im folgenden diskutiert.

### **Messung 1**

Die diskontinuierliche Brennstoffzuführung und die damit verbundenen Perioden flammender Verbrennung lassen sich in Abbildung 33 klar verfolgen. Drei „Ereignisse“ sind unterscheidbar, mit den jeweiligen Startpunkten  $t = 60, 150$  und  $250$  s, was jeweils einhergeht mit dem Auftreten des Verbrennungsindikators Naphthalin (vgl. Abbildung 33B) und auch im BTX und Styrol (Abbildung 33A) zu verfolgen ist. Letztere Verbindung zeigt zusätzlich zwei Spitzen zu Beginn der Aufzeichnung ( $t = 25$  s und  $t = 50$  s, „P“ in Abbildung 33A), die noch deutlicher bei den sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen auftreten. Hierbei handelt es sich um zwei kurzzeitige Pyrolyseereignisse. Phenol (94 m/z) und Furfural (96 m/z) beispielsweise sind zwei aus dem Röstprozeß von Kaffeebohnen bekannte Verbindungen (siehe z.B. [Zimm 1996]). Das fast identische zeitliche Verhalten der Massenspuren 110 m/z und 124 m/z bestätigt die Vermutung einer engen chemischen Verwandtschaft beider Stoffe, die als Catechol und Methyl-Catechol (Guaiacol) identifiziert werden (siehe Abbildung 33C).

Während der zweiten Verbrennungsphase findet ein kurzzeitiger Rückgang der Verbrennung statt (vgl. Naphthalin-Spur und übrige PAK,  $t = 165$  s, „x“), der einhergeht mit einem Maximum in der Emission kurzkettiger Kohlenwasserstoffe wie Propin, Propen und Butenin. Dieses komplementäre Verhalten unterstreicht die Interdependenz der beiden Verbindungsklassen. Offenbar werden hier über einen vergleichsweise langen Zeitraum von knapp 40 s optimale Bedingungen für die Entstehung von Aliphaten erreicht. Während der Beginn dieser Emission entsprechend der PAK-Bildungstheorie am Anfang der Verbrennung steht – die vorausgehende Pyrolysephase für diese Brennstoffcharge fand bereits zu Beginn der Messung statt – ist der starke Anstieg auf Zersetzungsprozesse in der ausgesprochen heißen Flamme zurückzuführen. Indikator hierfür war die Rotglut des unteren Teils des Abzugsrohres, die in Abbildung 31 ebenfalls deutlich zu sehen ist.



**Abbildung 33:** Zeitliche Profile ausgewählter Massen bei Verbrennung von Weichholz, SPI 118 nm. A: BTX und Styrol, B: PAK, C: sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, D: „kleine“ Moleküle und Aliphaten; weitere Erläuterungen siehe Text

Die dritte hier gezeigte Verbrennungsphase wird eingeleitet durch die Zugabe einer neuen Charge Brennholzes ( $t = 250$  s; Öffnen der Ofenklappe, „o“), was instantan resultiert in scharfen Emissionsspitzen von Acetaldehyd, Aceton und Phenol sowie in geringerem Maße der BTX-Verbindungen. Zudem findet verstärkt Pyrolyse statt, wodurch vor allem Catechol und Guaiacol entstehen. Weiterhin werden verstärkt Propin und Propen gebildet, hier im Gegensatz zur vorangegangenen Verbrennungsphase durch Freisetzung aus dem Holzlignin. Ein zweites Öffnen der Klappe ( $t = 270$  s, „o“) unterbricht die beiden letztgenannten Prozesse und führt zu einem kurzzeitigen Aufflackern, bevor Pyrolyse und später Verbrennung wieder einsetzen. Gleichzeitig entstehen schlagartig 1-Propanol und PAK, vor allem Pyren.

Durch den Lufteinbruch wird der Zug empfindlich gestört, was gleichbedeutend ist mit einer verminderten Primärluftzufuhr durch den Rost. So gelangen hauptsächlich PAK zum



Massenspektrometer. Der Alkohol 1-Propanol wird komplementär zu Phenol vermehrt freigesetzt und markiert einen „Pyrolyseflash“, in dem auch kurzzeitig Catechol und Guaiacol entstehen.

Deutlich zu verfolgen ist die mit zunehmender Masse verzögerte Entstehung der Aliphaten und PAK, insbesondere beim dritten Verbrennungsereignis (vgl. Abbildung 33B und D). Dies unterstreicht einmal mehr den Vorläufercharakter der Aliphaten, deren Emissionsmaxima im Vergleich zu den PAK deutlich früher erscheinen. Markant ist hier das Verhalten von Phenanthren, das bei einem abgeschlossenen Verbrennungsvorgang wie an einem Chargenrost (siehe Kapitel 5.4.2) einen Indikator für das Zwischenstadium nach der eigentlichen Verbrennung und vor Entstehung schwererer PAK während der Verkoksung darstellt.

Die Emission von Ammoniak ist während der Messung vergleichsweise konstant und besitzt Plateau-Charakter. In Ansätzen ist eine Korrelation zu den Pyrolyseprozessen erkennbar.

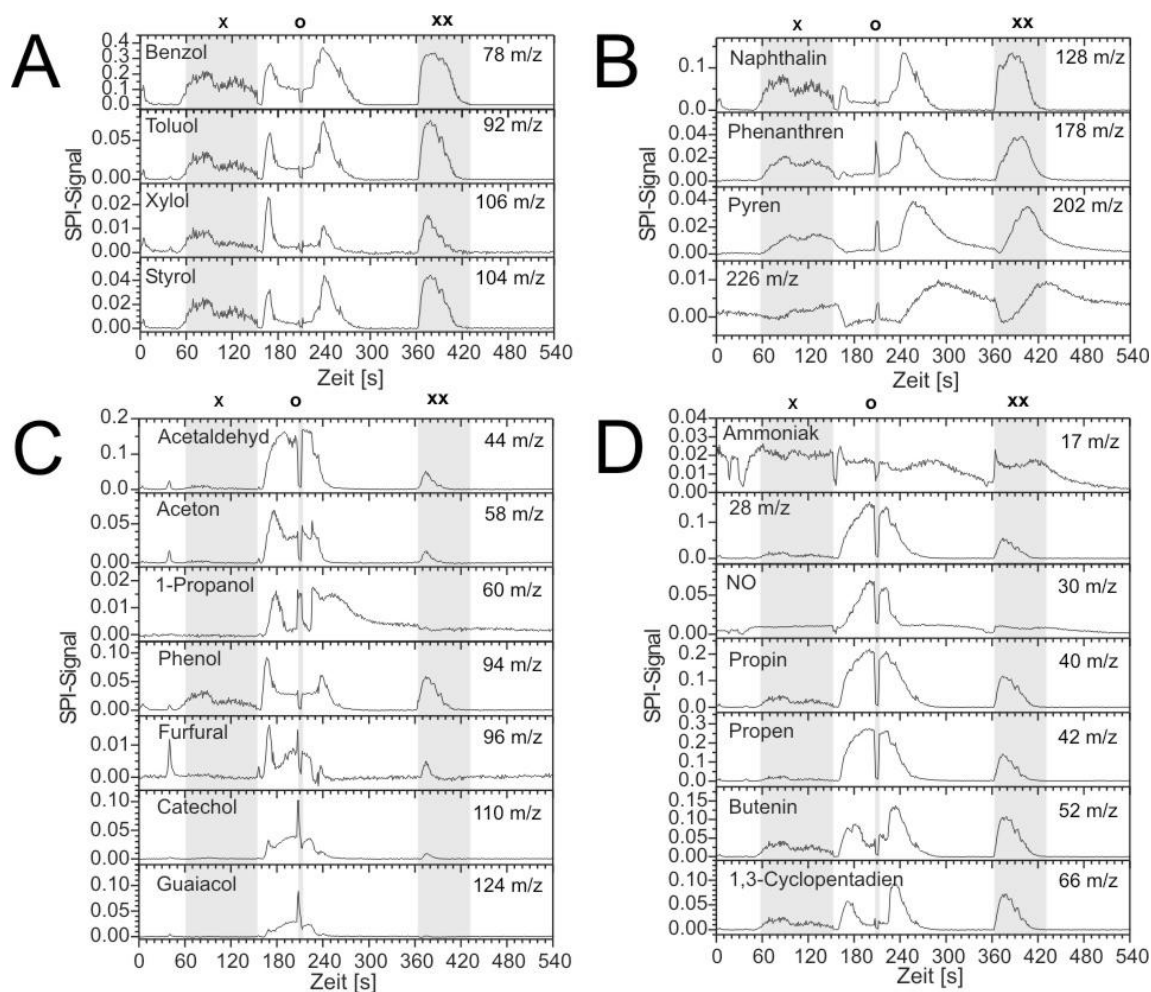
## **Messung 2**

Die Spur des  $\text{NH}_3$  zeigt wieder die bereits in Messung 1 beobachteten Stufen, deren Höhe hier tendenziell abnimmt (vgl. Abbildung 34D). Die Spur des Naphthalin zeigt drei abgrenzbare Verbrennungsereignisse an, deren erstes vergleichsweise stationär verläuft (erster hinterlegter Bereich, „x“). Die Niveaus der übrigen PAK sind relativ niedrig, außer BTX werden noch einige Aliphaten sowie Phenol detektiert.

Die zweite Phase ist lebhafter, gleich zu Beginn werden vermehrt BTX emittiert, auch ein Pyrolyseprozeß setzt ein – erkennbar an den Spuren von Furfural und Catechol. Etwa gleichzeitig steigen Propin und Propen signifikant an, Ausdruck der Bedeutung dieser Verbindungen als Vorläufer für schwerere Kohlenwasserstoffe. Acetaldehyd scheint für die sauerstoffhaltigen Verbindungen eine ähnliche Rolle zu spielen.

Deutlicher als bei der ersten Messung läßt sich hier 1-Propanol einordnen. Neben dem wiederum komplementären Verhalten zu Phenol bei Öffnen der Ofenklappe ( $t = 210$  s, „o“) ist eine substantielle Emission zu beobachten. Diese setzt ein, sobald die Spur des Phenol ein

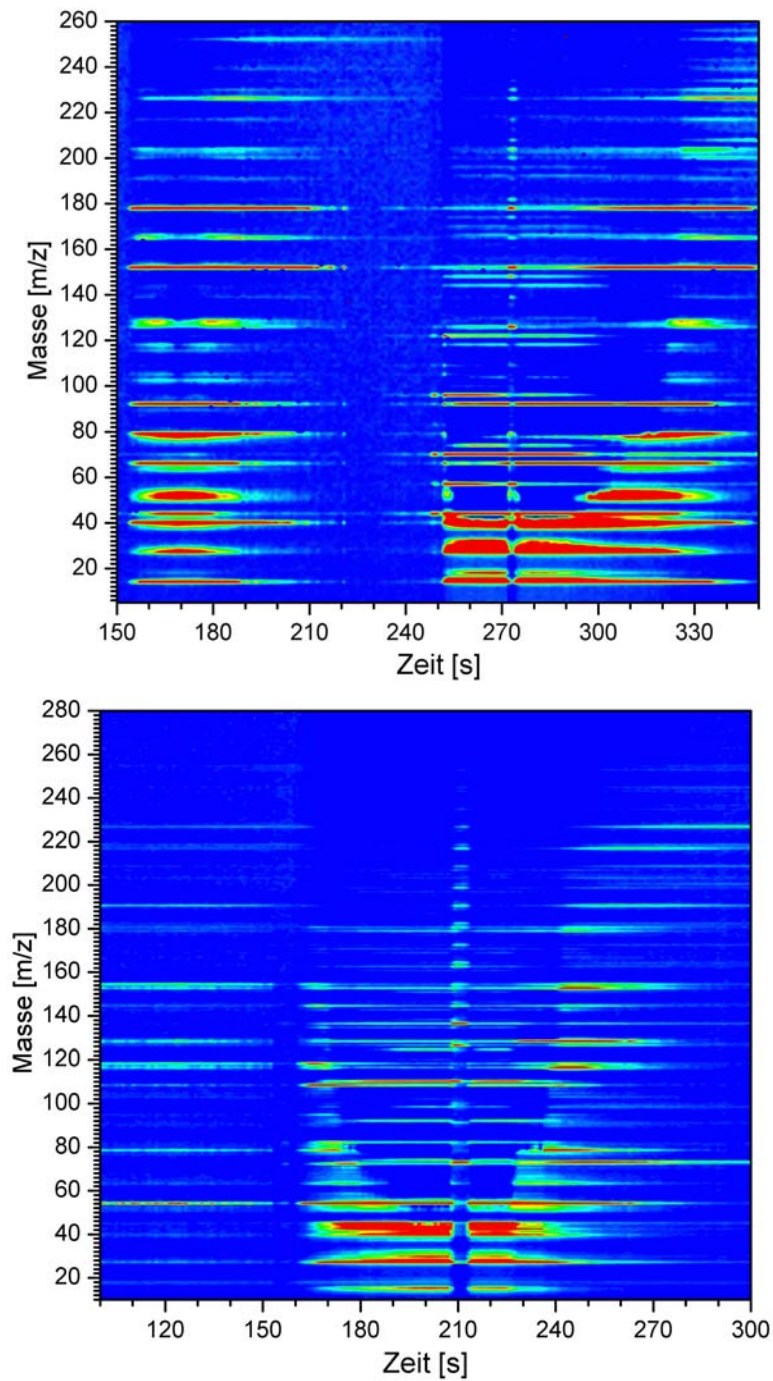
Maximum erreicht hat und abzunehmen beginnt. Danach scheinen die Spuren – mit Ausnahme von Ereignis „o“ – unabhängig voneinander zu verlaufen, bis bei  $t = 240$  s dasselbe Phänomen zu beobachten ist. Im Anschluß an dieses letzte Maximum nimmt 1-Propanol fast ungestört exponentiell ab.



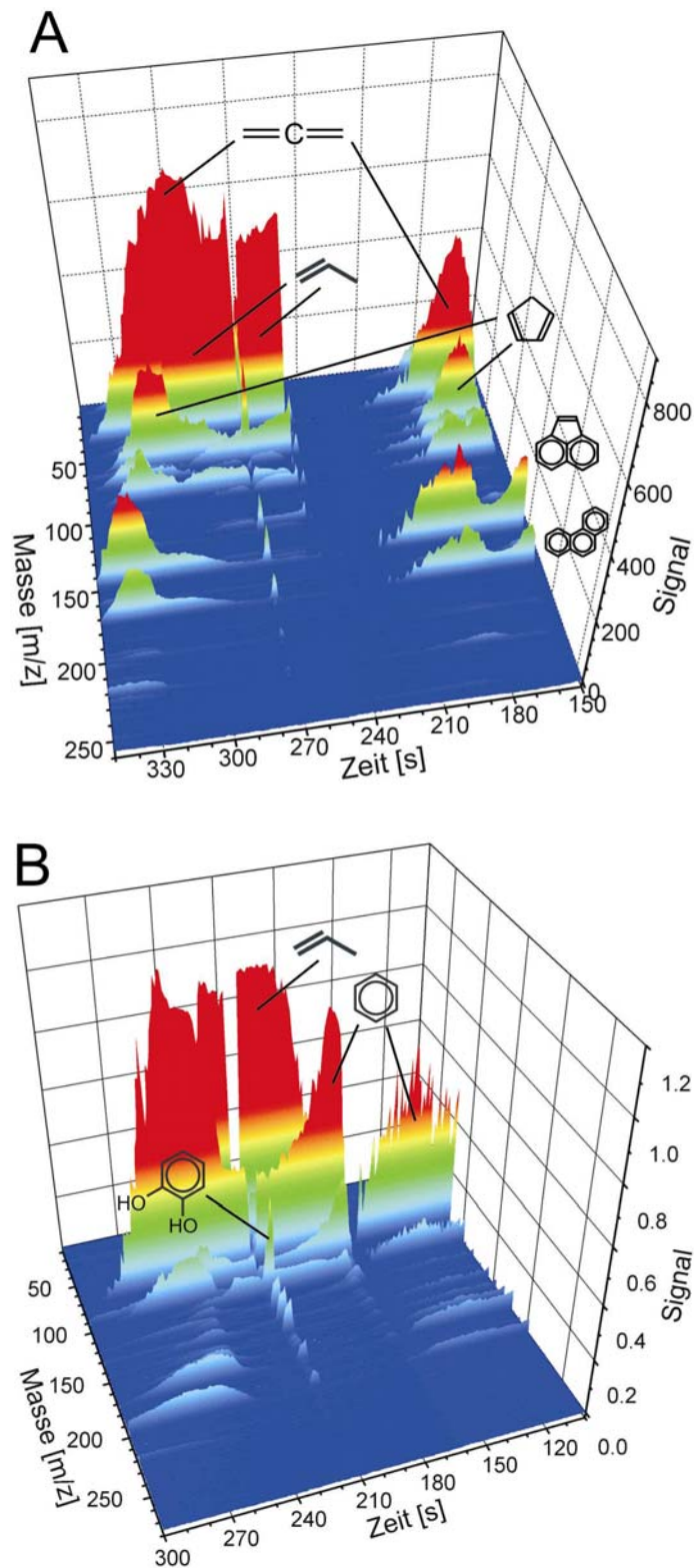
**Abbildung 34:** Profile ausgewählter Massen bei einer zweiten Verbrennung von Weichholz, SPI 118 nm. A: BTX und Styrol, B: PAK, C: sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, D: „kleine“ Moleküle und Aliphaten; weitere Erläuterungen siehe Text

Phase 3 ist gekennzeichnet durch eine heftige, aber sehr regulär ablaufende Verbrennung von ca. 45 s Dauer. Der hinterlegte Bereich, „xx“, orientiert sich an der Emission von Ammoniak. BTX und Styrol sowie Phenol werden fast gleichzeitig mit Naphthalin freigesetzt, ein Pyrolyseprozeß findet so gut wie nicht statt. Auch die Aliphaten entstehen während dieser kurzen Anfangsphase (vgl. Abbildung 34D). NO-Niveaus sind sehr niedrig. Erneut ist

deutlich eine Verschiebung der Emissionsmaxima der schwereren PAK zu späteren Zeiten hin zu sehen.



**Abbildung 35:** Zweidimensionale Darstellungen beider Messungen der Verbrennung von Weichholz , SPI 118 nm (oben: Messung 1, Zeitraum 150 s bis 350 s; unten: Messung 2, Zeitraum 100 s bis 300 s). Die Abszisse repräsentiert die Zeit in Sekunden, die Ordinate gibt die Massenskala wider. Erläuterungen siehe Text



**Abbildung 36:** Dreidimensionale Darstellungen beider Messungen der Verbrennung von Weichholz , SPI 118 nm (A: Messung 1, Zeitraum 150 s bis 350 s; B: Messung 2, Zeitraum 100 s bis 300 s). Zu beachten sind die aus Gründen der Übersichtlichkeit umgekehrten Orientierungen der Zeit- und Massenachsen; einige Verbindungen sind exemplarisch dargestellt. Erläuterungen siehe Text

Die Dynamik eines Verbrennungsereignisses sowie die Auswirkungen des Öffnens der Ofenklappe auf das Muster der detektierten Verbindungen zeigt Abbildung 35. Dargestellt ist die zeitliche Variation (Zeitraum 100 bis 300 s, Abszisse) gegen alle Massen im gewählten Bereich (10 bis 280 m/z, Ordinate), wobei eine Zunahme der gemessenen Signale durch zunehmende Stärke der Massenspuren repräsentiert wird. Deutlich erkennbar ist der Beginn des Ereignisses, wo die unterschiedlichen Phasen der Verbrennung parallel stattfinden. Kurz danach verlagert sich das Muster zu den Signalen der leichten Moleküle mit Massen unter 80 m/z. Inmitten dieses Zeitraums wird zum Brennstoffnachschub die Ofenklappe geöffnet, was zu einer rapiden Verlagerung der Emissionen zu schweren Aromaten – über Masse 202 m/z hinaus – führt. Am Ende des Ereignisses folgt – kurioserweise spiegelsymmetrisch zum Beginn – eine verstärkte Emission schwerer Moleküle.

Noch deutlicher kommt die Dynamik in Abbildung 36 zum Ausdruck, die eine dreidimensionale Ansicht des in Abbildung 35 zweidimensional dargestellten Ereignisses zeigt. Aus Gründen der Anschaulichkeit sind Massen- und Zeitachse gespiegelt und verlaufen von hinten nach vorn bzw. von rechts nach links.

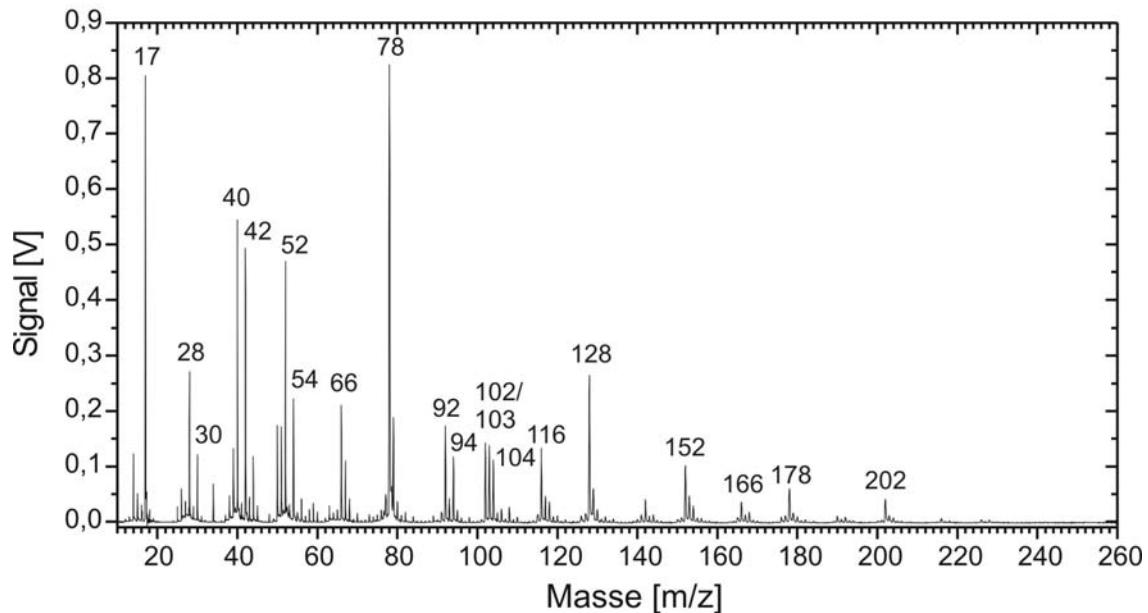
Dominierende Verbindung zu Beginn des gezeigten Ausschnitts (rechts) ist Benzol (78 m/z). Diese Spur markiert das Ende des ersten Verbrennungsereignisses (vgl. Abbildung 34D) sowie den Beginn des zweiten (vorderes Profil), bevor die leichteren Aliphaten übernehmen (hinteres Profil). Ereignis „o“ schlägt deutlich bis zu hohen Massen durch, bevor im Anschluß die Verbrennung wieder einsetzt. An deren Ende sind deutlich die verzögerten und verbreiterten Emissionen der schwereren PAK auszumachen.

Beispielhafte Messungen mit der Anreicherungseinheit während einer vergleichbaren Verbrennung werden in Kapitel 7.5 präsentiert.

### 5.3.3 Verbrennung von Spanplatten

Vergleicht man das Summenspektrum einer Messung der Verbrennung von Spanplatten – gezeigt in Abbildung 37 – mit dem der Weichholzverbrennung (Abbildung 32), so erkennt man deutlich erhöhte Emissionswerte vor allem für Ammoniak. Aufgrund des rund vierzehnfachen Stickstoffgehaltes von Spanplatten im Vergleich zum verwendeten Weichholz (siehe Tabelle 8, Seite 96) entspricht dies den Erwartungen. Weiterhin treten im gezeigten

Spektrum zusätzlich die Massen 67 m/z, 79 m/z, 93 m/z und 103 m/z in Erscheinung. Die drei erstgenannten Massenpeaks befinden sich in unmittelbarer Nachbarschaft zu starken Peaks, doch müssen sie im Vergleich zu den im Weichholzspektrum Abbildung 32 detektierten Signalen zusätzlich zu den Isomeren der Hauptpeaks Anteile von Stickstoffverbindungen enthalten. Es handelt sich dabei um Pyrrol, Pyridin, Methyl-Pyridin und Benzonitril, was wiederum den erhöhten Stickstoffgehalt des Brennstoffes widerspiegelt. Die schweren Aromaten jenseits 202 m/z treten so gut wie nicht auf.

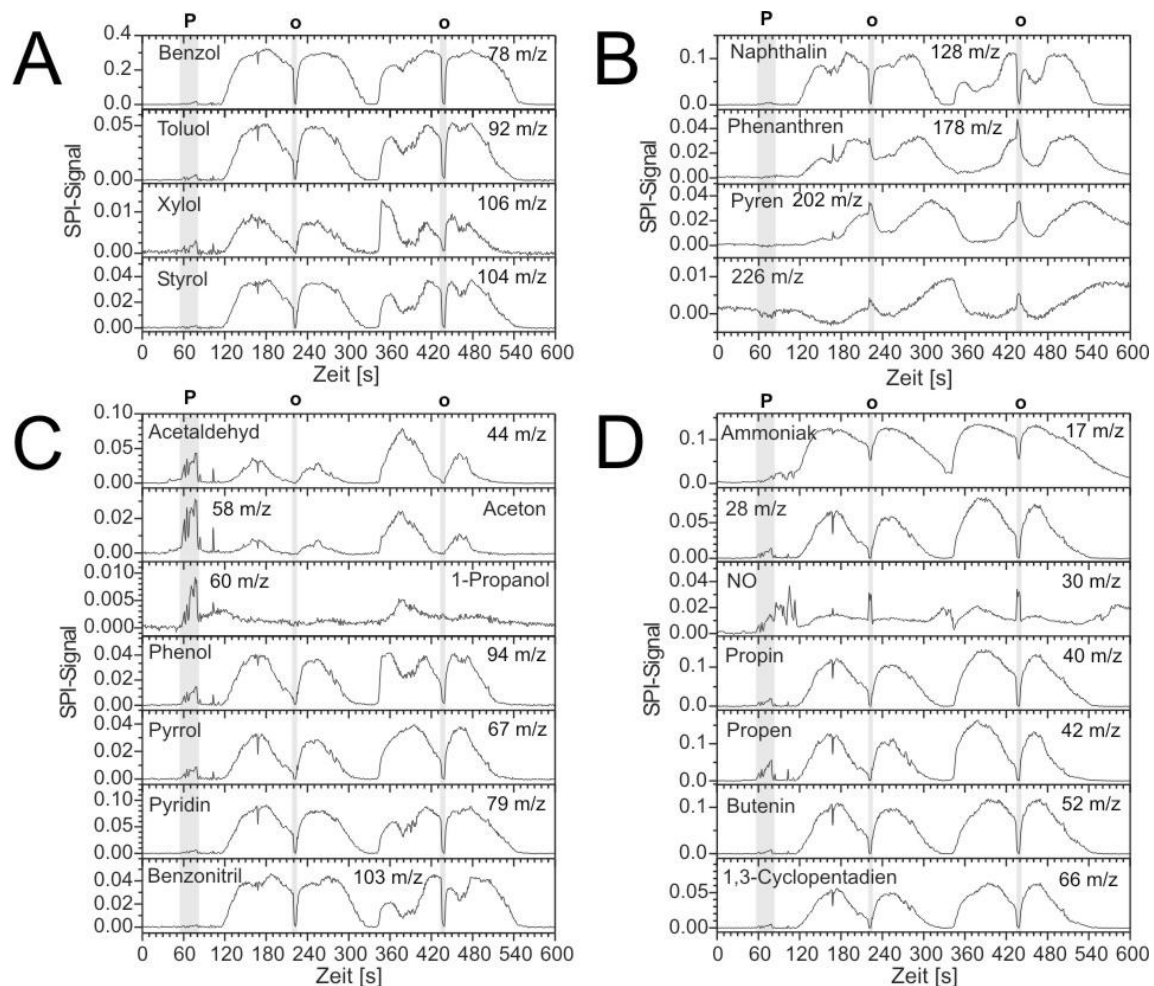


**Abbildung 37:** Summenspektrum über zwei Verbrennungsereignisse von Spanplatten im Kleinofen, SPI 118 nm; Erläuterungen siehe Text

Im Verlauf dieser Messung sind zwei Verbrennungsereignisse deutlich unterscheidbar. Beide sind jeweils unterbrochen durch kurzzeitige Brennstoffzufuhr durch die Ofenklappe, wodurch die Verbrennung in beiden Fällen vollständig zum Erliegen gebracht wird. Gleichzeitig entstehen schwere PAK, im Unterschied zur Weichholzverbrennung wird dies jedoch nicht begleitet von einer schlagartigen Bildung von 1-Propanol, sondern führt zur Emission von NO (vgl. Abbildung 38D, „o“). Somit wird – wie auch zu Beginn der Messung zu beobachten – bei der Vergasung und Pyrolyse des Brennstoffes bevorzugt NO freigesetzt, was auf die unterschiedliche chemische Beschaffenheit des Spanplattenschredders zurückzuführen ist.

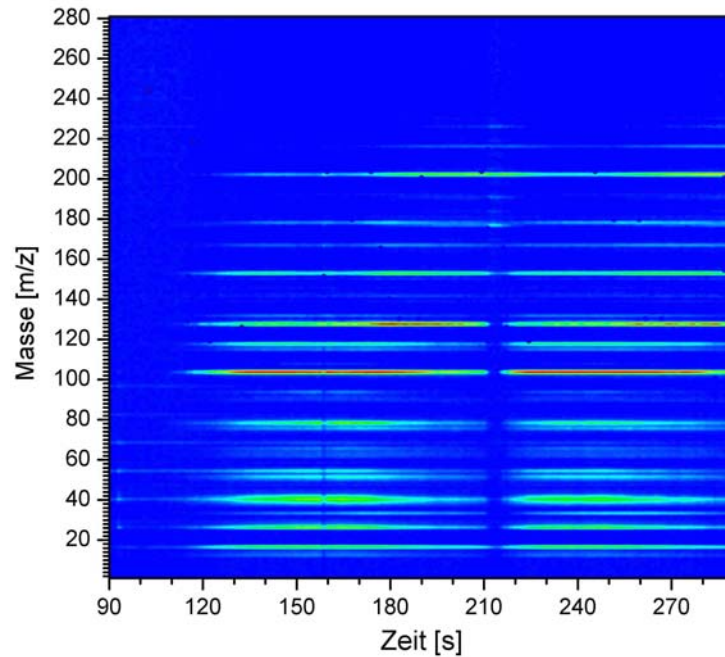
NH<sub>3</sub> entsteht in großen Mengen, bevorzugt zu Beginn der flammenden Verbrennung. Gleiches gilt für die Aliphaten (vgl. Abbildung 38D). Die Verläufe der Stickstoffverbindungen entsprechen im wesentlichen denen von Phenol (im Falle von Pyridin

und Benzonitril) bzw. der von Propen (für Pyrrol; vgl. Abbildung 38C), was ähnliche Rollen während der unterschiedlichen Phasen der Verbrennung vermuten läßt. Es handelt sich jeweils um kleine Moleküle, die überwiegend zu Beginn der jeweiligen Verbrennung freigesetzt bzw. gebildet werden. Sie spielen möglicherweise eine Rolle bei der Bildung größerer, stickstoffhaltiger Moleküle: Deutlich ist eine Evolution vom leichtesten Molekül Pyrrol hin zu Benzonitril zu erkennen. Das Zeitprofil von Benzonitril weist dabei große Ähnlichkeit zu dem des Naphthalin auf. Dies stützt die Vermutung eines vergleichbaren Bildungsprozesses für stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe.

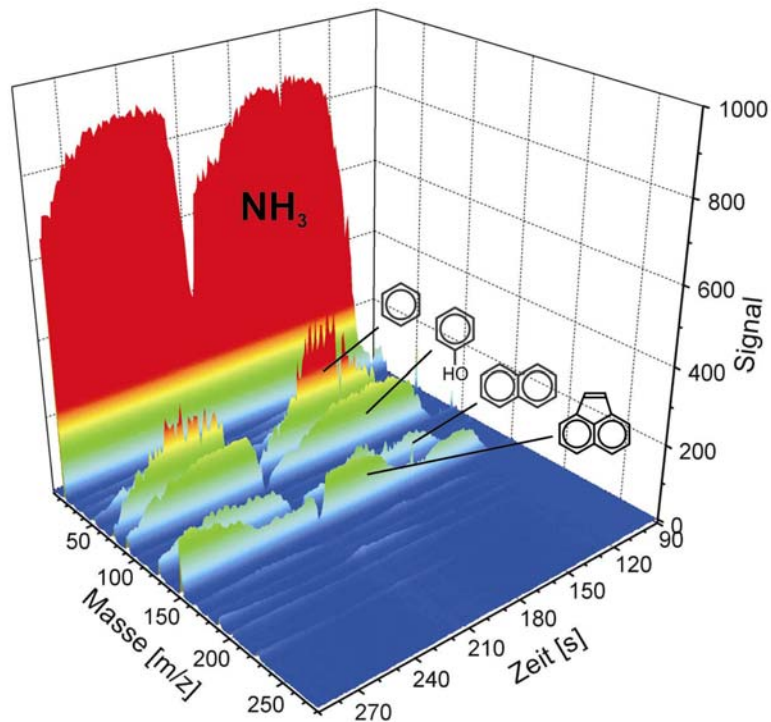


**Abbildung 38:** Profile ausgewählter Massen bei einer Verbrennung von Spanplatten, SPI 118 nm. A: BTX und Styrol, B: PAK, C: sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, D: „kleine“ Moleküle und Aliphaten; Erläuterungen siehe Text





**Abbildung 39:** Zweidimensionale Darstellung der Messung einer Verbrennung von Spanplatten, SPI 118 nm (Zeitraum 90 s bis 290 s). Die Abszisse repräsentiert die Zeit in Sekunden, die Ordinate gibt die Massenskala wider.



**Abbildung 40:** Dreidimensionale Darstellung der Messung einer Verbrennung von Spanplatten, SPI 118 nm (Zeitraum 90 s bis 290 s). Zu beachten sind die aus Gründen der Übersichtlichkeit umgekehrten Orientierungen der Zeit- und Massenachsen; einige Verbindungen sind exemplarisch dargestellt. Erläuterungen siehe Text



In Abbildung 39 und Abbildung 40 ist ein Ausschnitt der Gesamtmessung in Contour- bzw. dreidimensionaler Darstellung gezeigt. Deutlich zu erkennen sind neben zwei Verbrennungsphasen die deutliche Dominanz des Ammoniak und das jeweilige Verhalten beispielhafter Kohlenwasserstoffe.

Zusätzliche bei der Verbrennung von Spanplatten beobachtete Verbindungen sind in Tabelle 7 aufgelistet.

**Tabelle 7:** Zusätzliche oder vermehrt bei der Verbrennung von Spanplatten beobachtete Verbindungen

Masse [m/z]	zugeordnete Verbindungen	Summenformel	Ionisationsenergie [eV]	Methode
67	Pyrrol	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	8,21	SPI
68	1,3-Pentadien	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	9,25	SPI
79	Pyridin	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	9,26	SPI
82	Methyl-1,3-Pentadien	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	8,65	SPI
93	Methyl-Pyridin	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	9,0	SPI
103	Benzonitril	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N	9,73	SPI

### Elektronenstoß-Ionisation

Im Zusammenhang mit diesen Messungen konnte auch eine Elektronenstoß-Ionenquelle zur Messung von Holzverbrennungsabgas eingesetzt werden. Zielverbindung dieser Methode war Wasserstoffcyanid (HCN), dessen Emission vor allem bei der Verbrennung von Spanplatten erwartet wurde.

Zur Kalibrierung des Prozesses auf das interessierende Spurengas HCN (27 m/z) hin wurde ein kommerzieller Gasstandard mit einer Konzentration von 1000 ppm verwendet. Das aufgenommene Spektrum zeigt Abbildung 41. Abgebildet ist ein echtes Summenspektrum über 10<sup>5</sup> Spektren, was zu einer Zählrate von 8400 Counts für HCN führt. Die sich anschließende Messung zeigte ein so hohes Signal, daß der Heizstrom reduziert werden mußte und lediglich eine überschlagsmäßige Quantifizierung möglich war. Weiterhin zu sehen sind starke Überschwinger auf der Masse 30 amu. Diese sind elektronischer Art und wurden verursacht durch das eingebaute Massenfilter zur Dämpfung des Stickstoff-Signals

(28 amu), welches bei Massenwert 28 abgeschnitten ist. Zudem ist bei Masse 32 amu Sauerstoff zu sehen, der aber offenbar stark abgereichert ist (vgl. mit HCN und Argon).

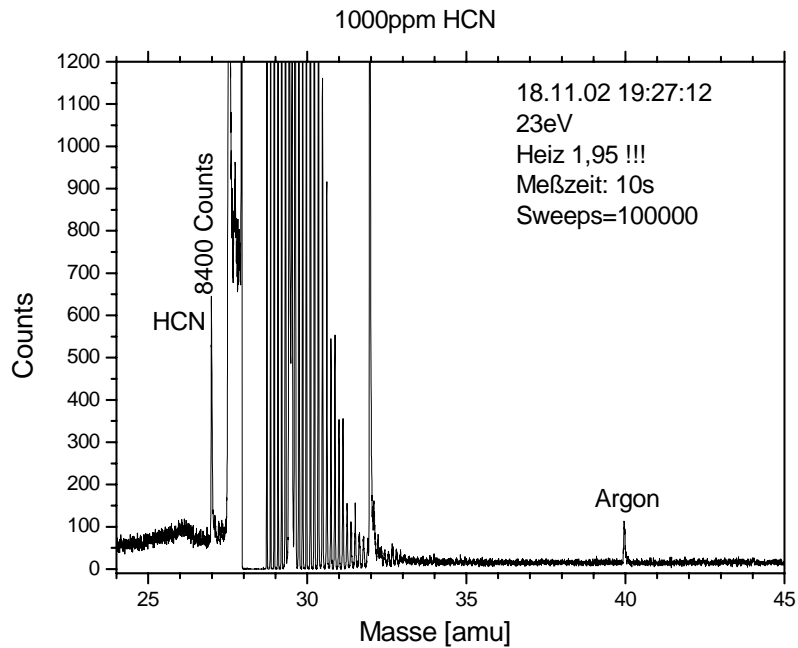


Abbildung 41: EI-Summenspektrum über einen 1000 ppm-Gasstandard HCN

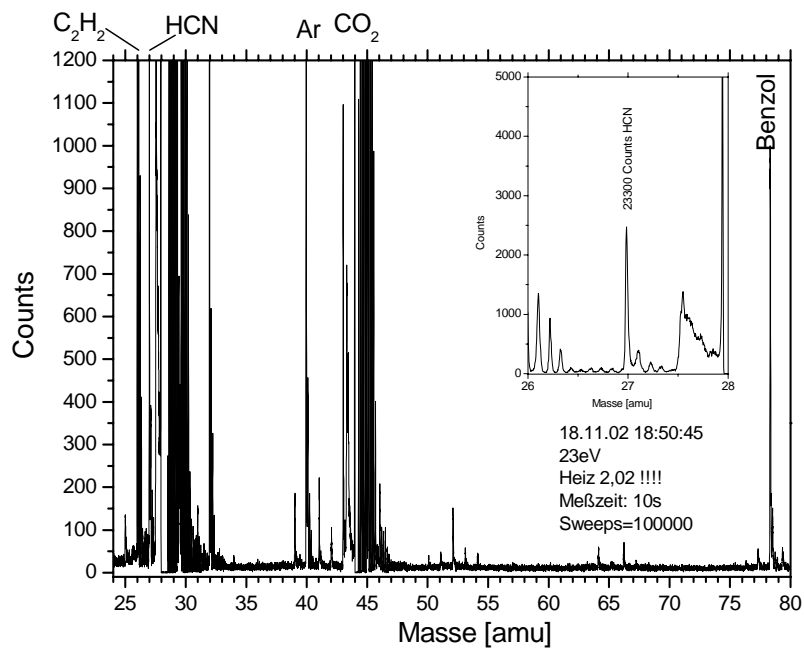
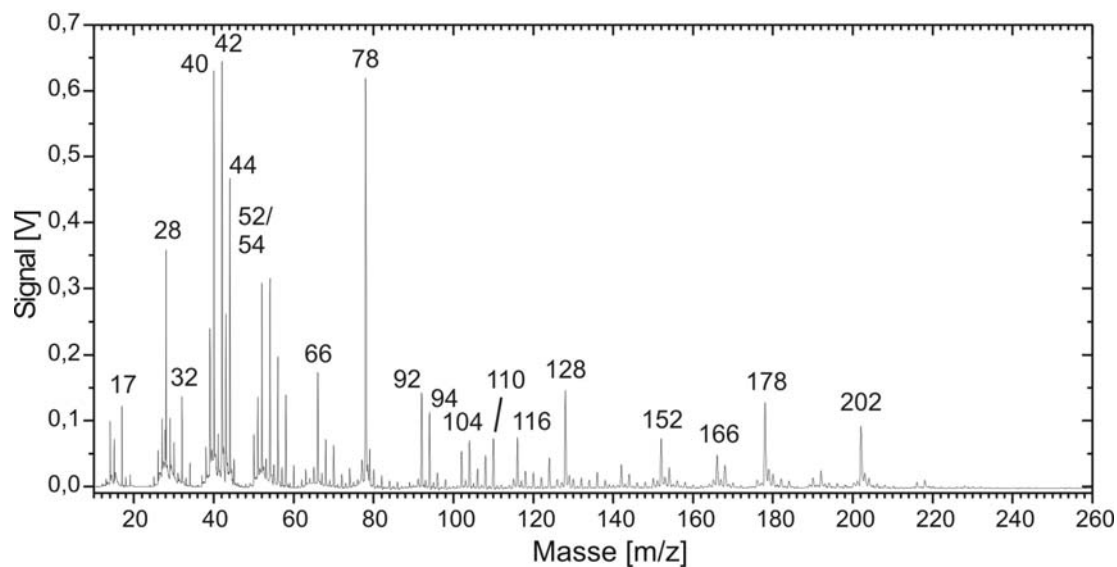


Abbildung 42: EI-Summenspektrum, aufgenommen während einer Verbrennung von Spanplatten im Kleinofen

Abbildung 42 zeigt ein Summenspektrum, aufgenommen während der Verbrennung von Spanplatten. Eine Abschätzung der HCN-Konzentration während der Messung ergab einen Wert von über 3000 ppm. Abgesehen von den das Spektrum dominierenden Peaks von  $O_2$  (32 m/z) und  $CO_2$  (44 m/z) sind Signale der Verbindungen Acetylen (26 m/z), Argon (40 m/z),  $SO_2$  (64 m/z) und Benzol (78 m/z) deutlich zu erkennen. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang der gleichzeitige Nachweis von Acetylen als Bildungsbaustein aromatischer Verbindungen und von Benzol, welches den einfachsten Vertreter dieser Gruppe darstellt. Somit kann in diesem frühen Stadium einer Verbrennung, welches hier beprobt wurde, der Bildungsmechanismus der mittels REMPI-Ionisation nachgewiesenen aromatischen Kohlenwasserstoffe sogar *on-line* verfolgt werden.

### 5.3.4 Verbrennung von Bahnschwellen

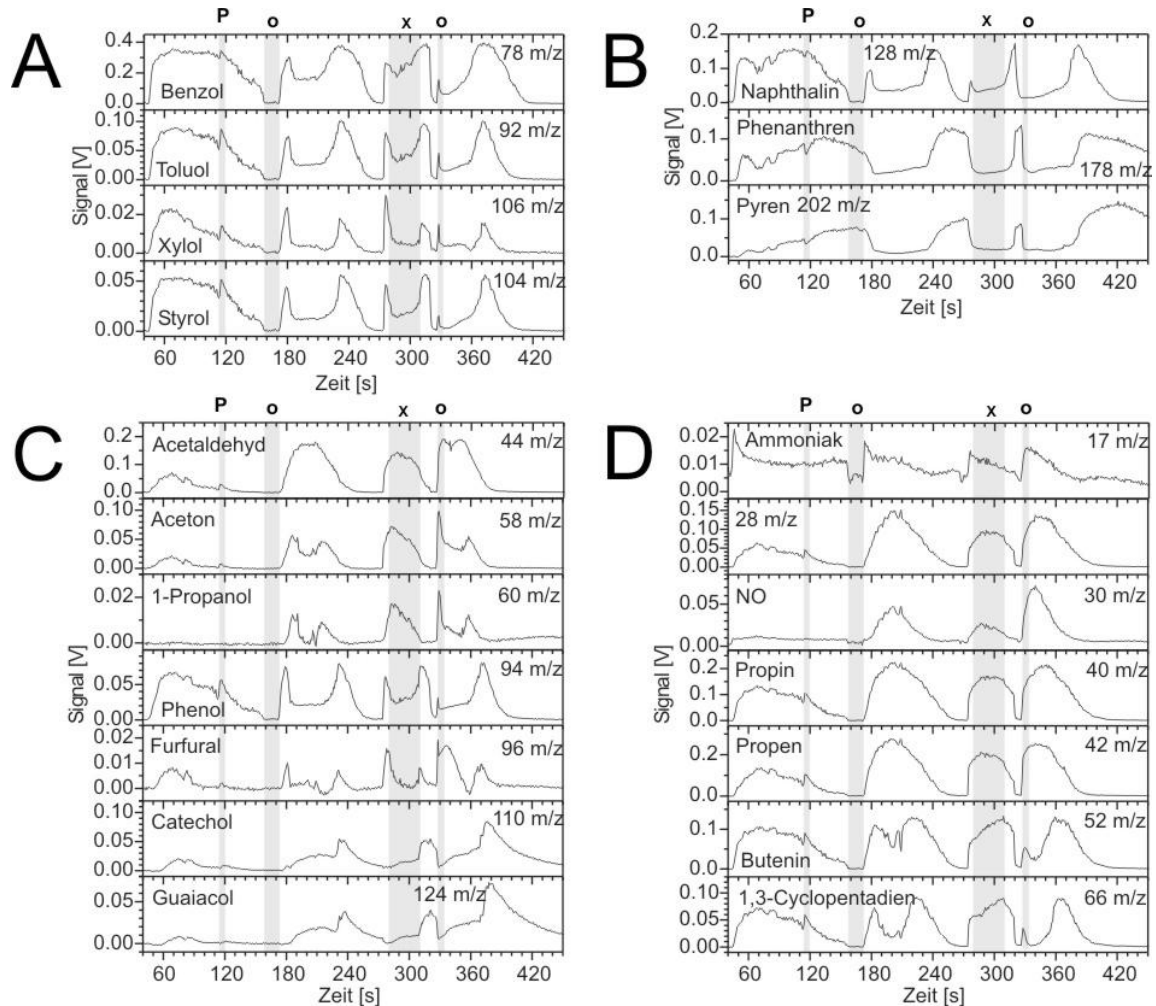
Bahnschwellen gehören zu den am stärksten schadstoffbelasteten Abfallhölzern überhaupt. Sie wurden zu Konservierungszwecken mit einer Vielzahl organischer und anorganischer Verbindungen kontaminiert (siehe Kapitel 2.2.4).



**Abbildung 43:** Summenspektrum über zwei Verbrennungseignisse von Bahnschwellen im Kleinofen, SPI 118 nm; Erläuterungen siehe Text

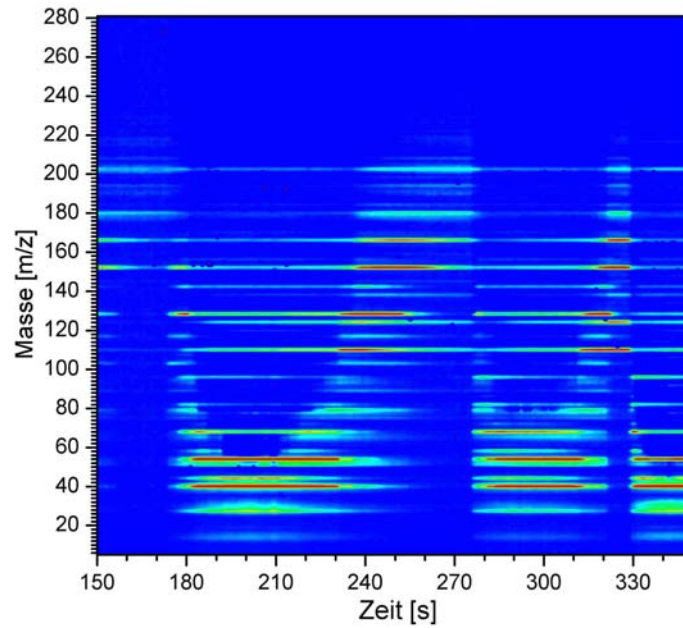
Der Vergleich eines Summenspektrums (Abbildung 43) mit dem des unbelasteten Weichholzes zeigt neben einem deutlich höheren Anteil der Verbindungen Propin, Propen und Kohlendioxid starke Signale auf den Massen 110 m/z (Catechol) und 124 m/z (Guaiacol).

Stärker vertreten sind auch die Kohlenwasserstoffe um Phenanthren, wobei aber auch hier die höheren Massen fast nicht vertreten sind. Stickstoffverbindungen wurden nicht vermehrt nachgewiesen.

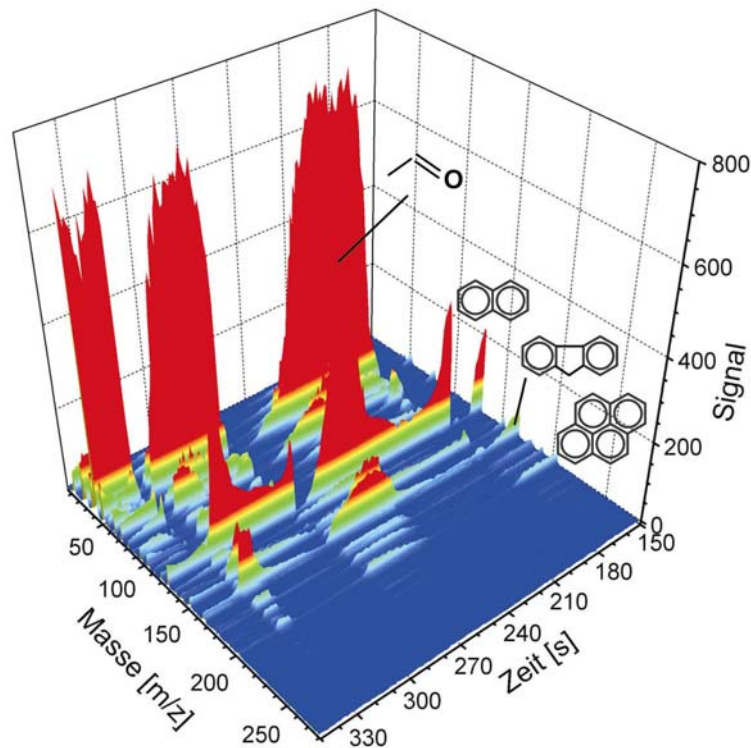


**Abbildung 44:** Profile ausgewählter Massen bei einer Verbrennung von Bahnschwellen, SPI 118 nm. A: BTX und Styrol, B: PAK, C: sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, D: „kleine“ Moleküle und Aliphaten; Erläuterungen siehe Text

In Abbildung 45 und Abbildung 46 ist ein Ausschnitt der Gesamtmessung in Contour- bzw. dreidimensionaler Darstellung gezeigt. Deutlich zu erkennen sind drei lebhaftere Verbrennungsphasen sowie Profile einer Reihe von Verbindungen, von denen einige beispielhaft dargestellt sind.



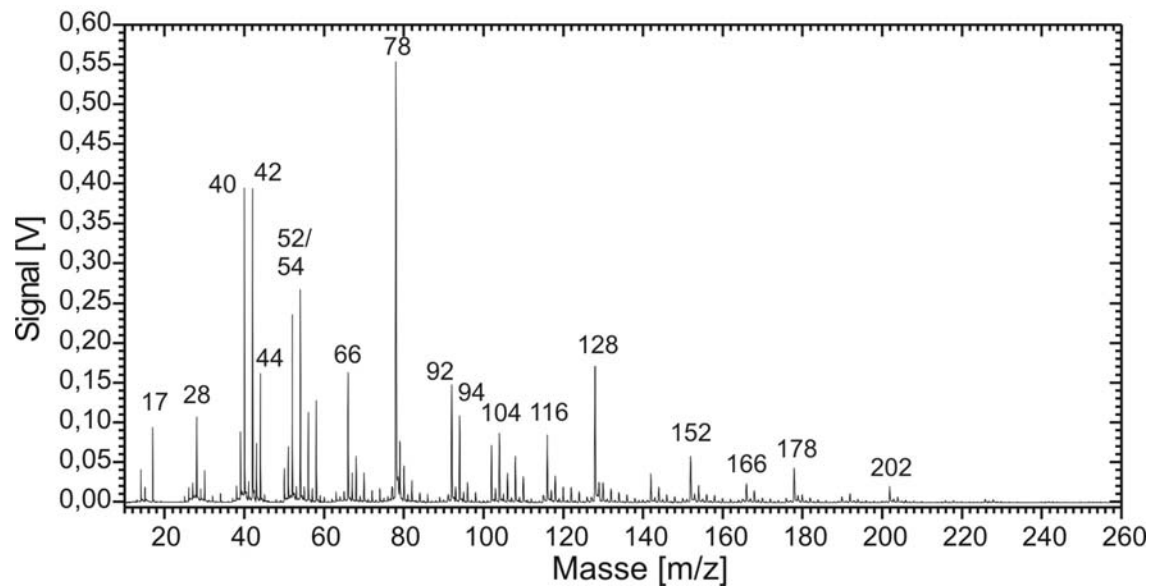
**Abbildung 45:** Zweidimensionale Darstellung der Messung einer Verbrennung von Bahnschwellen, SPI 118 nm (Zeitraum 150 s bis 350 s). Die Abszisse repräsentiert die Zeit in Sekunden, die Ordinate gibt die Massenskala wider.



**Abbildung 46:** Dreidimensionale Darstellung der Messung einer Verbrennung von Bahnschwellen, SPI 118 nm (Zeitraum 150 s bis 350 s). Zu beachten sind die aus Gründen der Übersichtlichkeit umgekehrten Orientierungen der Zeit- und Massenachsen; einige Verbindungen sind exemplarisch dargestellt. Erläuterungen siehe Text

### 5.3.5 Verbrennung von afrikanischen Harthölzern

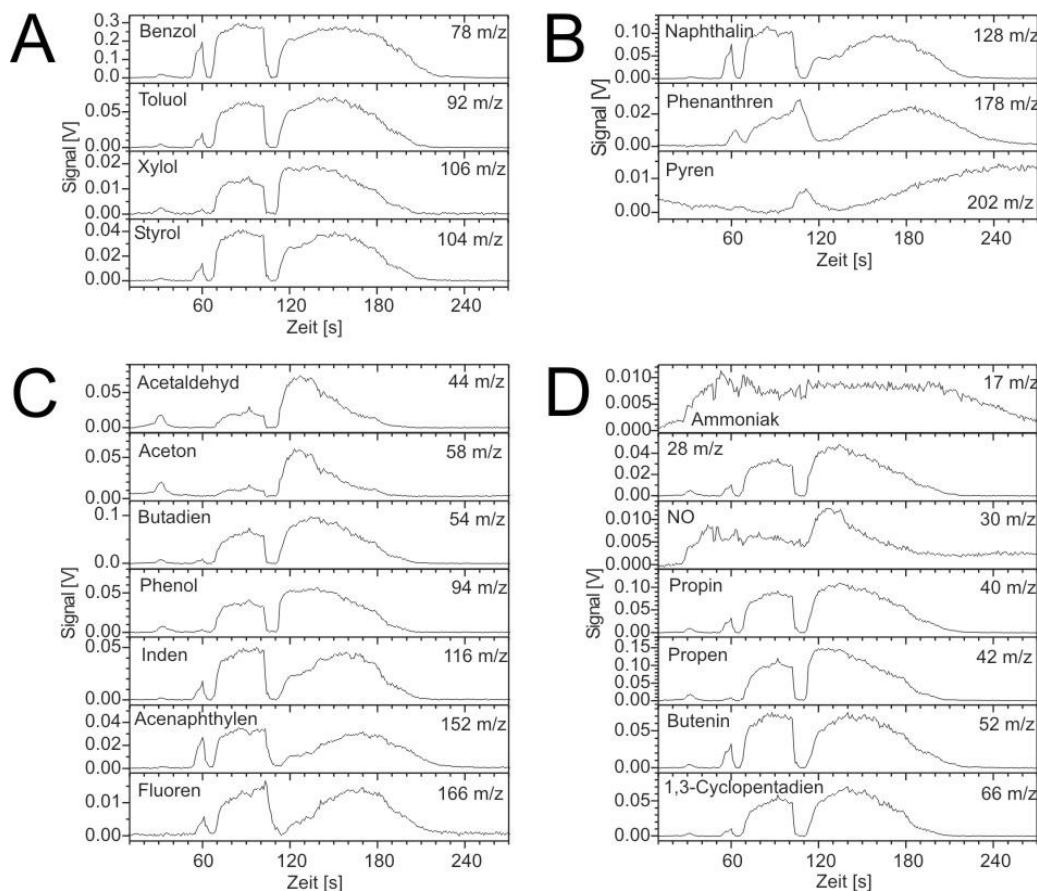
Aufgrund einer Kooperation mit Herrn E. Kasende Okuma (VR Congo) konnten auch Proben zweier afrikanischer Harthölzer vermessen werden. Das Summenspektrum einer Verbrennung von *Persea Americana* Mill. in Abbildung 47 zeigt ein dem von Bahnschwellen vergleichbares Muster. Hauptunterschiede sind das geringere Gesamtsignal sowie die kleineren Anteile schwerer PAK und der Massen 40 und 42 m/z.



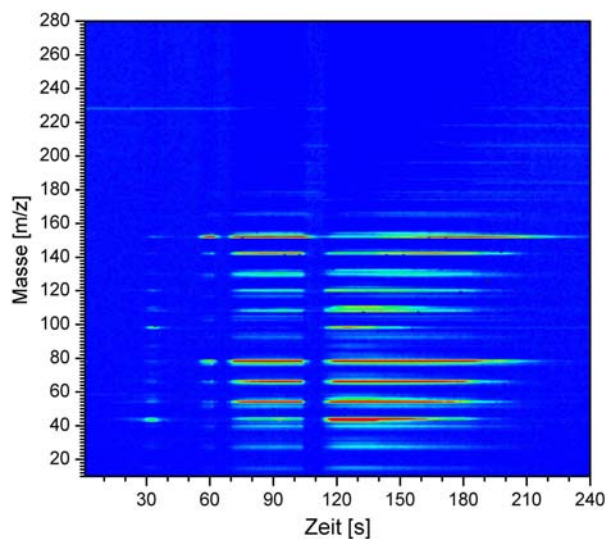
**Abbildung 47:** Summenspektrum über zwei Verbrennungseignisse von afrikanischem Hartholz (*Persea Americana* Mill.) im Kleinofen, SPI 118 nm; Erläuterungen siehe Text

Die Massenprofile in Abb. 49 zeigen ein Pyrolyseereignis bei 30 s und zwei Verbrennungseignisse, wobei das erste vergleichsweise stationär verläuft und das zweite deutlich instationär ist. Beide Ereignisse sind deutlich abgegrenzt durch eine knapp 10 s andauernde Phase des manuellen Brennstoffnachschiebs. Lediglich Ammoniak und NO sowie die schweren PAK Phenanthren und Pyren reagieren kaum oder gar nicht: letztere entstehen vermutlich aus noch im Abgas vorhandenen Vorläufern, erstere werden unbeeinflusst weiterhin im Brennbett gebildet.

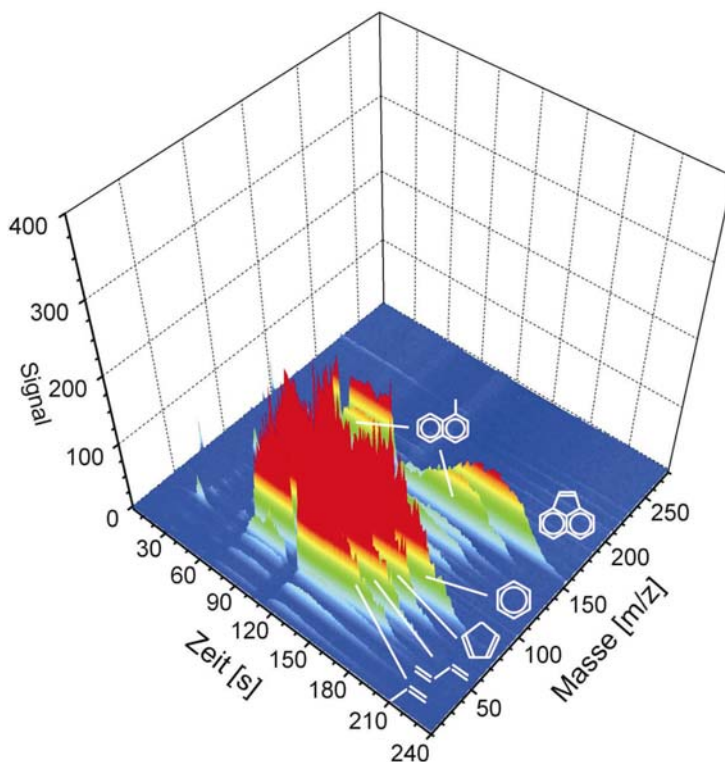
Auch in den zwei- und dreidimensionalen Darstellungen (Abb. 50 und 51) spiegeln sich beide Ereignisse deutlich wider, auch die verzögerte Bildung der schweren PAK ist gut zu sehen.



**Abbildung 48:** Profile ausgewählter Massen bei einer Verbrennung von afrikanischem Hartholz (*Persea Americana* Mill.), SPI 118 nm; A: BTX und Styrol, B: PAK, C: sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe und andere, D: „kleine“ Moleküle und Aliphaten; Erläuterungen siehe Text



**Abbildung 49:** Zweidimensionale Darstellung der Messung einer Verbrennung von afrikanischem Hartholz (*Persea Americana* Mill.), SPI 118 nm, Zeitraum 10 s bis 240 s. Die Abszisse repräsentiert die Zeit in Sekunden, die Ordinate gibt die Massenskala wider.



**Abbildung 50:** Dreidimensionale Darstellung der Messung einer Verbrennung von afrikanischem Hartholz (*Persea Americana* Mill.), SPI 118 nm, Zeitraum 10 s bis 240 s. Zeit- und Massenachsen sind von links nach rechts bzw. von vorne nach hinten orientiert; einige Verbindungen sind exemplarisch dargestellt. Erläuterungen siehe Text

#### 5.4 Messungen an einem kleinskaligen Verbrennungsreaktor (50-150 kW<sub>th</sub>)

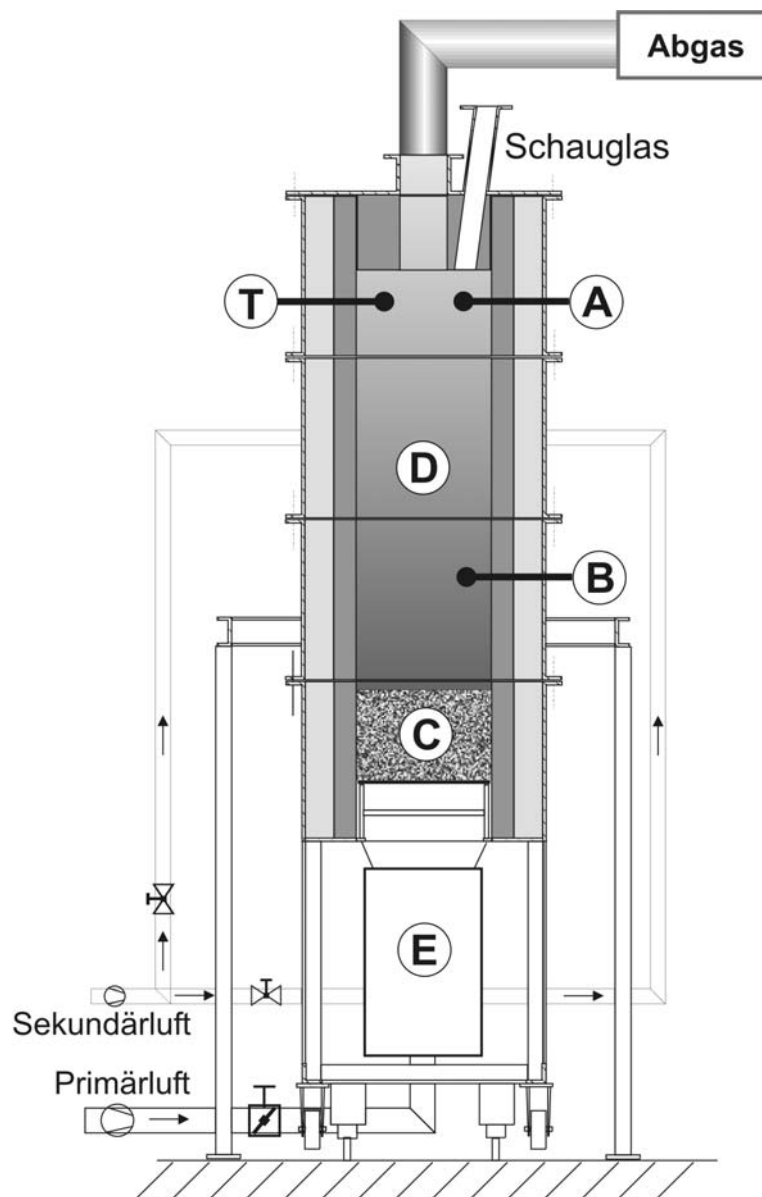
##### 5.4.1 Verwendete Meßinstrumente und Anlagendaten

Die Messungen wurden durchgeführt mit dem in Kapitel 4 beschriebenen Instrument, einem kompakten REMPI-TOFMS mit SPI-Ionisation, welches Mühlberger beschreibt [Mühl 2000], sowie mit dem in Kapitel 3.1.3 behandelten Protonentransfer-Massenspektrometer (PTR-MS) mit Hochtemperatureinlaß. Zum Vergleich werden darüber hinaus Daten von Standard-Gassensoren der Anlage verwendet.

Die REMPI- und SPI-Messungen haben eine zeitliche Auflösung von etwa 2,3 Sekunden, da sie bei einer Aufnahmezeit von 1 Hertz jeweils im Wechsel durchgeführt wurden. Das PTR-MS nimmt ein Spektrum in ca. 12 Sekunden auf, von den Gassensoren existieren i.d.R. ein Meßpunkt alle 15 Sekunden.



Die hier vorgestellten Daten wurden an einem Chargenrost des Instituts für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik (IEVB) in Clausthal-Zellerfeld durchgeführt. Eine Darstellung dieses sogenannten *batch reactor* zeigt Abbildung 51. Die inneren Wände des Ofens werden mit einem Methanbrenner auf ca. 1000 °C vorgeheizt. Anschließend wird der Brenner entfernt und das Brennbett unter den Feuerraum gefahren. Unter der thermischen Strahlung der Feuerraumwände wird der Brennstoff nahezu instantan getrocknet und die Pyrolyse beginnt. Der Verbrennungsprozeß folgt kurz darauf.

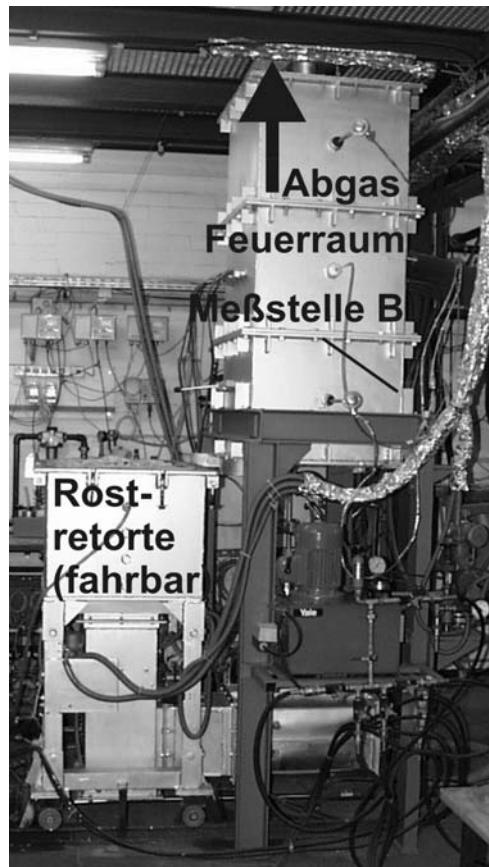


**Abbildung 51:** Schemazeichnung des Chargenrosts am Institut für Energie-verfahrenstechnik und Brennstofftechnik (IEVB) in Clausthal-Zellerfeld. B: Meßpunkte für die Gasphasenmessungen, C: Brennbett, D: Feuerraum, E: Methangasbrenner, T: Temperaturmeßpunkt

Die Vorteile der Chargenrostanlage sind neben der zeitlichen Trennung der einzelnen Verbrennungsschritte (s. u.) das hohe Maß an Flexibilität sowohl bezüglich der eingesetzten Brennstoffe als auch hinsichtlich der Einstellbarkeit der Verbrennungsbedingungen wie Sauerstoffgehalt oder Sekundärluftzufuhr. Aus diesen Gründen dient es als einfaches Modellsystem für industrielle Rostfeuerungsanlagen.

In Abbildung 51 sind die Probenahmepunkte der von uns eingesetzten Meßinstrumente markiert. Abbildung 52 gibt ein Foto des Reaktors mit Brennbettbehälter und Feuerraum wider. Ein Foto des Meßaufbaus zeigt Abbildung 53. Zu sehen ist die in Kapitel 4.5 beschriebene beheizte Probenahme der drei Meßgeräte sowie der Meßpunkt am Chargenrost.

Im folgenden werden verschiedene Brennstoffe hinsichtlich ihres Verbrennungsverhaltens untersucht. Die drei unterschiedlich selektiven Meßmethoden ermöglichen eine umfassende Analyse des Geschehens. Die Analysedaten der unterschiedlichen Brennstoffe sind in Tabelle 8 zusammengefasst.



**Abbildung 52:** Photographie des Chargenrosts des IEVB



**Abbildung 53:** Probenahmeaufbau für das REMPI-TOFMS-Spektrometer am Chargenrost des IEVB

**Tabelle 8:** Analyse der verwendeten Brennstoffe, bezogen auf den Rohzustand (feucht). <sup>1</sup>Analyse CUTEC, <sup>2</sup>Literaturdaten

(Angaben in Massen- Prozent)	Altholz Klasse I (Weichholz) <sup>1</sup>	Bahnschwelle <sup>2</sup>	Spanplatte <sup>2</sup>
Wassergehalt	15,7	31,7	8,2
Asche	1,0	2,1	1,2
flüchtige Bestandteile	79,0	62,8	74,1
Tiegelkoks (C+Asche)	5,3	5,5	17,7
fixer Kohlenstoff	4,3	3,4	16,6
<b>Elemente</b>			
Kohlenstoff	42,36	33,30	44,38
Wasserstoff	5,69	3,78	5,39
Sauerstoff	34,98	28,14	37,33
Stickstoff	0,26	0,46	3,43
Schwefel	0,00	0,45	0,06
Chlor	0,02	0,08	0,09
<b>Sonstiges</b>			
Heizwert [MJ/kg]	15,937	12,546	16,410

Die jeweilige Leistung der Anlage kann für jeden Versuch gesondert aus der Masse des eingesetzten Brennstoffs  $m$ , dem Heizwert  $H_u$  sowie der Versuchsdauer  $t$  berechnet werden nach

$$P_{th} = \frac{m \cdot H_u}{t} \quad (11)$$

In der folgenden Tabelle 9 sind diese Daten für die in dieser Arbeit besprochenen Versuche aufgeführt. Alle Messungen wurden bei einer Ionisationswellenlänge von 266 nm aufgenommen. Start der Messung ist jeweils das „Andocken“ der Rostretorte an den Feuerraum, der Zeitpunkt, ab dem eine Zündung des Brennbettes durch die thermische Abstrahlung der durch einen Methangas-Brenner vorgeheizten Feuerraumwände erfolgen kann.

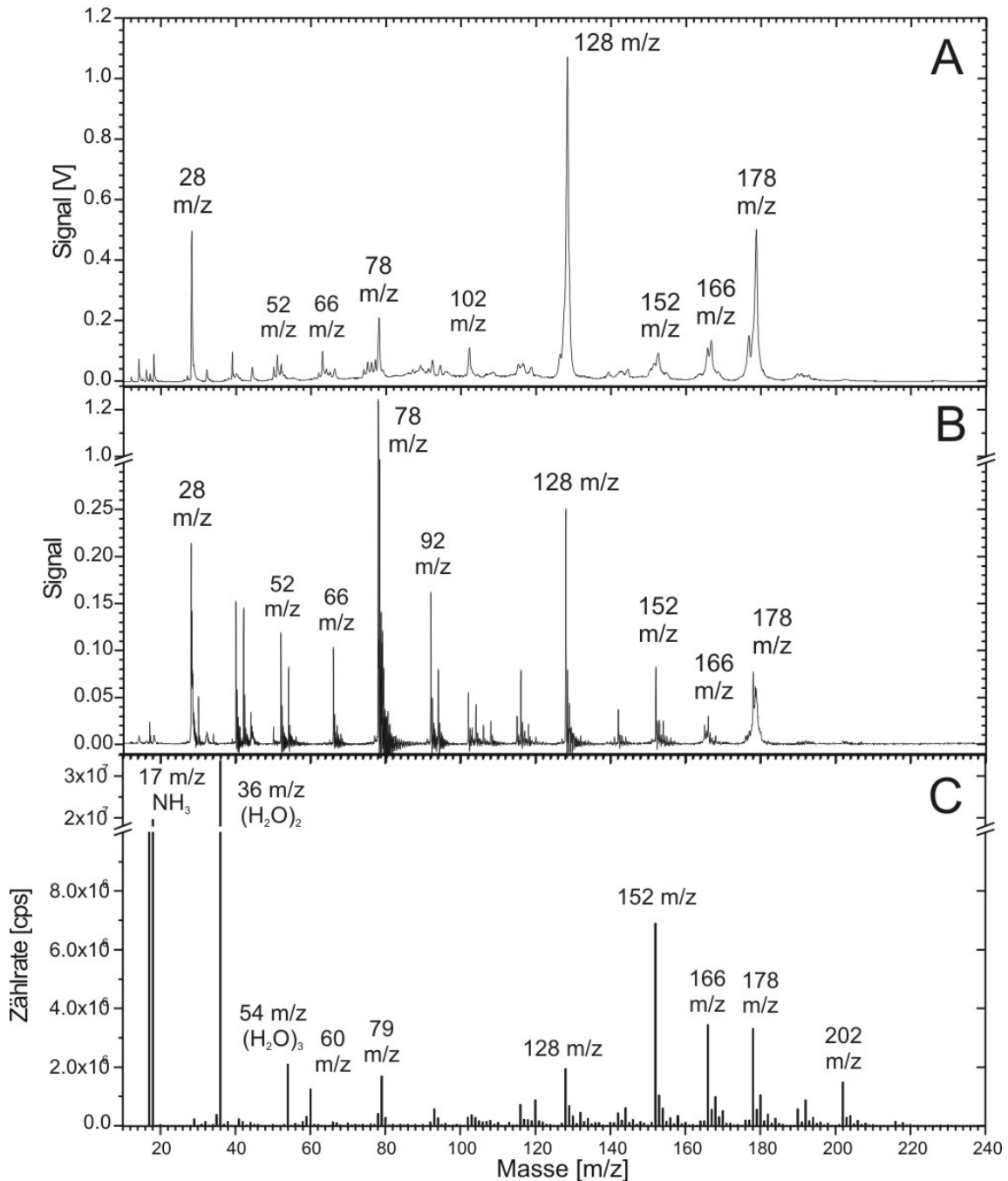
**Tabelle 9:** Daten zu den in dieser Arbeit präsentierten Versuchen am Chargenrost des IEVB

Versuch	Brennstoff	$m$ [kg]	$t$ [s]	$P_{th}$ [kW]	Bemerkungen
#1	Weichholz	5,85	1144	81,5	CI/REMPI (266 nm)/SPI
#2	Bahnschwellen	6	1383	54,4	CI/REMPI (266 nm)/SPI
#3	Spanplatten	7	1600	71,8	CI/REMPI (266 nm)

#### 5.4.2 Verbrennung von Weichholz

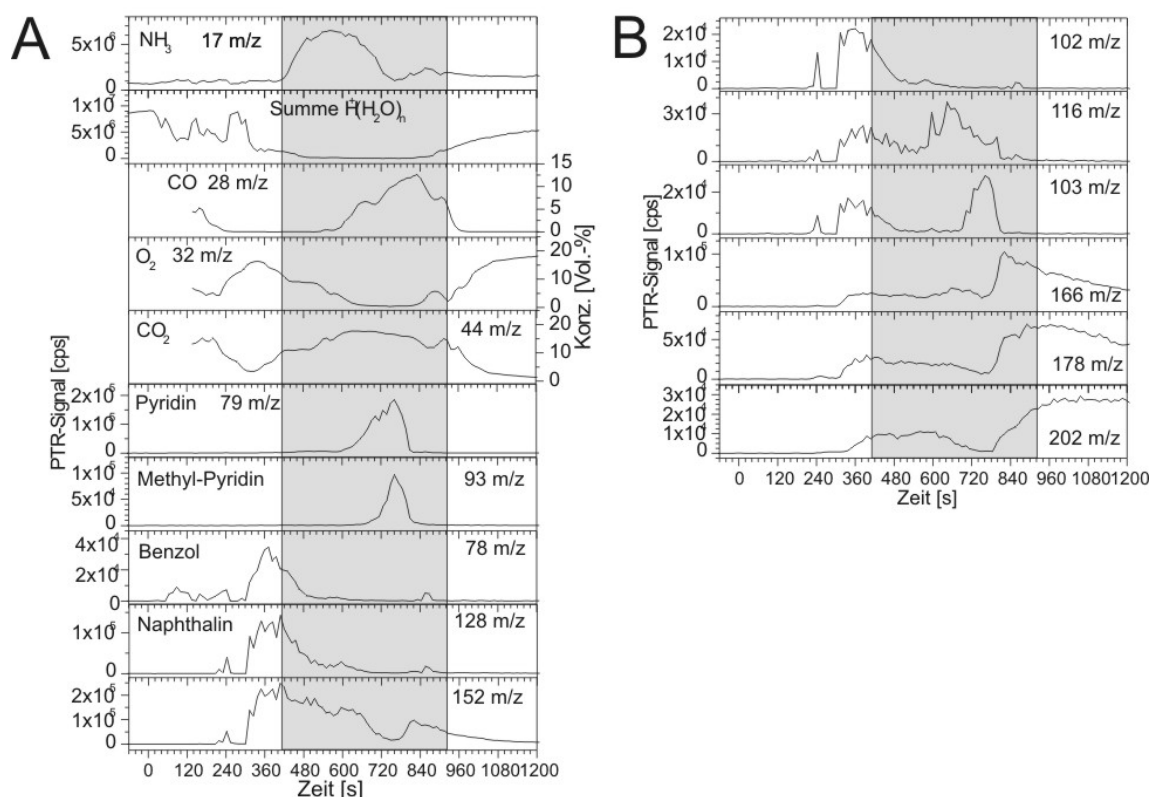
Zunächst sei eine Verbrennung von Weichholz betrachtet. Hierbei ist, wie auch bei den weiter unten beschriebenen Experimenten, eine Änderung der Speziesselektivität beim PTR-MS zu beobachten (vgl. Kapitel 3.1.3). Die Emission von Ammoniak erreicht während der Verbrennung dieselben Moleküldichten wie die der  $H_3O^+$ -Cluster zuvor (siehe Abbildung 55), was bei geringer Feuchte im Probegas zu einem Eduktionenwechsel just in dieser Phase zwischen 420 s und 900 s führt: Die verbliebenen Hydrat-Ionen protonieren instantan das in großer Dichte vorhandene Ammoniak, welches dann diese Protonen den Spurenverbindungen zur Verfügung stellt. Somit kann bei vielen detektierten Massen die Zuordnung über die Protonenaffinität erfolgen.

Zunächst werden die Verbindungen identifiziert, da diese zur weiteren Charakterisierung des Verbrennungsvorganges notwendig sind. Das im PTR-MS analysierte Rauchgas wurde um den Faktor 5 verdünnt, um eine Sättigung des Ionendetektors zu vermeiden.



**Abbildung 54:** Summenspektren einer Verbrennung von Weichholz am Chargenrost, Versuch 23.03.2001 #1; A: REMPI, B: SPI, C:CI

Die Summenspektren in Abbildung 54 verdeutlichen die Komplementarität der eingesetzten Methoden: Während das REMPI-Spektrum von Naphthalin und Phenanthren/Anthracen beherrscht wird, dominiert Pyridin (79 m/z) das SPI-Spektrum, Phenanthren/Anthracen (178 m/z) ist das schwerste Molekül. Ammoniak (17 m/z) und Masse 152 m/z sind die häufigsten mit CI nachgewiesenen Verbindungen, das schwerste Molekül ist Pyren (202 m/z).



**Abbildung 55:** PTR-Messung während einer Verbrennung von Weichholz, Versuch 23.03.2001, #1. Aufgetragen sind die Zählraten gegen die auf die REMPI-Messung bezogene Zeit. Die Phase der  $\text{NH}_4^+$ -Primärionendominanz ist grau hinterlegt. Die Messdaten für CO, O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> stammen von Sensoren der Anlage.

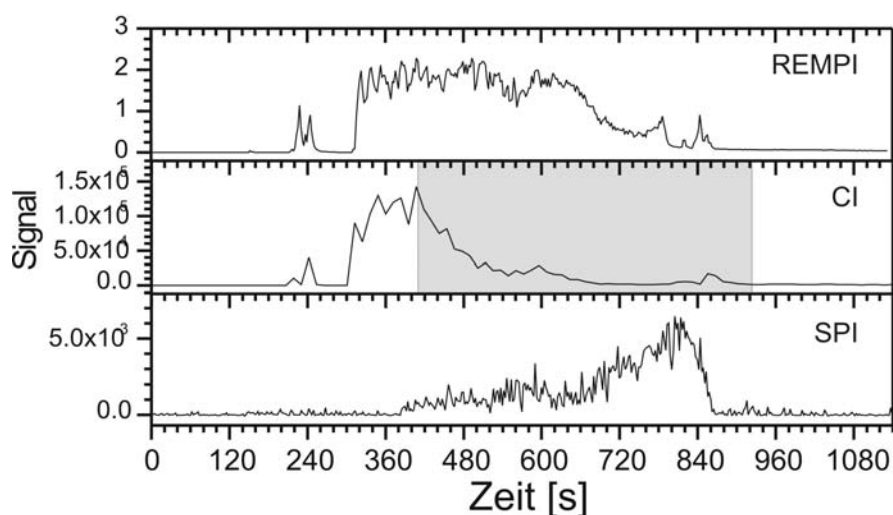
Wie Abbildung 55 zu entnehmen ist, erreichen die Aromaten Benzol und Naphthalin – neben der Masse 152 m/z – bei beginnender Umstellungsphase zwischen 300 s und 440 s ihre maximalen Konzentrationen. In dieser Phase ist die Zahl der Hydratation-Cluster bereits zurückgegangen, während die Ammoniak-Zählraten noch nicht angestiegen sind. Es muß daher aufgrund eines Eduktionen-Mangels in dieser Zeit eine Unterschätzung der wahren Konzentrationen angenommen werden. Offensichtlich führt bereits der zweimalige Rückgang der Hydratation-Zählrate unter  $5 \cdot 10^6$  (Zeitmarken 120 s und 240 s) zur Unterschätzung, da ein Konzentrationsvergleich mit der REMPI-Messung 40-mal weniger Benzol ergibt. Nicht

erklären läßt sich allerdings in diesem Zusammenhang die im Rahmen der Unsicherheiten gleichen Meßwerte für Naphthalin. Dagegen ist der geringere Meßwert bei den in den REMPI-Daten sehr gut aufgelösten Spitzen um Zeitpunkt 240 s eventuell mit der zeitlichen Mittelung in den PTR-Daten zu erklären.

Einen direkten Vergleich der Naphthalin-Daten zeigt Abbildung 47, in der drei Zeitverläufe des Moleküls Naphthalin ( $128 \text{ m/z}$ ) dargestellt sind. Die REMPI- und CI-Daten korrelieren sehr gut, wobei im CI-Verlauf der Primärionenwechsel zu berücksichtigen ist. Nichtsdestoweniger sind hier die beiden Anstiege bei  $t=600\text{s}$  und  $t=840\text{s}$  deutlich zu sehen. Der leichte Zeitversatz von ca. 10 s läßt sich mit den unterschiedlichen Meßpositionen erklären (vgl. Abbildung 54).

Völlig anders sieht hingegen die mit VUV-Ionisation aufgenommene Spur aus. Im Kontrast zu den beiden anderen Spuren ist hier ein spiegelbildlicher Verlauf zu erkennen, welcher auf ein Wandern der Verbrennungszone im Brennbett hindeuten würde. Abbildung 54 ist jedoch zu entnehmen, daß SPI und CI dieselbe Probenahme teilen und somit identisches Rauchgas beproben sollten.

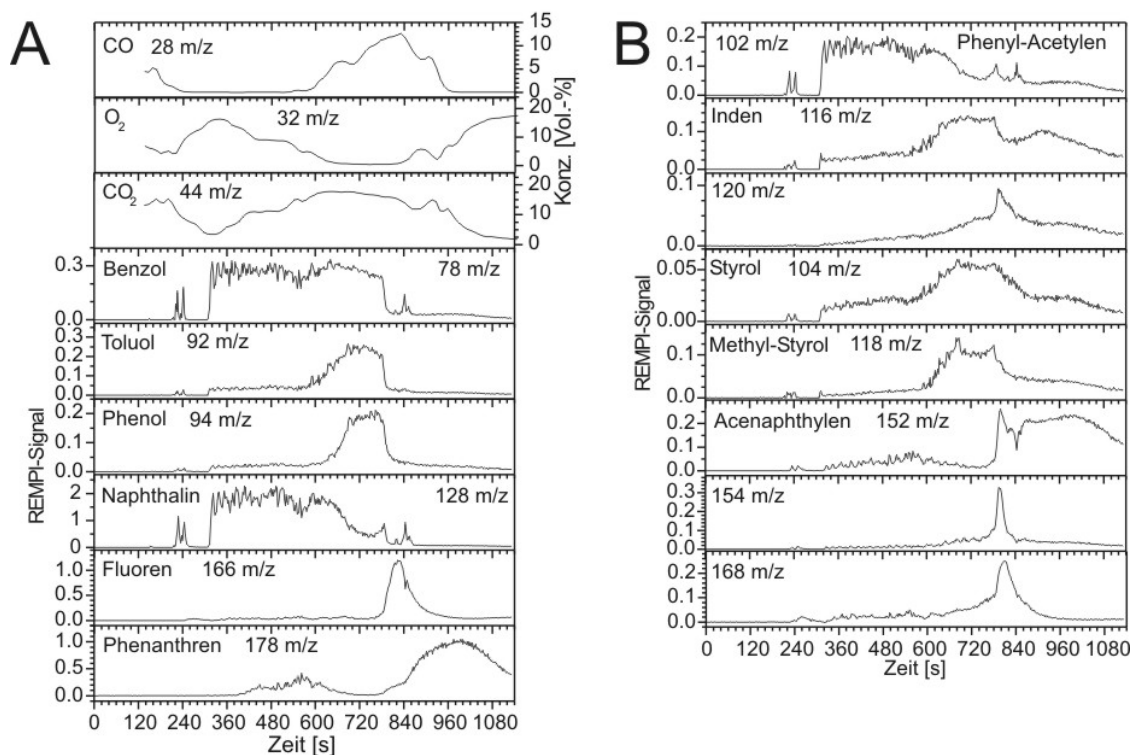
Die Protonenaffinitäten von Benzol und Naphthalin liegen deutlich unter der von Ammoniak ( $853,6 \text{ kJ/mol}$ ). Allerdings verschwindet die Spur bei  $128 \text{ m/z}$  nicht vollständig, was in der Ammoniak-Phase auf den Nachweis von Azulen bei  $128 \text{ m/z}$  hindeuten könnte. Auch Masse  $166 \text{ m/z}$  wird mit  $\text{NH}_4^+$  weiterhin nachgewiesen, was ebenfalls auf eine andere Verbindung als Fluoren hindeutet (s.u.).



**Abbildung 56:** Zeitverläufe für Naphthalin, aufgenommen mit drei unterschiedlichen Ionisationsmethoden. Der Primärionenwechsel bei CI ist grau hinterlegt

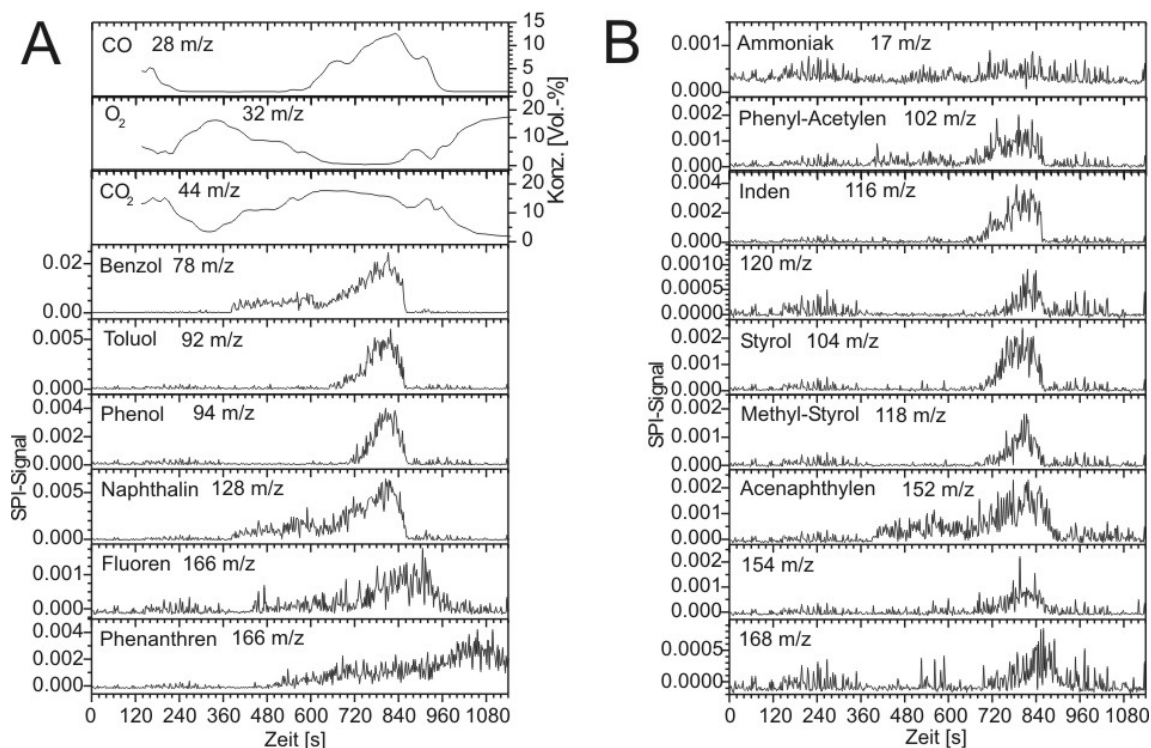
Masse 102 m/z verschwindet abrupt beim Eduktionenwechsel und wird als Phenylacetylen identifiziert, das auch mit REMPI detektiert wurde. Demgegenüber zeigt Masse 116 m/z in den PTR-Daten zwei deutliche Maxima, in den REMPI-Daten (nicht gezeigt) allerdings nur eine breite Erhöhung zwischen 600 s und 780 s. Daher ist anzunehmen, daß sich hinter dem PTR-Signal sowohl das mit REMPI detektierte Inden als auch 4-Methylphenylacetylen verbergen, letzteres vor allem während der Ammoniak-Phase, da es dort gerade noch protoniert werden könnte.

Die schweren PAK tauchen erst gegen Ende auf, so auch die vom REMPI nachgewiesene Masse 178 m/z, deren Entstehung deutlich nach Einsetzen der Verbrennung beginnt, dann wieder zurückgeht und nach Ende der Verbrennung ein absolutes Maximum erreicht. Pheanthren hat gegenüber Anthracen den größeren Beitrag (> 96,97%) zum REMPI-Signal (266 nm, nach [Heger 1999a]), doch das zeitliche Muster und der Verlauf des CI-Signals sprechen dafür, daß sich zunächst Anthracen aus Naphthalin bildet. CI über NH<sub>3</sub> ist selektiv für Anthracen. Nach Ende der Verbrennung weisen beide Methoden das dann in großen Mengen entstehende Phenanthren nach.



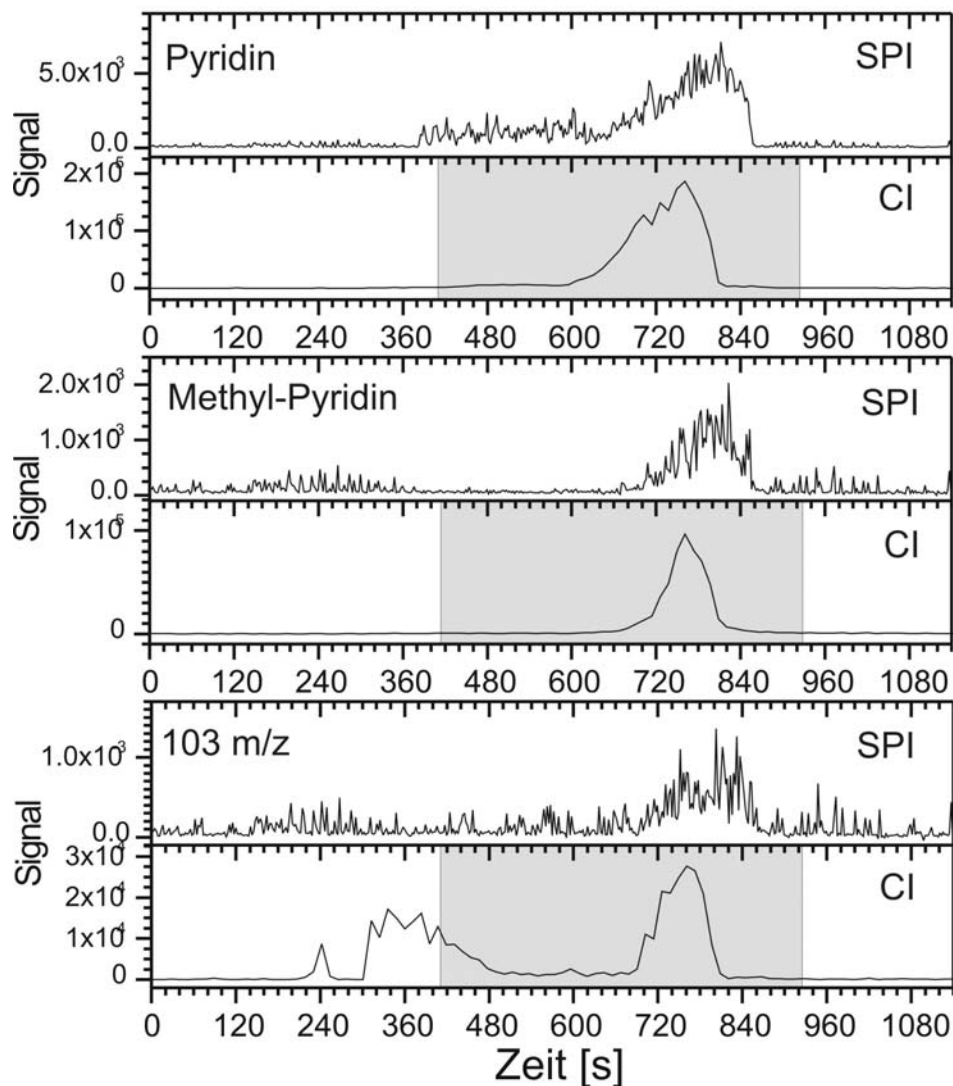
**Abbildung 57:** REMPI-Messung einer Verbrennung von Weichholz am Chargenrost, Versuch 23.03.2001 #1. Die Messdaten für CO, O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> stammen von Sensoren der Anlage.





**Abbildung 58:** SPI-Messung einer Verbrennung von Weichholz am Chargenrost, Versuch 23.03.2001 #1. Die Messdaten für CO, O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> stammen von Sensoren der Anlage.

Auch das PTR-Signal der Masse 103 m/z kann nur durch die Annahme des Nachweises zweier verschiedener Verbindungen erklärt werden, unter der Annahme einer Stickstoffverbindung aufgrund der ungeraden Masse ist der REMPI-Nachweis ausgeschlossen. Die SPI-Spur (siehe Abbildung 59) zeigt den Peak ab etwa 690 s bis 800 s, der auch in den PTR-Daten enthalten ist. Dort fällt er mit einem Minimum der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen zusammen, was weiterhin die These für eine Stickstoffverbindung auf dieser Masse stützt, jedoch auch eine große Protonenaffinität voraussetzt. Die einzige in Frage kommende Spezies scheint daher 4-Ethynyl-Pyridin zu sein, was von der Tatsache untermauert wird, dass zur selben Zeit zwei weitere Moleküle mit ungerader Masse im PTR protoniert werden. Die Massen 79 m/z und 93 m/z werden als Pyridin und Methylpyridin identifiziert, was auch das um ca. zwei Minuten verzögerte Entstehen erklärt. Das Bildungsfenster von 4-Ethynyl-Pyridin liegt zeitlich dazwischen. Alle drei Aromaten haben Protonenaffinitäten größer oder gleich 930 kJ/mol, der Stickstoffgehalt des Brennstoffes Weichholz ist mit 0,26% allerdings sehr gering.



**Abbildung 59:** Zeitverläufe für diverse Stickstoff-Verbindungen, aufgenommen mit SPI und CI, Versuch 23.03.2001 #1. Der Primärionenwechsel bei CI ist grau hinterlegt

Die ersten beiden Zeitpeaks hingegen, bei 240 s und zwischen 310 s und 500 s, sind der einfacher aufgebauten Komponente Benzonnitril zuzuordnen. Dafür spricht, daß das Molekül hier nicht mit SPI nachgewiesen wurde und der Abfall des zweiten Maximums mit der Zunahme der Ammoniak-Konzentration zusammenfällt, was auf eine geringere Protonenaffinität hindeutet.

Masse 120 m/z hat einen ähnlichen Verlauf, ist also im SPI-Profil lediglich zwischen 660 s und 790 s zu sehen. Dieser Peak ist jedoch anders strukturiert als der im PTR-Profil, weshalb im Vergleich der Instrumente von zwei verschiedenen Substanzen ausgegangen werden kann. Im PTR-Verlauf wird das Molekül von  $\text{NH}_4^+$  protoniert. Aus diesem Grunde und aufgrund eines Nachweises im Rauchgas aus Weichholzverbrennung mittels GC-MS [McDo 2000]

erfolgt eine Zuordnung zu Acetophenon. Die SPI-Daten dürften hier eher eine Verbindung der Alkylbenzole zeigen, stellvertretend ist 1-Methylethylbenzol in Tabelle 10 aufgeführt.

Der Verlauf der Masse 152 m/z ist nicht sehr beeinflusst vom Eduktionenwechsel in der Driftröhre des PTR und deutet im Vergleich mit REMPI auf den Nachweis zweier unterschiedlicher Verbindungen hin. Bis zum Auftreten des CO-Peaks ist die Ionenzählrate der Substanz die höchste aller Produktionen, außerdem treten die beiden Peaks um 240 s in den REMPI-Verläufen ca. neun Sekunden nach dem größten Benzolmaximum auf und steigen nach 310 s nur langsam an, leicht korreliert mit Phenanthren. Aufgrund dieser mangelnden Korrelation mit der PTR-Spur ist davon auszugehen, dass bis ca. 790 s mit dem PTR-MS eine REMPI schwer zugängliche Substanz gesehen wird. Diese reagiert zwar auf die Protonierung durch  $\text{NH}_4^+$ -Ionen, zeigt aber lediglich im  $\text{NH}_4^+$ -Maximum eine Antikorrelation. Im Hinblick auf die hohe erforderliche Protonenaffinität kommt nur Biphenylen in Frage, auch als Vorläufersubstanz der korrelierten Masse 166 m/z, die dann Methyl-Biphenylen zugeordnet werden kann.

Die REMPI-Masse 152 m/z zeigt ebenso das Maximum bei 790 s, hat jedoch danach eine andere Struktur. Daher und aufgrund des vermehrten Auftretens der Massen 152 m/z und 154 m/z werden diese als Acenaphylen und Biphenyl identifiziert. Somit dürfte 168 m/z die methylierten Biphenyl- (REMPI) bzw. Acenaphthin-Spezies (PTR) repräsentieren.

Weitere mit PTR-MS detektierte Substanzen sind Methyl-Naphthalin/Methyl-Azulen (142 m/z), Methyl-Biphenyl (168 m/z), Methyl-Fluoren (180 m/z) und Methylantracen (192 m/z).

Einen Überblick über die wichtigsten Phasen der Verbrennung gibt Abbildung 57A. Der Startzeitpunkt entspricht der Positionierung des Brennbetts unter dem Feuerraum. Fünf Phasen können unterschieden werden, die teilweise überlappen:

1. vor Zeitpunkt 310 s (kurzes Aufflackern)
2. 310 s – ca. 660 s (maximale Emission an Benzol und Naphthalin, Verbrennung)
3. 600 s – 780 s (CO-Peak, sauerstoffarme Verbrennung)
4. 780 s – 900 s (Fluoren-Peak, 166 m/z)
5. 900 s – Ende (maximale Emission an Phenanthren (178 m/z), Verkoksung, Pyren (202 m/z) und Methyl-Phenanthren (192 m/z) entstehen)

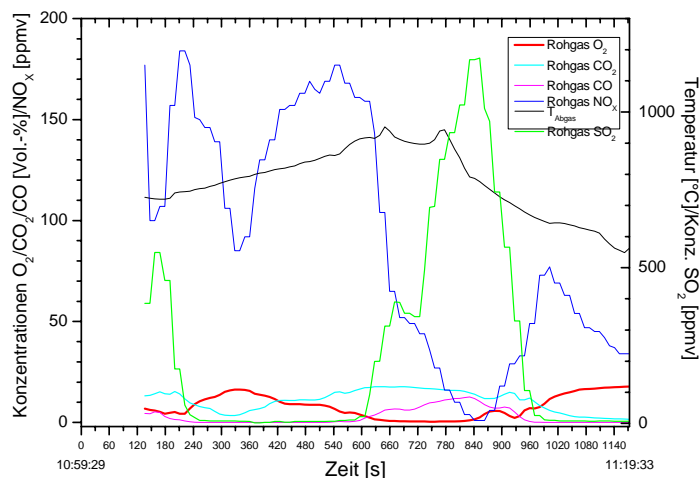
Im folgenden soll versucht werden, die Phasen im Einzelnen anhand der spezifischen Emissionen zu charakterisieren

Die Messungen haben eine zeitliche Auflösung von etwa 2,3 Sekunden, da bei einer Aufnahmezeit von 1 Hertz jeweils im Wechsel REMPI- und SPI-Messungen durchgeführt wurden.

Das erste Ereignis besteht aus drei zeitlichen Peaks, die in den unterschiedlichen Verbindungen zeitlich verschoben auftauchen. Zunächst steigen die Konzentrationen von Benzol (78 m/z) und Inden (Masse 116 m/z) an, worauf mit etwas über zwei Sekunden Verzögerung CO (28 m/z), Phenylacetylen (102 m/z) und Naphthalin (128 m/z) erscheinen. Diese Zeitspanne wird primär bestimmt durch die Zeitauflösung der Messung, dürfte aber im Bereich zwischen einer und drei Sekunden liegen. Acenaphtylen (152 m/z) taucht mit einer Verzögerung von etwa neun Sekunden nach Benzol auf. 4-Methylphenylacetylen entsteht gleichzeitig mit Benzol. Phenylacetylen (102 m/z) korreliert im weiteren Verlauf recht gut mit Naphthalin, die Konzentration fällt jedoch während des CO-Peaks (Phase 3) ab.

Phase 2 ist die eigentliche Verbrennung, die durch erhöhte Emissionen der PAK Naphthalin, Benzol sowie Phenylacetylen. Das im Holz verbliebene Wasser wird ausgetrieben, was durch einen abermaligen Anstieg der Ionendichte der schweren  $H^+(H_2O)_3$ -Cluster angezeigt wird, zu dem sich der Schwerpunkt der Hydratverteilung hinverschoben hat. Obgleich das Rauchgas im Verhältnis 2/3 verdünnt wurde, nimmt die Feuchte rapide ab. Da zur gleichen Zeit die Ammoniak-Konzentration ansteigt, können über  $NH_3^+$ -Ionen weiterhin Protonentransferreaktionen aufrecht erhalten werden (siehe oben). Zwischenzeitlich entsteht bereits Phenanthren aus Benzol und Naphthalin (zwischen 480 s und 600 s).

Während des CO-Peaks (Phase 3) treten neben den bereits oben diskutierten Stickstoffverbindungen (PTR und SPI) in den REMPI-Profilen vor allem Toluol (92 m/z) und Phenol (94 m/z) sowie Inden und dessen Fragment 1,3-Cyclopentadien (116 m/z und 66 m/z) auf. Es besteht ein Zusammenhang zwischen letzteren beiden Kohlenwasserstoffen sowie eine Korrelation von 1,3-Cyclopentadien und Phenol einerseits und Inden andererseits. Die Rauchgastemperatur erreicht in dieser Phase mit über 900°C ein Maximum, die Emission von  $SO_2$  ein Zwischenmaximum (vgl. Abbildung 60).


**Abbildung 60:** Anlagendaten für Versuch 23.03.2001 #1

Im weiteren Verlauf erreicht  $\text{SO}_2$  mit knapp 1200 ppmv die höchste Konzentration, was zeitlich mit dem Fluoren-Peak zusammenfällt und Phase 4 charakterisiert. Gleichzeitig entstehen Biphenyl/Acenaphthin (154 m/z) und mit einem etwas breiteren Zeitpeak deren Methylierte (168 m/z).

Das Ende der Verbrennung, die fortschreitende Verkoksung, ist gekennzeichnet durch eine vermehrte Bildung von Acenaphthylen, Phenanthren, Methyl-Phenanthren und Pyren. Auch entsteht während dieser Phase 5 weiterhin Fluoren, dessen Konzentration parallel zu der des Pyren gegen Ende der Messung leicht zunimmt.

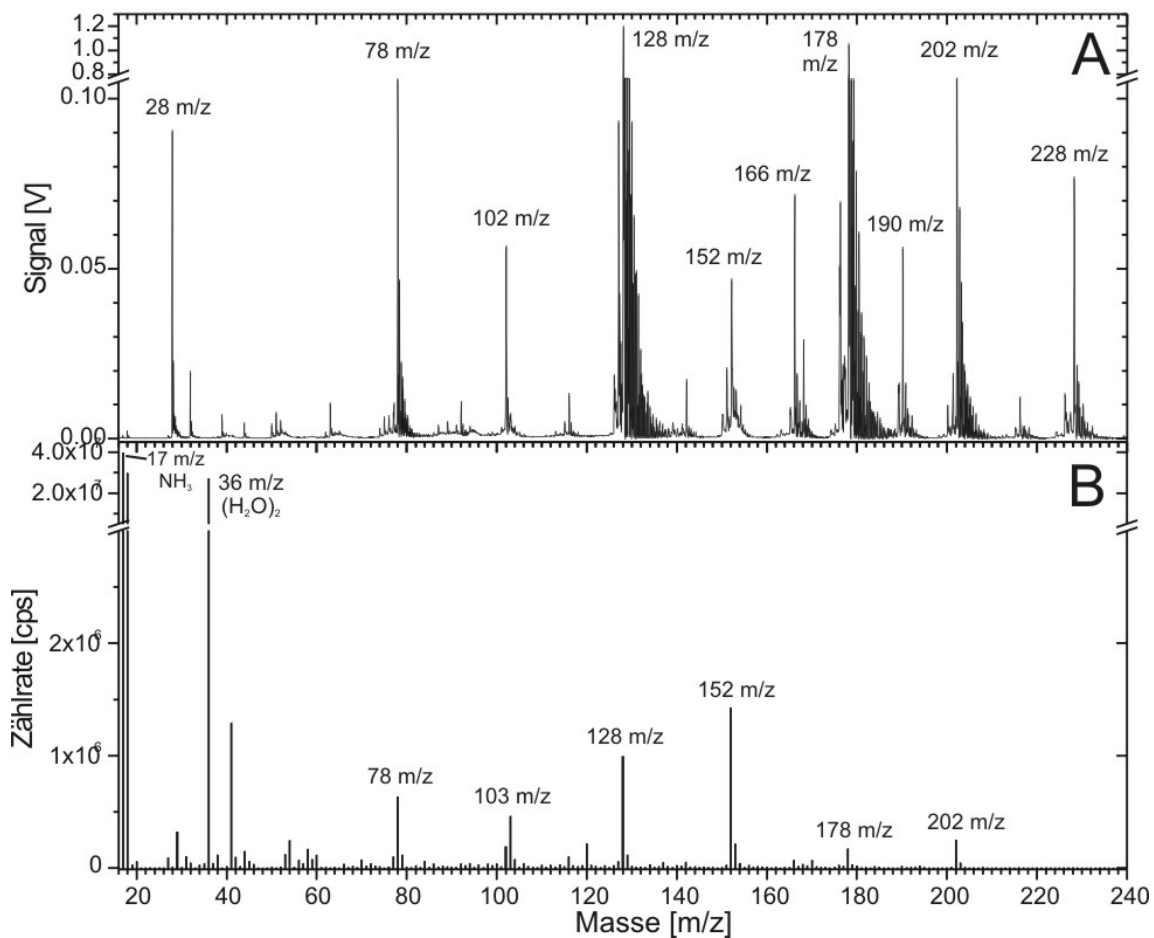
**Tabelle 10:** Massenzuordnungen von Gasphasen-Spezies bei der Holzverbrennung. Werte der Ionisationsenergie und Protonenaffinität stammen aus [Mall 2001], hervorgehobene Werte sind größer als die von  $\text{NH}_3$ , zugehörige Verbindungen werden selektiv protoniert. \* Abschätzung aus eigenen Daten, siehe Text

Masse [m/z]	zugeordnete Verbindungen	Summenformel	Ionisationsenergie [eV]	Protonenaffinität [kJ/mol]	Methode
17	Ammoniak	$\text{NH}_3$	10,07	<b>853,6</b>	CI
18/36/54	Wasser-Cluster	$\text{H}_2\text{O}$		691,0	CI
28	Kohlenmonoxid	CO			LEI
44	Kohlendioxid	$\text{CO}_2$			LEI
66	1,3-Cyclopentadien	$\text{C}_5\text{H}_6$	8,57	821,6	REMPI/CI
78	Benzol	$\text{C}_6\text{H}_6$	9,24	750,4	REMPI/SPI/CI
79	Pyridin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	9,26	<b>930,0</b>	CI

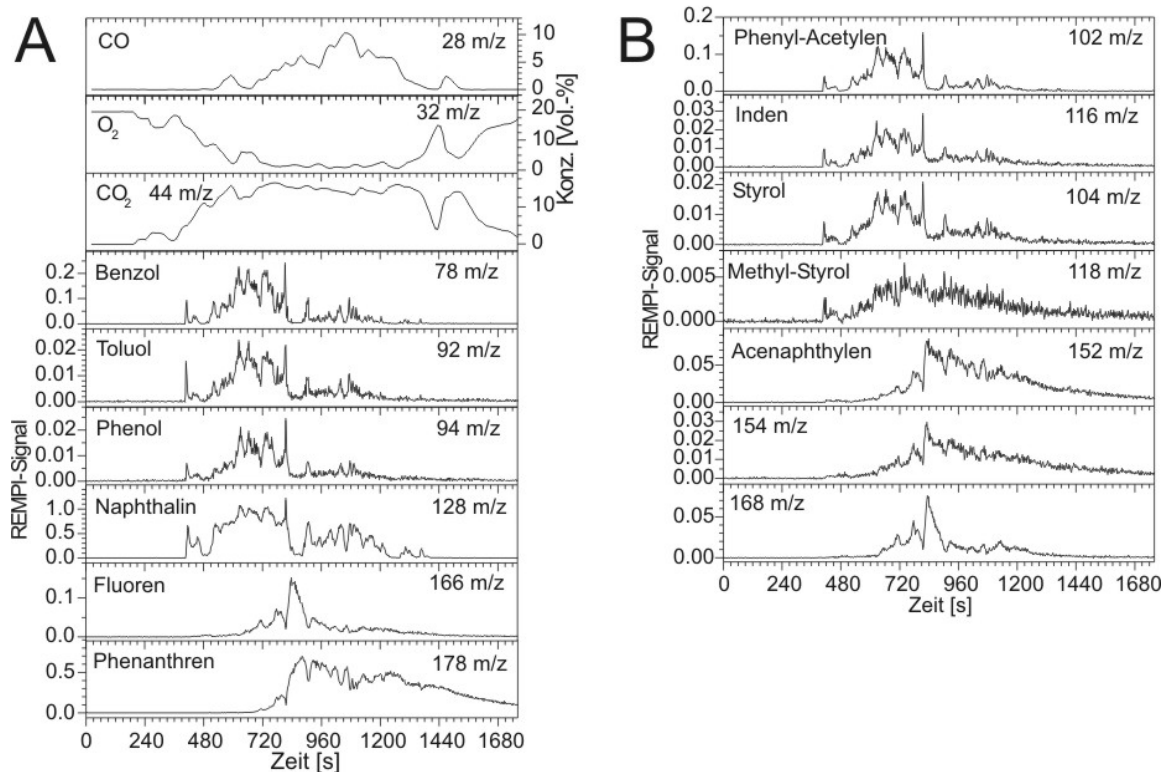
92	Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	8,83	784,0	REMPI/SPI
93	2-/3-/4-Methylpyridin	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	9,4/9,0/9,5	<b>949,1/943,4/947,2</b>	<b>CI</b>
94	Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	8,49	817,3	REMPI/SPI
102	Phenylacetylen	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	8,82	832,0	REMPI, SPI
103	Benzonitril/ 4-Ethynyl-Pyridin	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N	9,73/?	811,5/ <b>930,1</b>	CI/SPI, CI
104	Styrol	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>			REMPI
106	Xylol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>			REMPI
116	Inden/ 4-Methylphenyl- acetylen	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	8,14/8,48	848,8/ <b>853,2</b>	REMPI/SPI/CI
118	Methyl-Styrol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	8,3		REMPI
120	1-Methylethylbenzol/ Acetophenon	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> / C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	8,73/9,28	791,6/ <b>861,1</b>	REMPI , SPI/CI
128	Naphthalin/Azulen	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	8,14/7,42	802,9/ <b>925,2</b>	REMPI, SPI/ <b>CI</b>
130	Methyl-Inden	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>			REMPI
142	1-/2- Methylnaphthalin	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	7,96/7,91	834,8/831,9	REMPI, SPI
152	Acenaphthylen/ Biphenylen	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	8,12/7,58	<848,2*/848,2	REMPI, SPI/ <b>CI</b>
154	Acenaphthin/Bipheny l	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	7,75/8,16	851,7/813,6	CI/REMPI, SPI
166	Fluoren/ Methyl-Biphenylen?	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	7,91/?	831,5/?	REMPI/SPI/ <b>CI</b>
168	Methyl-Acenaphthin/ 2-, 3-, 4-Methyl- Biphenyl	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	?/ 8,10/7,95/8,6	?/ 815,9/828,0/817,9	CI/ REMPI
176	<b>1,5-Diethynyl- Naphthalin ?</b>	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub>	7,91		REMPI
178	Phenanthren/ Anthracen	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	7,89/7,44	825,7/ <b>877,3</b>	REMPI, SPI/ <b>CI</b>
192	Methyl-Phenanthren/ Methyl-Anthracen	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	7,46 - 7,9/ 7,3 - 7,4	?/ <b>887,5 - 896,5</b>	REMPI/ <b>CI</b>
202	Pyren/Fluoranthen	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	7,43/7,9	<b>869,2</b> /828,6	CI, SPI

### 5.4.3 Verbrennung von Spanplatten

Spanplatten sind ein vergleichsweise trockener Brennstoff mit hohem Stickstoffgehalt. Hier zeigt die REMPI-Messung ein anderes Muster, wobei die oben erwähnten Phasen der Verbrennung hier gleichsam ineinandergeschoben zu sein scheinen (vgl. Abbildung 62). Die beiden Peaks von Phase 1 gehen in Phase 2 über, die größtenteils unvollständig verläuft (Phase 3, CO-Maximum zwischen 600 s und 820 s). An deren Ende erscheinen zwei schwächer ausgeprägte Fluoren-Peaks (Phase 4), gleichzeitig entsteht Phenanthren (Phase 5), dessen Zeitverlauf dem von Naphthalin fast exakt gegenläufig ist. Weiterhin kann die Bildung von Naphthalin (128 m/z) aus Benzol (78 m/z) sehr gut verfolgt werden, da bei identischem Muster der Zeitverläufe die Benzol-Spur um 3 bis 5 Sekunden zu früheren Zeiten hin verschoben ist.



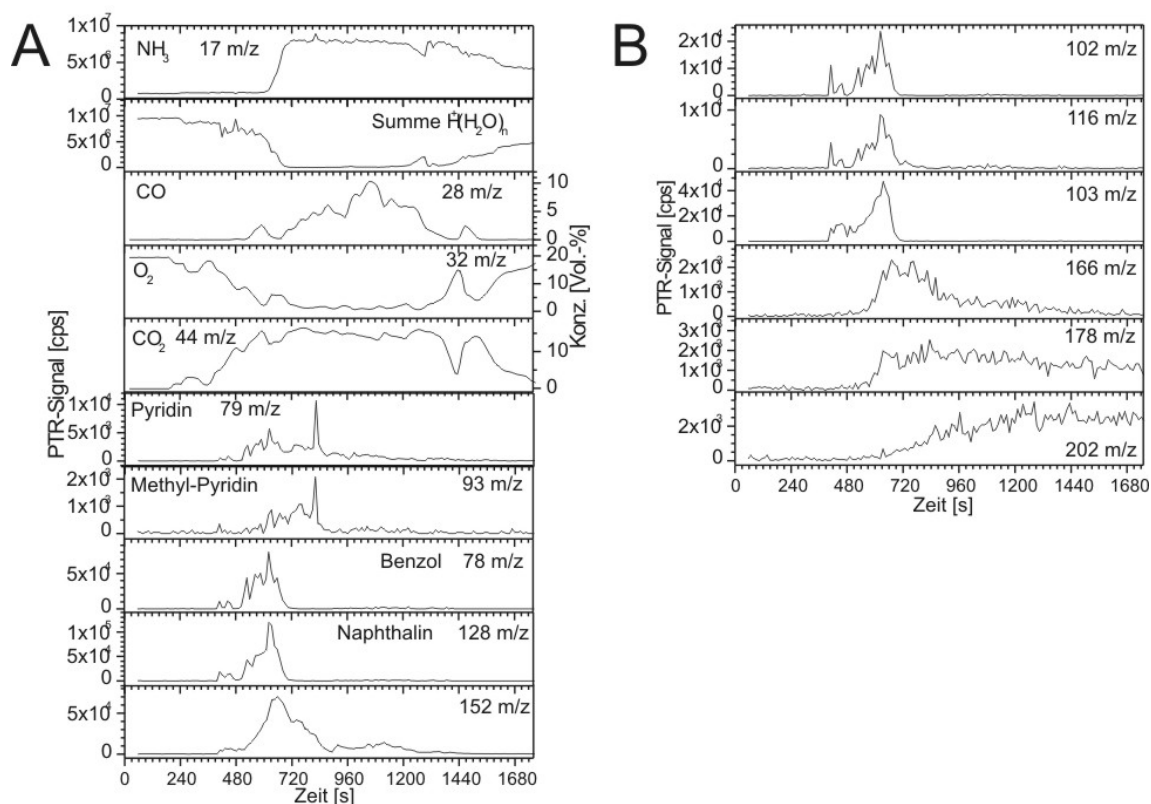
**Abbildung 61:** Summenspektren einer Verbrennung von Spanplatten am Chargenrost, Versuch 22.03.2001 #3; A: REMPI, B: CI



**Abbildung 62:** REMPI-Messung einer Verbrennung von Spanplatten am Chargenrost, Versuch 22.03.2001 #3

Auch die CI-Vergleichsmessung einer Verbrennung von Spanplatten zeigt ein völlig anderes Muster. Der Wassergehalt der Spanplatten ist um die Hälfte kleiner als der von Weichholz (vgl. Tabelle 8), weshalb die Dichte der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionencluster den limitierenden Faktor bei den Ionen-Molekül-Reaktionen darstellt. Dies wird deutlich am antisymmetrischen Verlauf der Zählraten von  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ - und  $\text{NH}_4^+$ -Ionen, die sich gegenseitig protonieren, und an der – verglichen mit der o. g. Weichholz-Verbrennung – geringen Dynamik. Mit Ausnahme der Masse 152 m/z, die parallel zur REMPI-Spur derselben Masse wieder ansteigt, verschwinden alle Verbindungen zum Ende der Verbrennungsphase bei etwa 840 s (vgl. REMPI-Profile, Abbildung 62). Aufgrund des weiteren Verlaufes muß der Nachweis von Biphenylen durch CI angenommen werden, welches mit REMPI bei 266 nm offenbar nicht gut ionisiert wird. Damit kann auch die Protonenaffinität von Acenaphtylen zu  $< 848,2\text{kJ/mol}$  abgeschätzt werden, da dieser Aromat offenbar nicht mittels  $\text{NH}_4^+$  protoniert werden kann.





**Abbildung 63:** CI-Messung einer Verbrennung von Spanplatten am Chargenrost, Versuch 22.03.2001 #3. Aufgetragen sind die Zählraten gegen die auf die REMPI-Messung bezogene Zeit. Die Messdaten für CO, O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> stammen von Sensoren der Anlage.

Bei einem Stickstoffgehalt von 3,43% sind allerdings einige Stickstoffverbindungen zu sehen. Dabei kann sich beispielsweise 2-Propennitril aus Acetonitril bilden, was auch die enge Korrelation der Profile impliziert. In diesem Fall ist Masse 103 m/z korreliert mit Masse 41 m/z (Acetonitril), zudem verschwinden beide beim Eduktionenwechsel. Dies spricht – neben der hohen Ionendichte des protonierten Benzols – für eine Bildung von Benzonitril nach



Auffällig ist, dass NH<sub>3</sub> (Masse 17 m/z), HCN (Masse 29 m/z) und Methylamin (Masse 31 m/z) bereits vor Einsetzen der Verbrennung im Probegas vorhanden sind, während der Verbrennung – mit Ausnahme von Ammoniak – ganz oder teilweise verschwinden und danach wieder auftauchen.

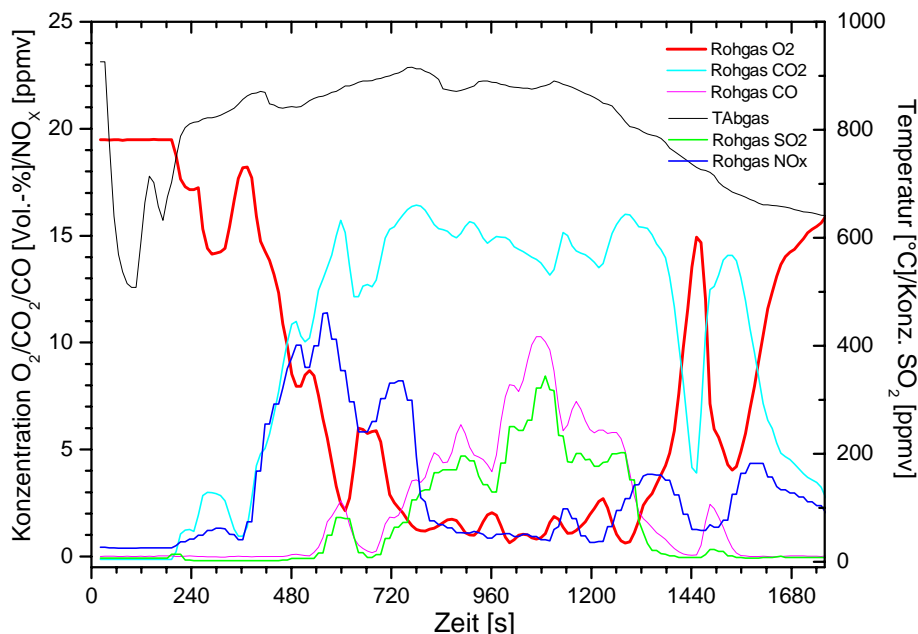


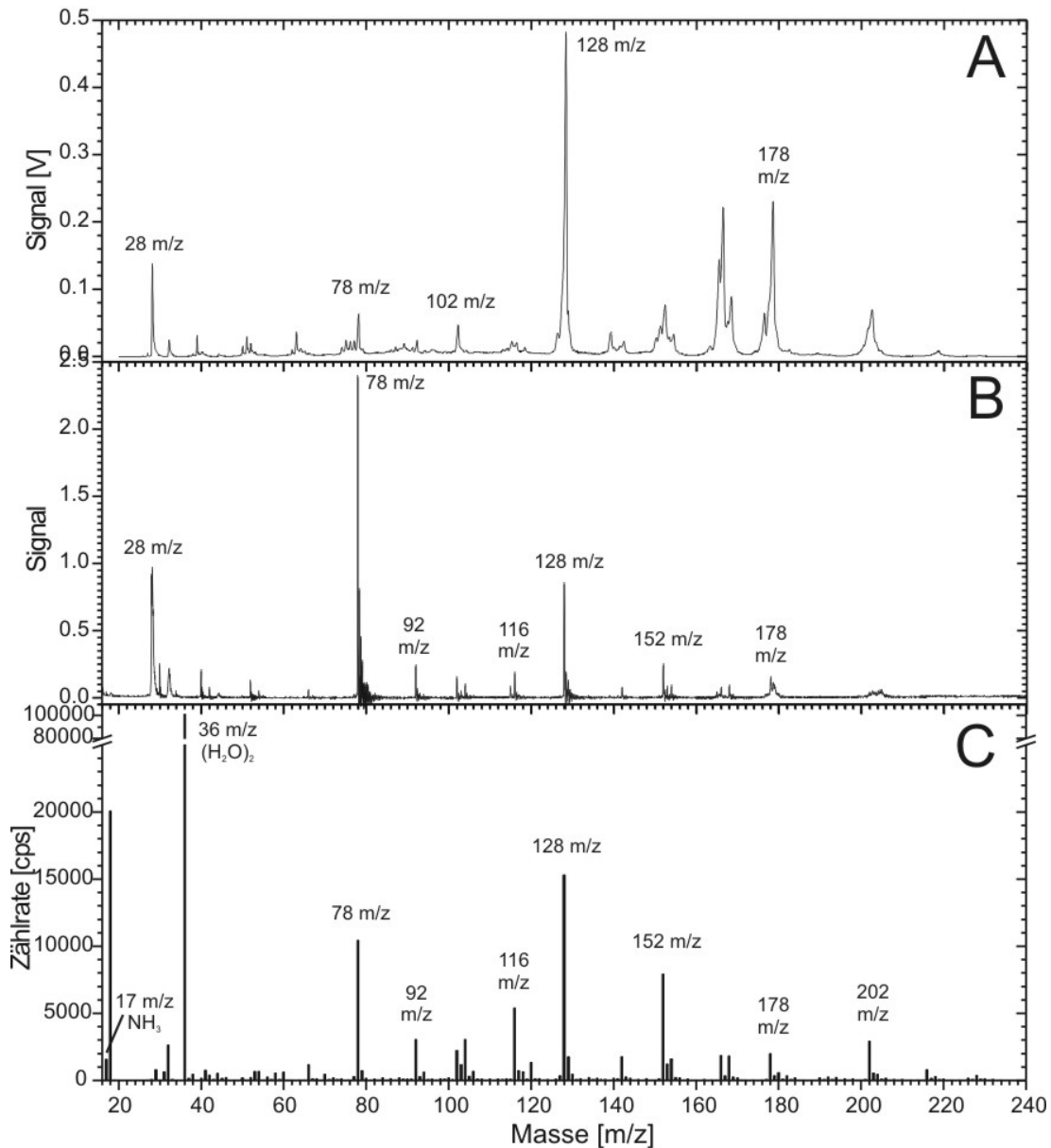
Abbildung 64: Anlagendaten für Versuch 22.03.2001 #3

Die SPI-Daten liefern hier leider keine weiteren Erkenntnisse, da die Signalstärke sehr gering und somit das Signal-Rausch-Verhältnis vergleichsweise schlecht war.

#### 5.4.4 Verbrennung von Bahnschwellen

Bahnschwellen haben einen fast doppelt so hohen Wassergehalt wie unbelastetes Weichholz (vgl. Tabelle 8), was den Verbrennungsprozeß deutlich sichtbar verzögert. Aus diesem Grunde ist die Gesamt-Hydratationendichte stets ausreichend, um alle vorhandenen Reaktanden zu protonieren. Allerdings ist die Näherungsvoraussetzung von Gleichung (6) nicht mehr gegeben, weshalb lediglich eine Abschätzung der Konzentrationen möglich ist. Die Dichte der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen bleibt während der gesamten Messung fast konstant bei ca.  $7 \cdot 10^5$  cps (siehe Abbildung 67A). Die Messung beginnt mit der Zündung (Kontrolle im Schauglas).

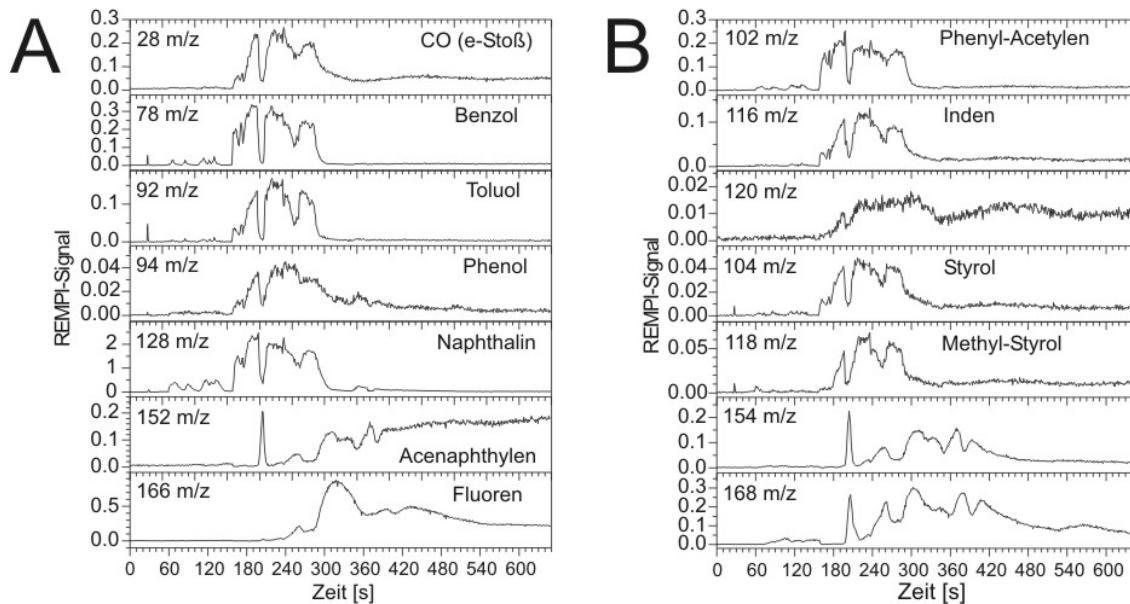
Nach mehreren kurzzeitigen Zündereignissen beginnt die eigentliche Verbrennung erst zum Zeitpunkt 160 s – zu sehen wieder am Profil des Naphthalin – bei einem starken Einbruch um 200 s. Entsprechend der Messungen an Weichholz entsteht nach Ende der Brennphase (290 s) vermehrt Fluoren sowie in der Folge schwerere PAK wie Phenanthren, Methyl-Fluoren oder Acenaphthylen (152 m/z), aber auch Alkyl-Benzol (120 m/z) (siehe Abbildung 66).



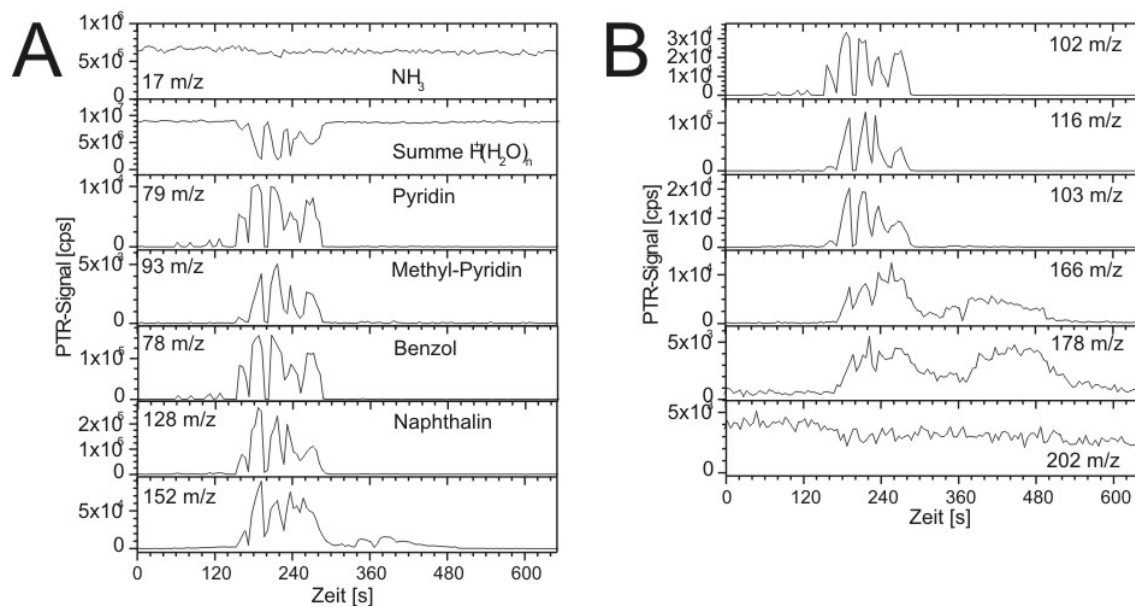
**Abbildung 65:** Summenspektren einer Verbrennung von Bahnschwellen am Chargenrost, Versuch 23.03.2001 #2; A: REMPI, B: SPI, C:CI

Bemerkenswert ist die kurze Verbrennungsunterbrechung zum Zeitpunkt 200 s. Die Verbindungen Acenaphthylen, Biphenyl ( $154\ m/z$ ) und Methyl-Biphenyl ( $168\ m/z$ ) – letztere eindeutig identifizierbar durch das fast identische, aber um rund 10 s zu späteren Zeiten verschobene Muster – erreichen alle ein absolutes Maximum. Gleichzeitig entsteht viel weniger  $\text{CO}$ , dessen Verlauf bei diesem Versuch dem Verbrennungsprofil ähnelt. Man kann

also von einer unvollständigen Verbrennung ausgehen, die von einer kurzen Phase guter Verbrennungsbedingungen unterbrochen wird.



**Abbildung 66:** REMPI-Messung einer Verbrennung von Bahnschwellen am Chargenrost, Versuch 23.03.2001 #2



**Abbildung 67:** CI-Messung einer Verbrennung von Bahnschwellen am Chargenrost, Versuch 23.03.2001 #2

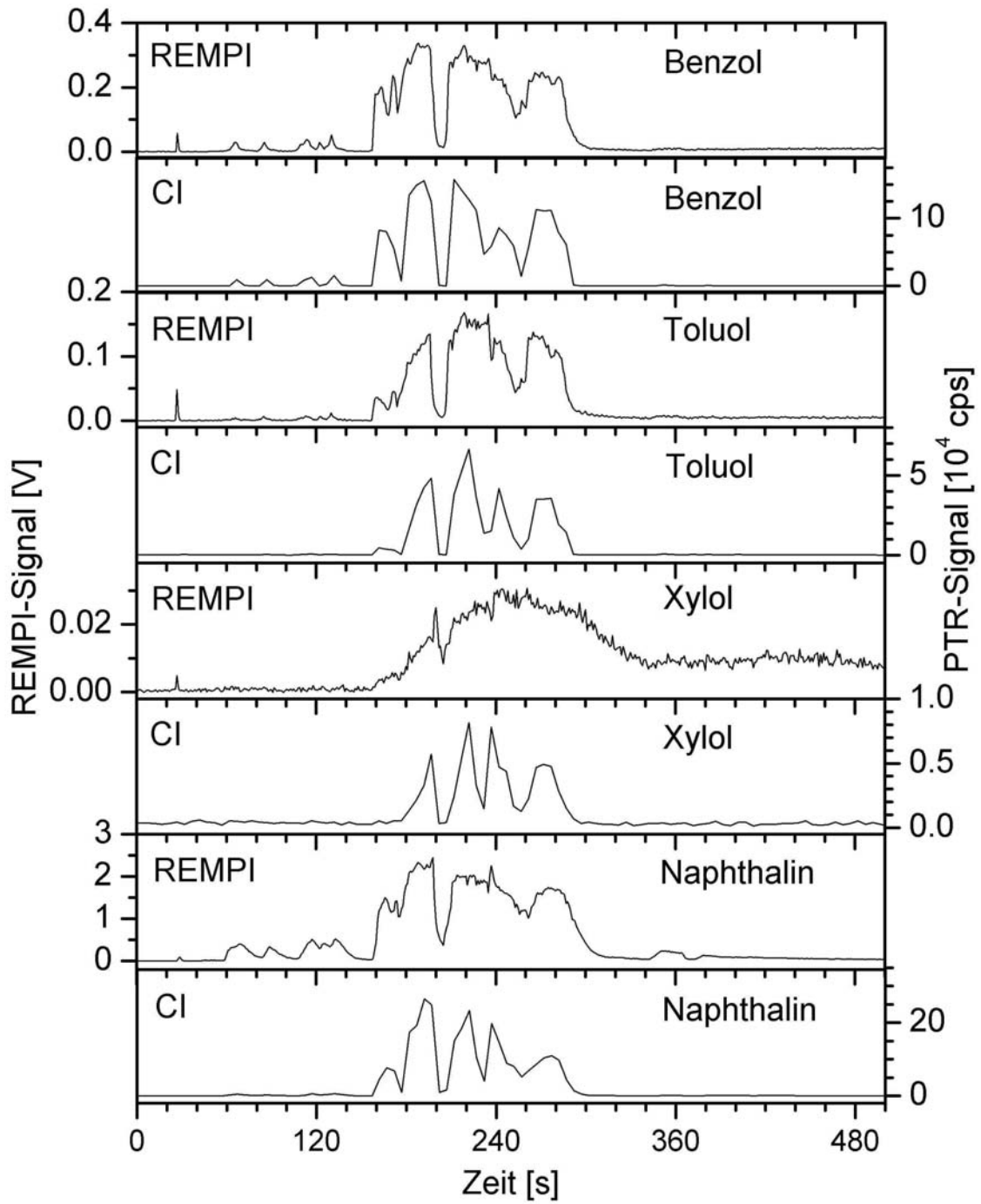
Neben den Aromaten Naphthalin und Benzol werden bei der Verbrennung von Bahnschwellen vom PTR-MS das von REMPI nicht gesehene Biphenylen (Masse 152 m/z, s. o.) sowie auf der Masse 142 m/z Methylazulen detektiert. Im Gegensatz dazu zeigen die REMPI-Daten im wesentlichen Methyl-Naphthalin. Masse 202 m/z zeigt bei diesem Versuch einen nahezu konstanten Verlauf, was auf einen Memory-Effekt in der Probenahme zurückgeführt werden muß.

Die SPI-Daten liefern auch hier aufgrund mangender Signalstärke keine weiteren Erkenntnisse.

**Tabelle 11:** Zusätzliche Stickstoffverbindungen bei der Verbrennung von Bahnschwellen

Masse [m/z]	zugeordnete Verbindungen	Summen -formel	Ionisations- energie [eV]	Protonenaffinität [kJ/mol]	Methode
117	Indol	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	7,76	933,4	CI
129	Quinolin	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	8,63	953,2	CI
153	Naphthalincarbonitril	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> N	8,6	?	CI
167	Carbazol	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N	7,6	?	CI

Vergleicht man die Spuren von BTX und Naphthalin, wie sie mit REMPI und CI aufgenommen wurden (Abbildung 68), so läßt sich eine sehr gute Übereinstimmung feststellen, die bis herunter zur Zeitauflösung des PTR (ca. 10 s) reicht. Extrem kurzzeitige („Flash“-)Ereignisse – wie das bei der Zeitmarke 30 s – können mit der CI-Methode nicht aufgelöst werden. Die Gesamtstruktur des Verbrennungsereignisses wird allerdings sehr gut wiedergegeben. Diskrepanzen sind zum einen bei der Zeitmarke 230 s festzustellen, wo die CI-Daten durchweg einen kurzzeitigen, starken Rückgang des Signals zeigen, zum zweiten die Struktur des Xylol-Profiles, das in den REMPI-Daten verwaschen zu sein scheint. Andererseits stimmen die relativen Signalstärken bei allen vier Profilen sehr gut überein.



**Abbildung 68:** Zeitverläufe für BTX und Naphthalin, aufgenommen mit REMPI (266 nm) und CI, Versuch 23.03.2001 #2.

### **5.5 Messungen an einer dezentralen Kleinfeuerungsanlage (174 kW)**

Der dritte untersuchte Anlagentyp ist bezüglich des Verbrennungsverhaltens einzuordnen zwischen der isolierten Verbrennung einer Charge eines bestimmten Brennstoffes, während derer eine Verbrennung von Anfang bis Ende in ihren Phasen verfolgt werden kann, und dem industriellen Prozeß der Feuerung mit kontinuierlicher Brennstoffzufuhr, bei der alle Phasen gleichzeitig durchlaufen werden, jedoch räumlich getrennt sind. Technisch gesehen handelt es sich um eine erweiterte und modernisierte Form des eingangs betrachteten Kleinofens, wobei die Brennstoffzufuhr zur Minimierung des Unterhalts sowie des Schadstoffausstoßes automatisch erfolgt. Aufgrund der größeren Dimensionen der Anlage wird letzteres zusätzlich durch höhere Brennkammertemperaturen und optimierte Nachverbrennung erreicht.

Die hohe zeitliche Auflösung der Meßmethode ermöglicht ein detailliertes Verfolgen des Verbrennungsprozesses. Somit können instationäre Vorgänge sekundengenau erfaßt werden. Diese treten bspw. auf, wenn frisches, kaltes Brenngut auf die Glut aufgeschoben wird, was schlagartig und kurzzeitig die Verbrennungstemperatur herabsetzt.

#### **5.5.1 Äußere Parameter: Brennstoffe, Anlagendaten und Versuchsaufbau**

Die Brennstoffe wurden aufgrund ihres unterschiedlichen Brennverhaltens einerseits und der verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften wie den Gehalten an emissionsrelevanten chemischen Verbindungen andererseits ausgewählt. So standen als unbelastete Fraktion Fichtenholz-Hackschnitzel sowie zum Vergleich mit früheren Messungen an einem Charginrost (siehe Kapitel 5.4) geschredderte Spanplatten, Bahnschwellen und Telegraphenmasten zur Verfügung. Zur Erfüllung gesetzlicher Vorgaben wurden die belasteten Althölzer mit Genehmigung des Landratsamtes Pfaffenhofen/Ilm verbrannt. Die Stückungen sind in Abbildung 69 für die verschiedenen Brennstoffe gezeigt, Tabelle 12 gibt einige Werte zu physikalischen und chemischen Eigenschaften der eingesetzten Brennstoffe an.

**Tabelle 12:** Kenndaten der verwendeten Brennstoffe

Brennstoff	Industriehackgut (99% Fichte, entrindet)	Spanplatten	Bahnschwellen	Telegraphen- masten
Stückung	3-5 cm	5-10 cm	5-10 cm	3-10 cm
Wassergehalt	16,8%	14,6%	35,5%	25,6%



10 cm



**Abbildung 69:** Fotos der vier verwendeten Brennstoffe, von links oben im UZS: Fichten-Holzhackschnittel, Telegraphenmastenschredder, Bahnschwellenschredder, Spanplattenbruch

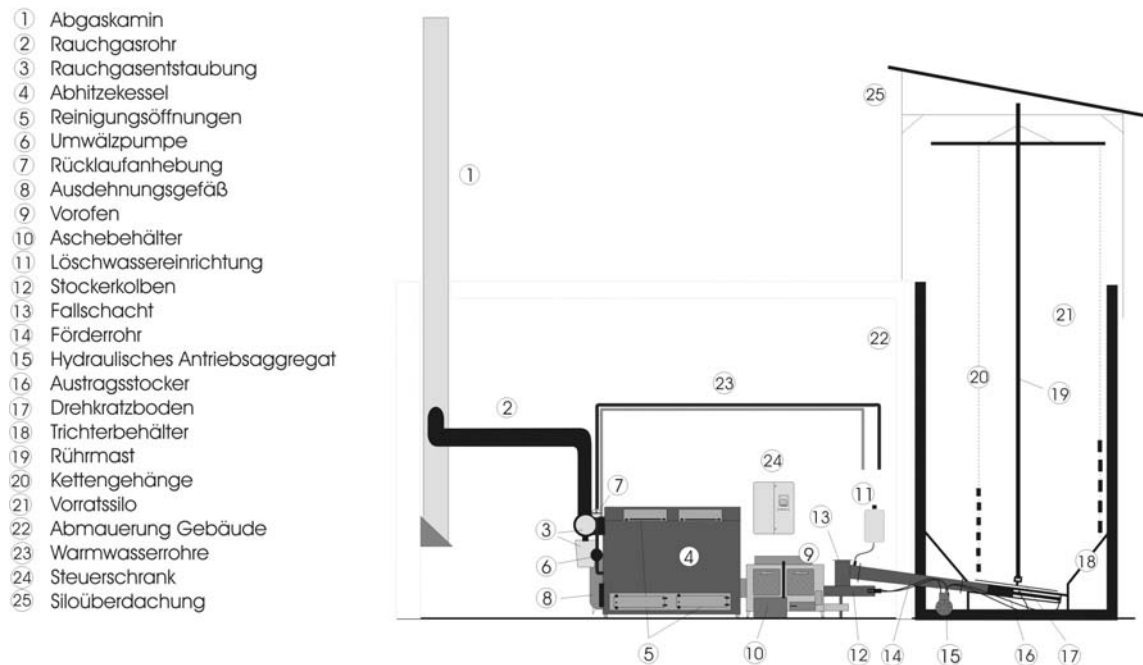
Die Versuche wurden an einer Biomassefeuerungsanlage „Bioflamm-Integral-Feuerung“ der Firma Bioflamm, Overath, im Klostersgut Scheyern durchgeführt. Abbildung 70 zeigt schematisch den Aufbau: Die Anlage besteht aus einem Brennstoffvorratssilo, einem Integral-Brenner SR-EB 4 mit 174 kW Nennleistung (Vorofen in Abbildung 70) mit einer Kolbenförderanlage (lfd. Nummern 12-16 in Abbildung 70), einem Vielzugkessel V4E sowie einem Zyklonfilter und der Abgasleitung. Weiterhin verfügt die Einrichtung über eine elektronische Steuerung zum Erreichen und Halten der maximalen Betriebstemperatur. Die Steuerung nimmt Einfluß auf die diskontinuierliche Brennstoff-Förderung, welche wiederum



den Brennvorgang beeinflusst. So kommt es bei jedem Nachschieben zu unvollständigen Verbrennungsereignissen, wenn das noch kalte Brennmaterial auf das heiße Brennbett geschoben wird (s. u.). Die Feuerungsanlage dient der Bereitstellung von Heizung und Warmwasser für den angeschlossenen Gebäudekomplex mit Wohn- und Arbeitsräumen.

### Anlagenschema der Hackschnitzelheizung der Versuchsstation Klostergut Scheyern

Bioflamm-Vorofenanlage 174 kW Nennleistung

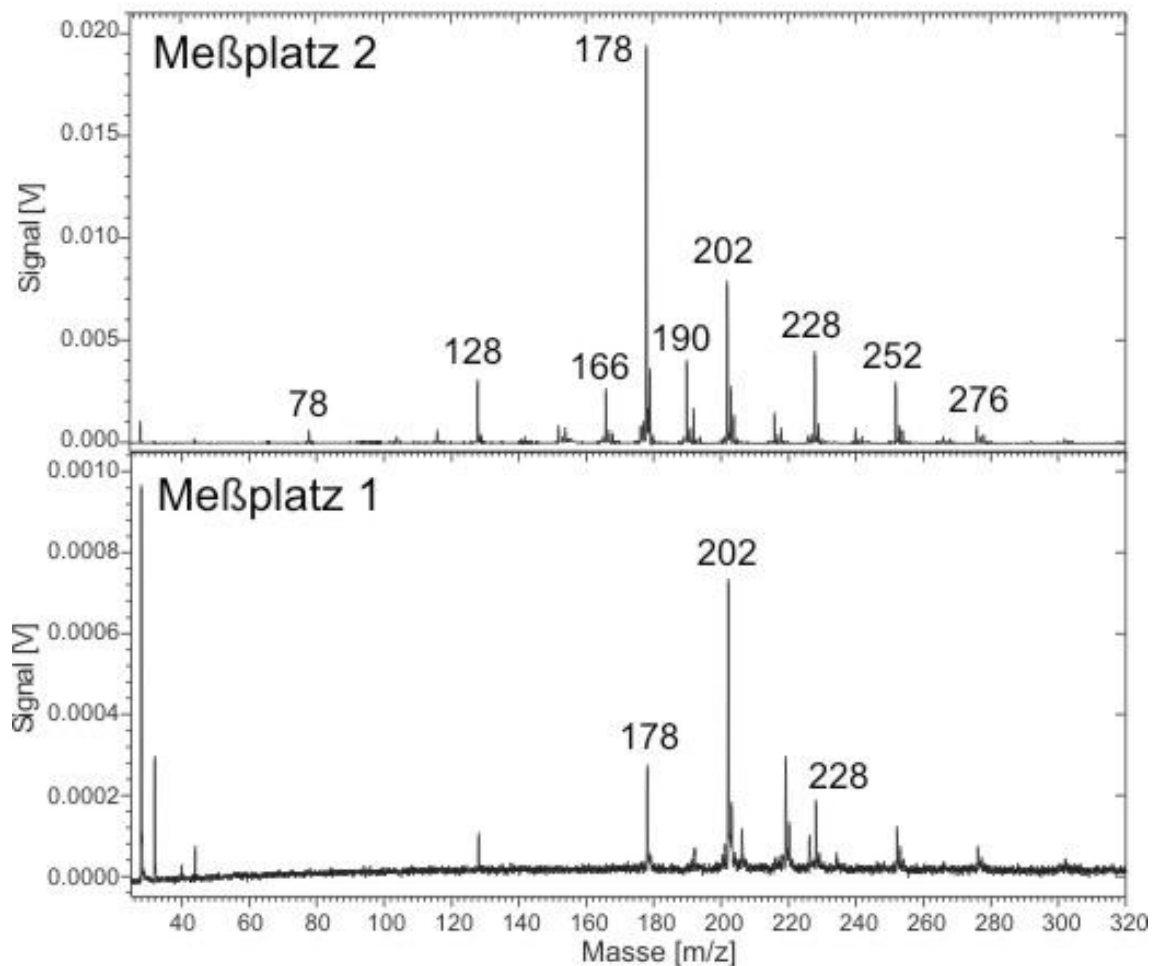


Das Heizhaus und das Vorratssilo ist im Hang eingebaut, sodaß die Hackschnitzel von obenher eingefüllt werden können

**Abbildung 70:** Anlagenschema der Hackschnitzelheizung des Klostergutes Scheyern

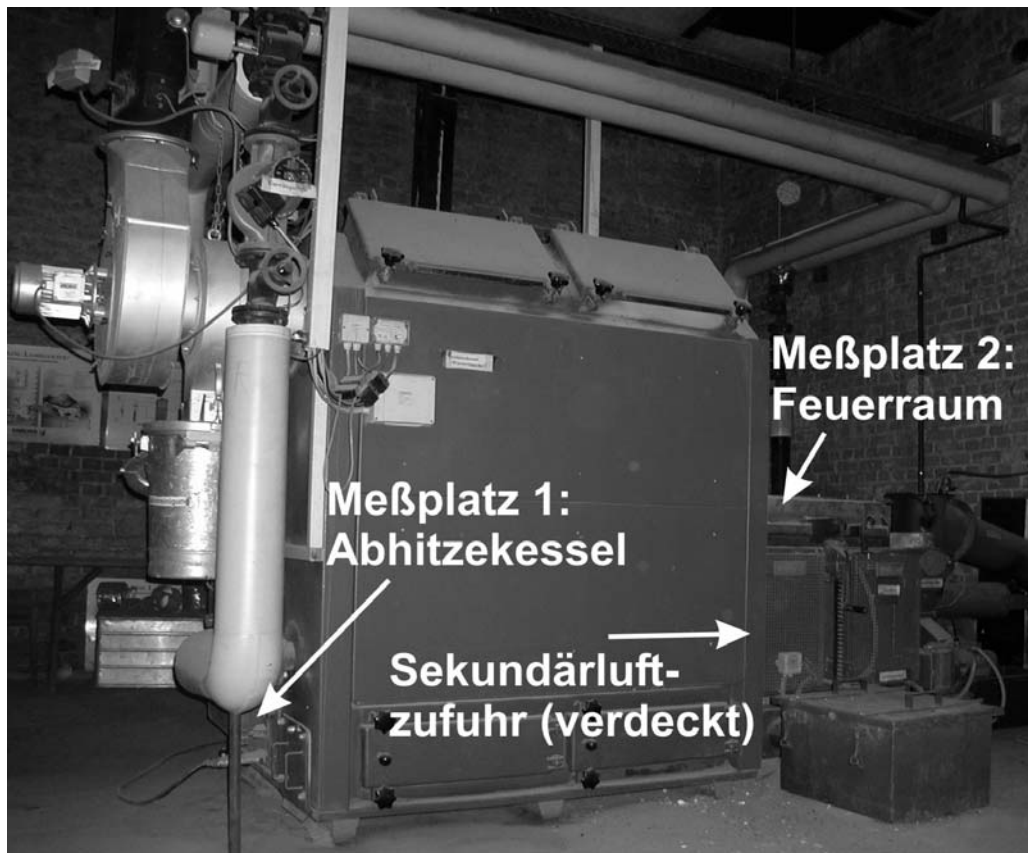
Ein Foto der Anlage mit den Meßorten zeigt Abbildung 72. Am hinteren Meßplatz 1 – hinter der Sekundärlufteinmischung – konnten erfreulicherweise Schadstoffe nur in sehr geringem Umfang nachgewiesen werden. Beispielhaft sind in Abbildung 71 zwei Summenspektren gezeigt, die einen direkten Vergleich beider Situationen ermöglichen. Beide wurden auf gleichen Anteil des Elektronenstoß-Peaks bei 28 m/z normiert. Zwei Hauptunterschiede fallen direkt ins Auge: Zum einen ist die Signalstärke um etwa einen Faktor 10 reduziert, zweitens ist der Schwerpunkt der Peakverteilung im Falle des Meßplatzes 1 zu schwereren Massen hin verschoben und liegt bei 202 m/z.

Der erste Punkt belegt die Effektivität der Sekundärluftzufuhr im Hinblick auf Schadstoffminimierung, der zweite bestätigt ein Anwachsen der PAK bereits in einem sehr frühen Stadium nahe der Nachverbrennung.



**Abbildung 71:** Summenspektren bei der Verbrennung von Spanplattenschredder, vor und hinter der Sekundärlufteinmischung. Die Ordinate des unteren Spektrums (Meßplatz 1) ist um einen Faktor 20 vergrößert dargestellt.

Die meisten der vorliegenden Messungen wurden am Meßplatz 2 gewonnen. Abbildung 73 zeigt eine durch den Wärmetauscher hindurch aufgenommene Situation im Feuerraum der Anlage. Zu erkennen ist die Lanze aus hochtemperaturfestem Edelstahl, die als mechanischer Schutz für das Quarzglasrohr der Probenahme dient. Das Feuer brennt in diesem Fall vergleichsweise schwach, weshalb deutlich der Zug der Anlage in den Kessel sowie die spiralförmige Sekundärluftzufuhr zu sehen ist (Bogen links neben der Lanze).



**Abbildung 72:** Foto der Hackschnitzelheizung mit den Probenahmestellen (Meßplatz 1 und 2)



**Abbildung 73:** Aufnahme des Feuers im Feuerraum durch den Wärmetauscher hindurch. Erläuterungen siehe Text



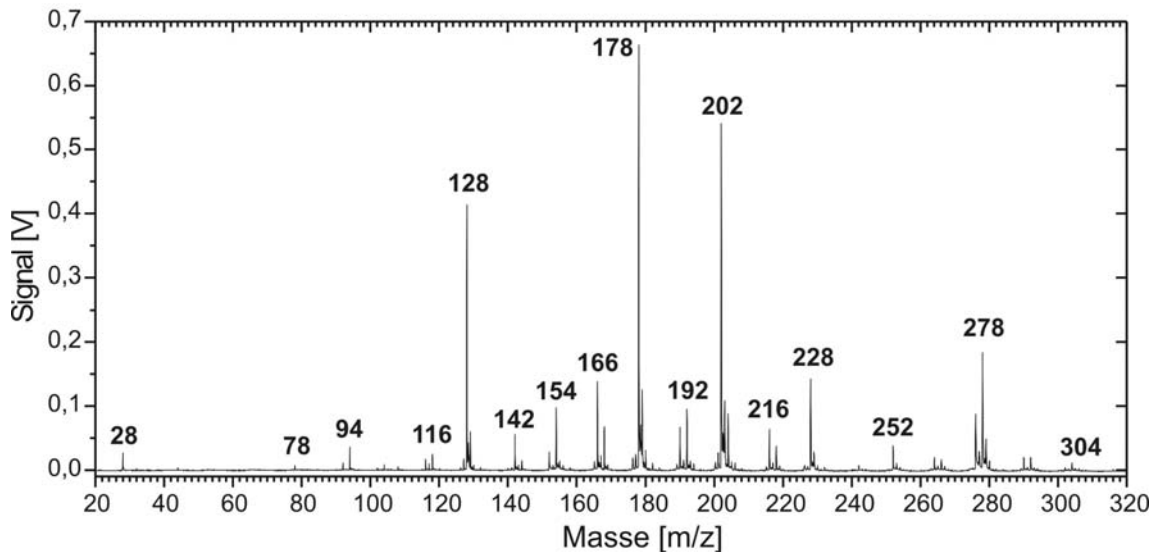
**Abbildung 74:** Foto der Probenahme auf dem Deckel des Feuerraumes der Hackschnitzelheizung (Meßplatz 2), Kloostergut Scheyern

In Abbildung 74 ist der Aufbau der Probenahme außerhalb des Feuerraumes gezeigt. Es wurde eine Bohrung im schamottisolierten Deckel des Feuerraumes angebracht, durch das die Probenahmelanze in den Feuerraum geschoben werden konnte. Um den Eintritt von Falschluf zu vermeiden, wurde die Öffnung mit hitzeresistenter Glasfaserwolle abgedichtet. Die Probenahme außerhalb des Brennraumes wurde auf ca. 250 °C beheizt.

### 5.5.2 Verbrennung von Fichten-Holzhackschnitzeln

Zunächst sei eine typische instationäre Verbrennung von Holzhackgut vorgestellt, wie sie während der Brennstoffzufuhr oder bei Anlagenproblemen vorkommt. Meßpunkt war im

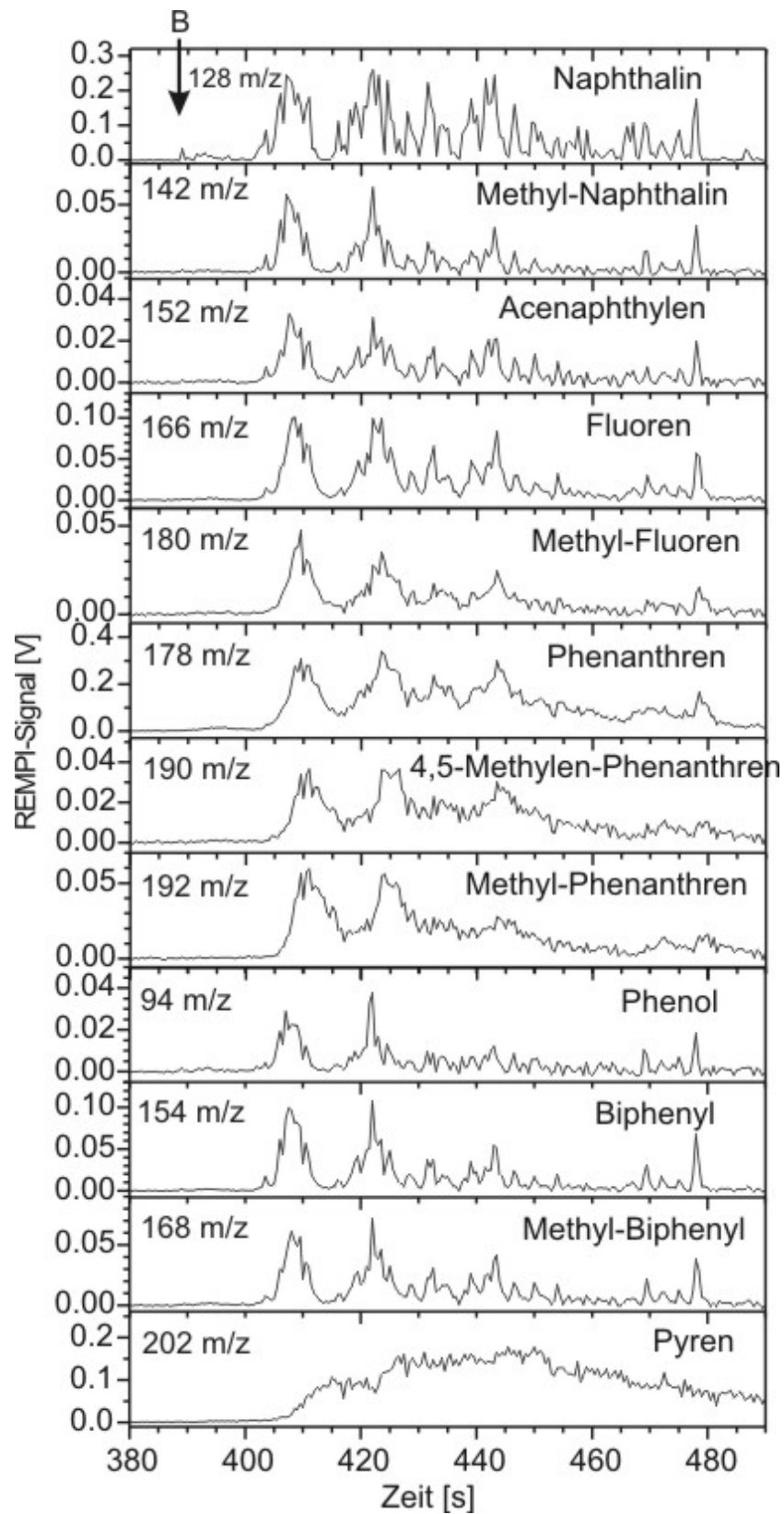
Zentrum der Brennkammer (Meßplatz 2), ca. 20 cm über dem Brennbett, die verwendete Ionisationswellenlänge betrug 266 nm. Das Summenspektrum Abbildung 75 wird während dieser Phase dominiert von Phenanthren (178 m/z), Pyren (202 m/z) und Naphthalin (128 m/z). Weitere Zuordnungen finden sich in Tabelle 6 (Seite 74). Es konnten gasförmige Verbindungen bis hin zur Masse 304 m/z eindeutig nachgewiesen werden.



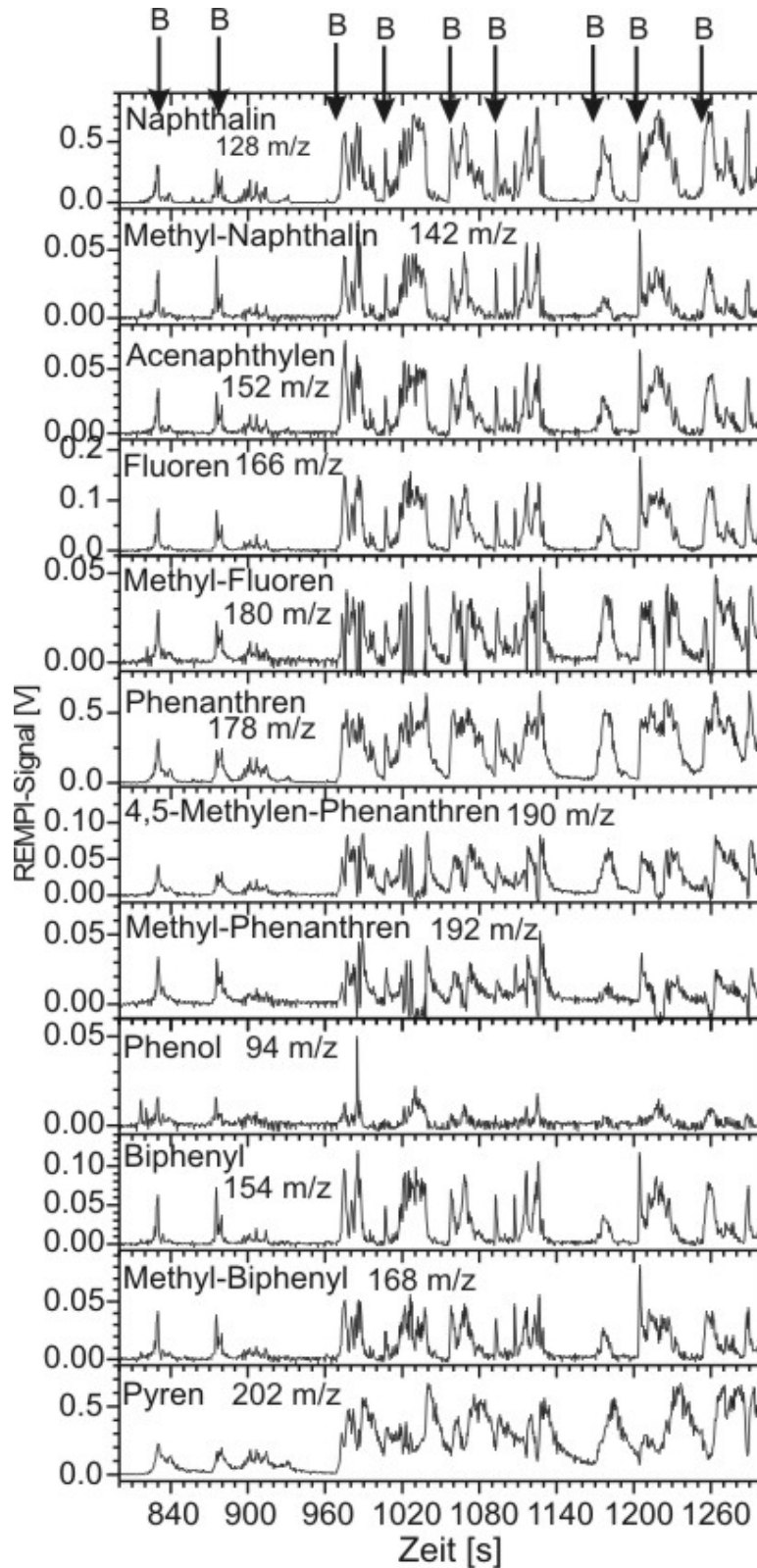
**Abbildung 75:** Summenspektrum bei der Verbrennung von Fichten-Holz hackschnitzeln (Meßplatz 2)

In den Zeitverläufen detektierter Verbindungen läßt sich der Verlauf einer inhomogenen Verbrennung verfolgen. (Abbildung 76). Nach dem Zuführen des Brennstoffes („B“) verstreichen zunächst ca. 10 s, bevor die Flamme groß genug ist, um von der Probenahme erfaßt zu werden. Als empfindlicher Indikator für Verbrennungsereignisse ist wieder Naphthalin deutlich zu erkennen, das die größte Variabilität zeigt. Ähnlich variabel sind Methyl-Naphthalin (142 m/z) und Acenaphthylen (152 m/z) sowie Phenol, Biphenyl und Methyl-Biphenyl. Weitere fünf Verbindungen zeigen ein trägeres Verhalten, namentlich die Fluorene und die Phenanthrene. Dabei entspricht dieses zeitlich „verschmierte“ Verhalten des Phenanthren dessen Verhalten am Chargenrost (siehe Kapitel 5.4.2), wo es eine typische Übergangsverbindung zwischen Mitte und Ende der Verbrennung darstellte. Entsprechend zeigt Pyren deutlich das Ende der Verbrennung an, in dessen Verlauf sich vor allem die schwereren PAK an die entstehenden Rußpartikel anheften dürften.

Bei Normalbetrieb der Anlage liegen die Nachschubzyklen im Bereich zwischen sieben und zehn Minuten. Dieser Zeitraum kann sich beim Anfahren auf rund 60 s verkürzen.



**Abbildung 76:** Massenprofile während einer Verbrennung von Holzhackschnitzeln, Anlage Kloostergut Scheyern, Meßplatz 2, 266 nm



**Abbildung 77:** Massenprofile während einer zweiten Verbrennung von Holzhackschnitteln, Anfahrprozeß, Anlage Klostergut Scheyern, Meßplatz 2, 266 nm

Abbildung 78 zeigt einen späteren Zeitraum der in Abbildung 76 dargestellten Verbrennung in zwei- und dreidimensionaler Ansicht. Deutlich sichtbar ist die hohe Dynamik auf einer vergleichsweise kurzen Zeitskala (150 s) sowie der Wechsel zwischen leichteren und schwereren PAK mit fortschreitender Verbrennungsphase und Wiedereinsetzen der Verbrennung.

Ein Beispiel für eine lang andauernde Phase instationärer Verbrennung, wie sie beispielsweise beim Anfahren der Anlage vorkommt, zeigt Abbildung 77. Die Phase wird eingeleitet durch zwei Emissionsspitzen bei 835 s und 880 s. Die eigentliche Verbrennung beginnt bei 970 s und ist geprägt durch eine hohe Variabilität aller gezeigten Verbindungen einschließlich der schweren PAK bis Pyren. Hervorzuheben ist das erneut sehr ähnliche Emissionsverhalten von Biphenyl, Methyl-Biphenyl, Acenaphthylen und Fluoren sowie ein Ereignis maximaler Emission von Phenol ( $t = 985$  s), das möglicherweise mit einem Pyrolyseprozeß einhergeht.

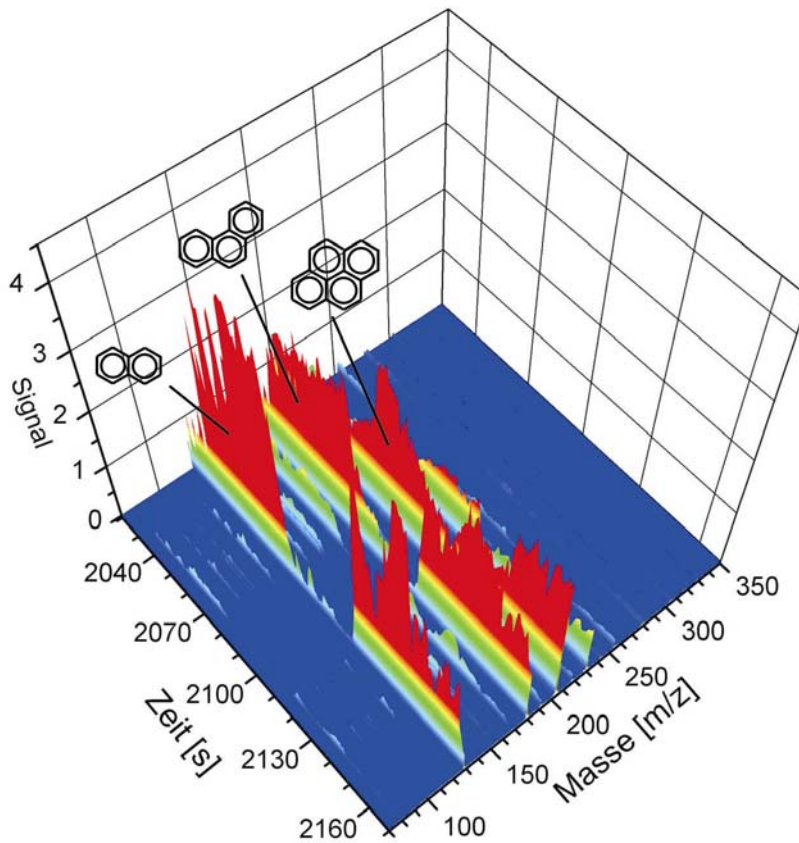
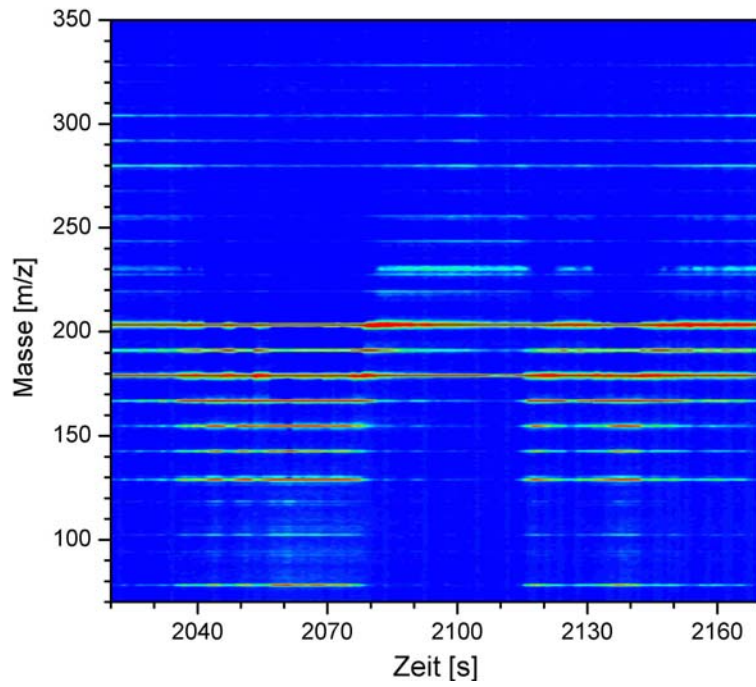
Die Zeiten, zu denen Brennstoff nachgeschoben wurde, sind in Abbildung 77 markiert („B“). Dies geschieht hier etwa alle 30 – 60 s. In den Phasen geringer Emission ist die Flamme klein und es gelangen fast keine Rauchgase zum Meßgerät (z.B. zwischen 1130 s und 1170 s).

Die hohe zeitliche Auflösung des Meßsystems wird in Abbildung 79 deutlich, die ein einzelnes Verbrennungseignis zeigt. Die Datenpunkte wurden im Abstand von 0,5 Sekunden bei 248 nm Laserwellenlänge aufgenommen und können den Naphthalin-Zeitpeak von 2,5 Sekunden Dauer eindeutig abbilden.

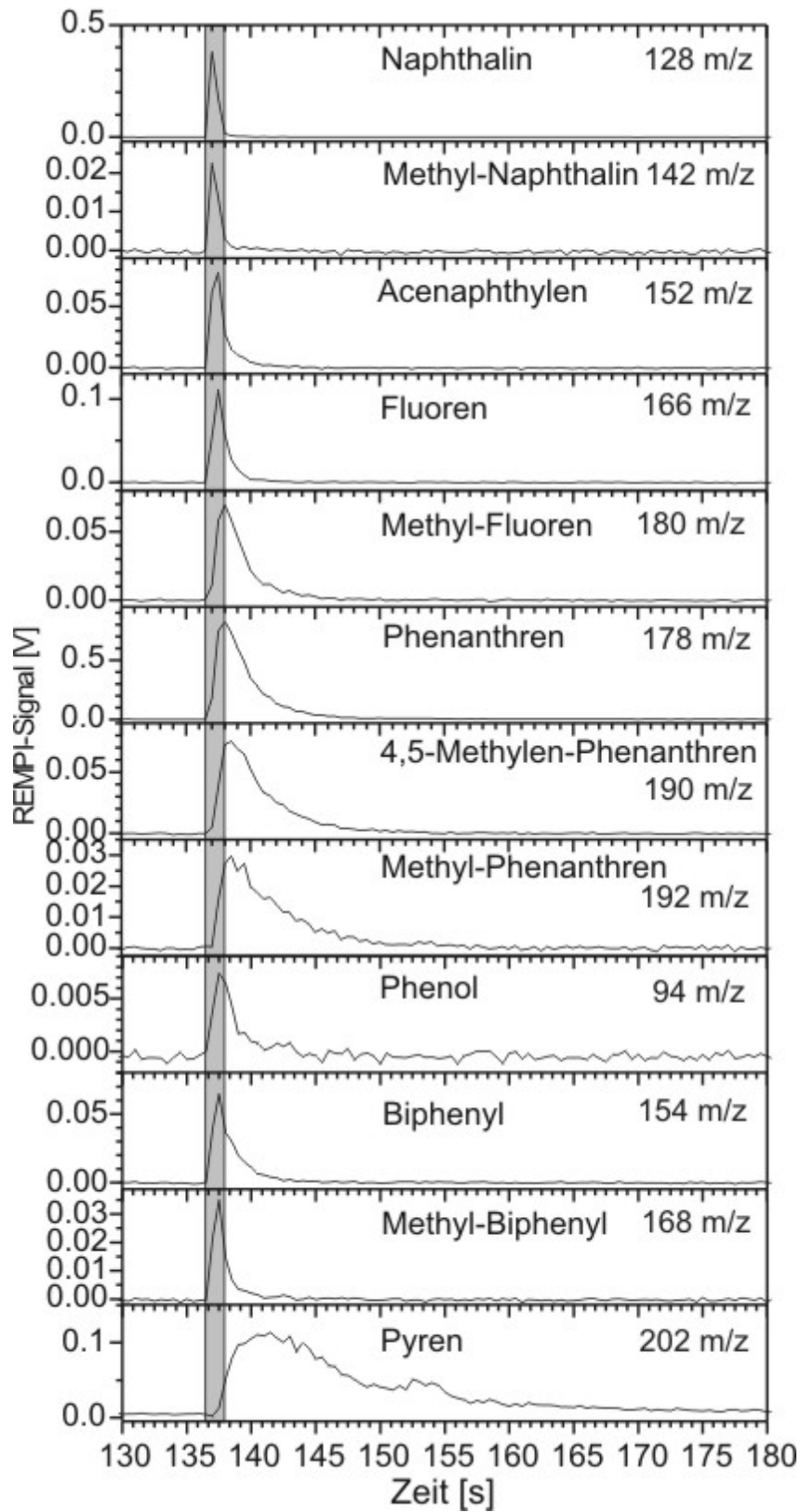
Dieses Ereignis bietet die Gelegenheit, die Sequenz der Bildung unterschiedlicher Verbindungen und dessen Abklingverhalten anhand eines quasi-singulären Ereignisses überlagerungsfrei zu verfolgen. Mit zunehmender Molekülmasse ist eine Verschiebung des Maximums zu späteren Zeiten hin bei gleichzeitiger Verbreiterung zu beobachten. Methyl-Phenanthren beispielsweise ist erst nach ca. 20 Sekunden abgeklungen.

In der Massenspur von Pyren ist ein weiteres Maximum zwischen 153 s und 155 s zu sehen. Dies könnte auf einen zweiten Bildungsmechanismus dieser PAK aus leichteren Vorläufern hindeuten. Es handelt sich hier jedoch ausdrücklich nicht um einen Memory-Effekt oder eine in der Probenahme katalysierte Reaktion, da das Ereignis eine kurzzeitige Dynamik aufweist.





**Abbildung 78:** Zwei- und dreidimensionale Ansicht eines Verbrennungsereignisses, Holzhackschnittzel, aufgenommen bei 266 nm, Meßplatz 2

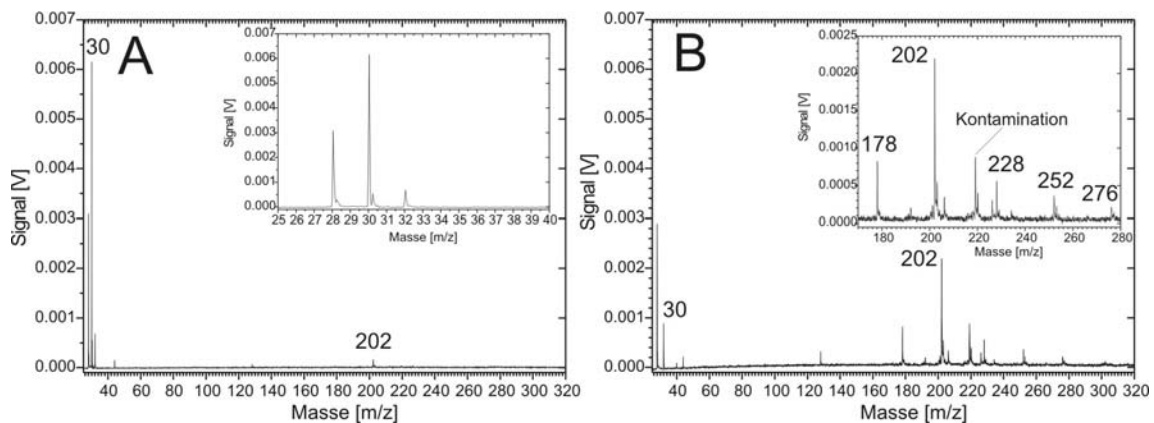


**Abbildung 79:** Massenprofile eines singulären Ereignisses, Verbrennung von Holzhackschnitzeln, Meßplatz 2, 266 nm

### 5.5.3 Verbrennung von Spanplatten

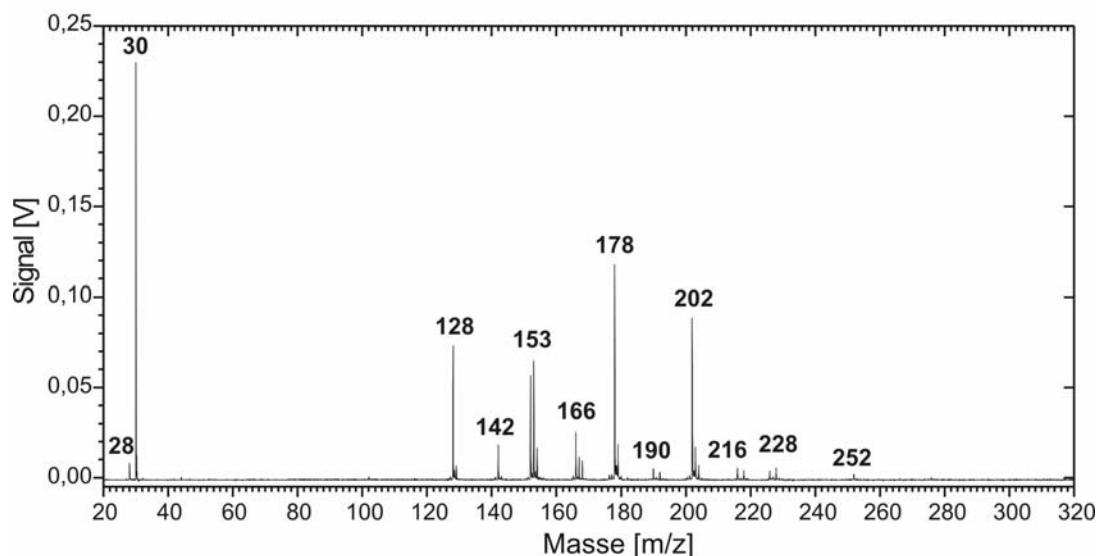
Die folgenden Messungen wurden am oberen Rand des Feuerraumes bei 248 nm und 230 nm Ionisationswellenlänge aufgenommen (Meßplatz 2, herausgezogene Lanze). Hauptziel war hier der Nachweis des vermehrt erwarteten Stickoxids (NO). Aus diesem Grund wurden einige der Messungen mit der im Labor bestimmten Wellenlänge einer NO-Resonanz (226,3 nm, siehe [Haf 2003]) durchgeführt.

In Abbildung 80 sind zwei Summenspektren nebeneinandergestellt, die an Meßplatz 1 gewonnen wurden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden beide auf gleichen Anteil des Elektronenstoß-Peaks bei 28 m/z normiert. Teil A zeigt eine Messung bei der Ionisationswellenlänge der NO-Resonanz, 226,3 nm. Deutlich erkennbar ist die an diesem Punkt vorhandene Emission an Stickstoffmonoxid (30 amu). Weiterhin sind lediglich Pyren und ansatzweise auch Naphthalin zu erkennen. In Teil B ist eine Messung bei 248 nm gezeigt. Hier sind neben den genannten Verbindungen auch Phenanthren sowie die Reihe der PAK von 228 m/z, 252 m/z und 276 m/z zu sehen. Diese könnten Vorläufer von Rußpartikeln darstellen, die in diesem frühen Stadium der Abkühlung ( $T = 800^{\circ}\text{C}$ ) noch in der Gasphase vorliegen. Man beachte im Vergleich zu anderen Messungen (z.B. Abbildung 75) die geringen Signalhöhen.

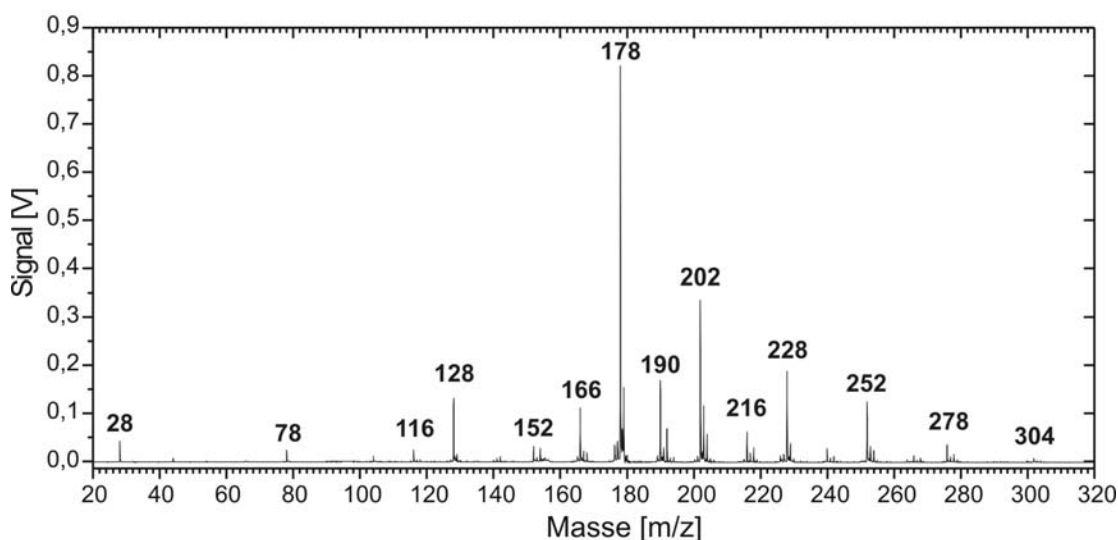


**Abbildung 80:** Vergleich zweier Summenspektren, aufgenommen am Meßplatz 1 während der Verbrennung von Spanplatten. A: Ionisationswellenlänge (IW) 226,3 nm, Einsatz: Massenbereich 25 – 40 m/z; B: IW 248 nm, Einsatz: Massenbereich 170 – 280 m/z

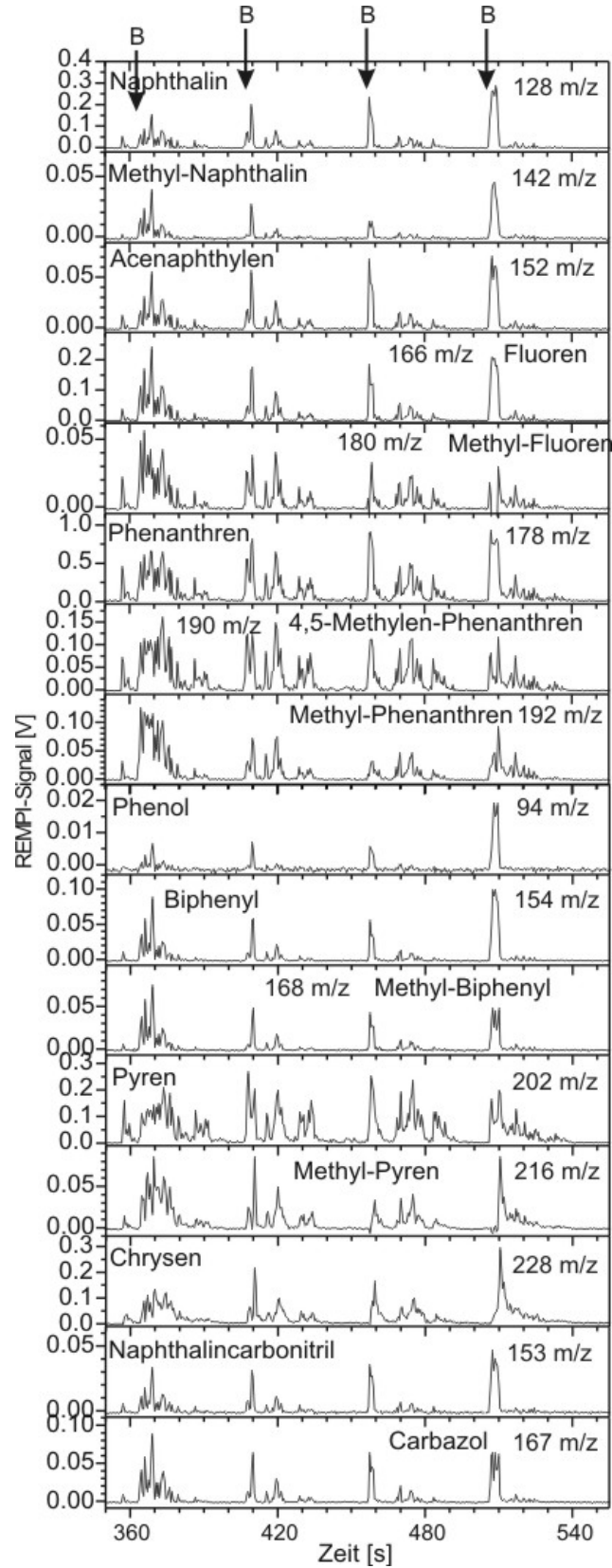
Das Summenspektrum über einen Teil einer Messung bei dieser Ionisationswellenlänge zeigt Abbildung 81. Massen unter 128 m/z und über 252 m/z treten fast nicht in Erscheinung. Verglichen mit Abbildung 75 fallen neben NO (30 m/z) die Massen 153 m/z und 167 m/z ins Auge. Es handelt sich hierbei möglicherweise um Naphthalincarbonitril ( $C_{11}H_7N$ , IP: 8,6 eV) und Carbazol ( $C_{12}H_9N$ , IP: 7,6 eV), welche bereits bei der Verbrennung von Bahnschwellen am Batch-Reaktor beobachtet wurden (siehe Kapitel 5.4.4). Bei 248 nm (Abbildung 82) ähnelt das Spektrum sehr dem einer Verbrennung von Fichtenholz (Abbildung 75).



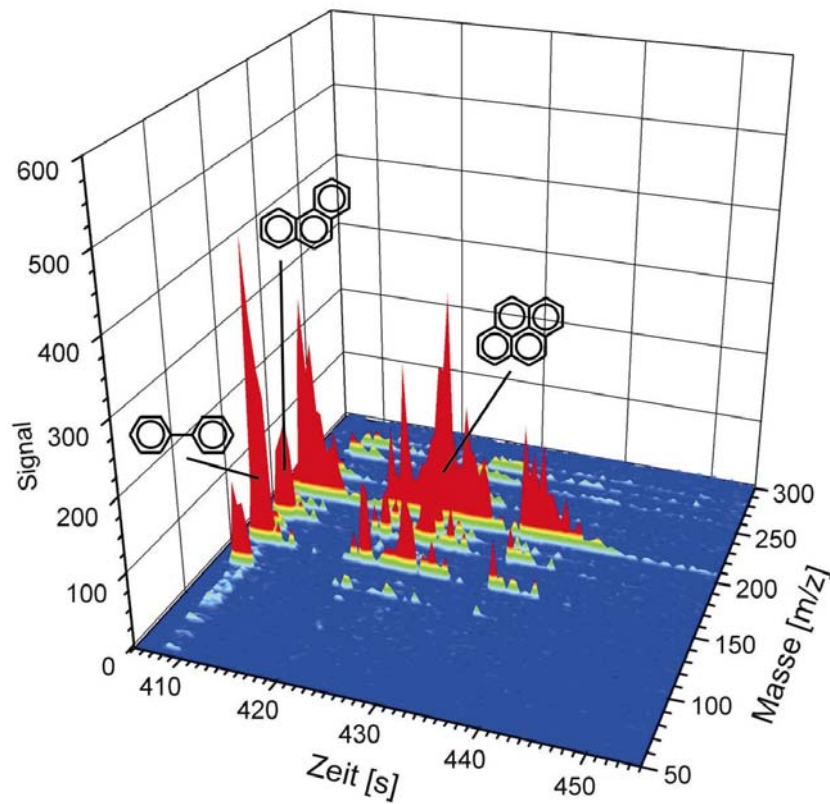
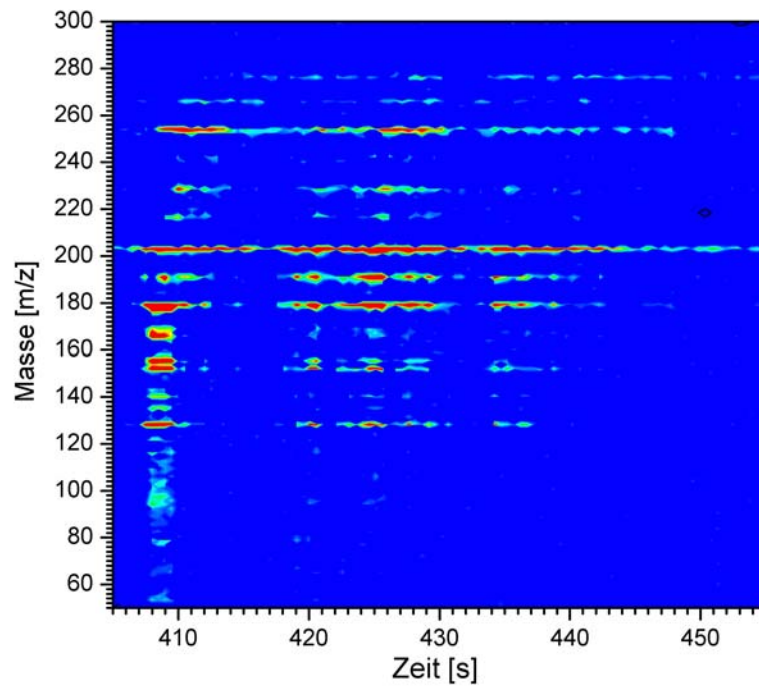
**Abbildung 81:** Summenspektrum einer Verbrennung von Spanplatten in Scheyern, Meßplatz 2, Ionisationswellenlänge: 226,3 nm (NO-Resonanz)



**Abbildung 82:** Summenspektrum einer Verbrennung von Spanplatten in Scheyern, Meßplatz 2, Ionisationswellenlänge: 248 nm



**Abbildung 83:** Massenprofile während einer Verbrennung von Spanplatten, Anlage Klostergut Scheyern, Meßplatz 2, 248 nm

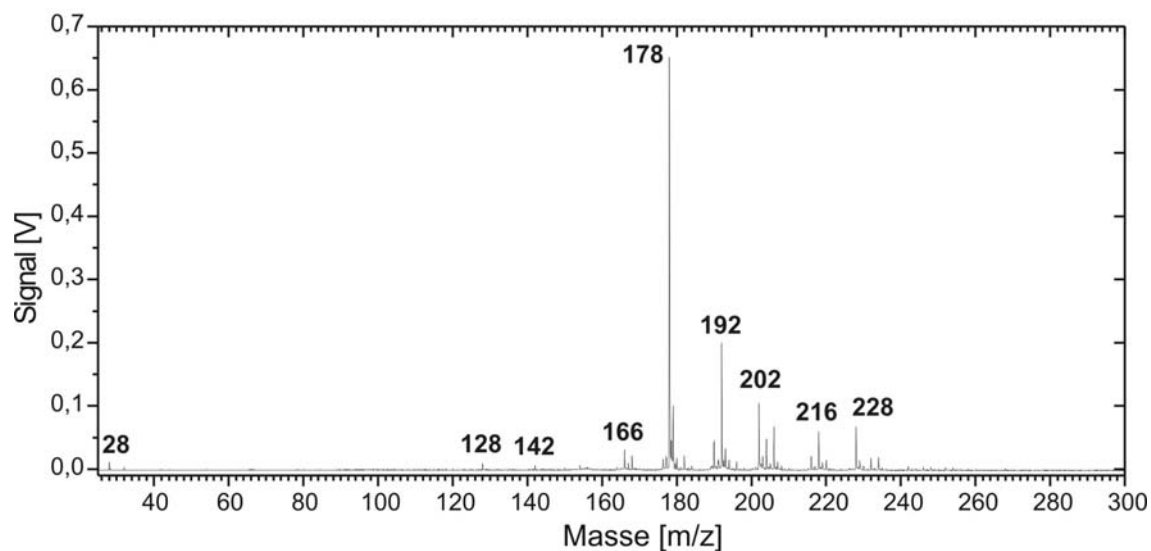


**Abbildung 84:** Zwei- und dreidimensionale Ansicht eines Verbrennungsereignisses, Spanplatten, aufgenommen bei 248 nm, Meßplatz 2 (vgl. Abbildung 83, zweites Ereignis)

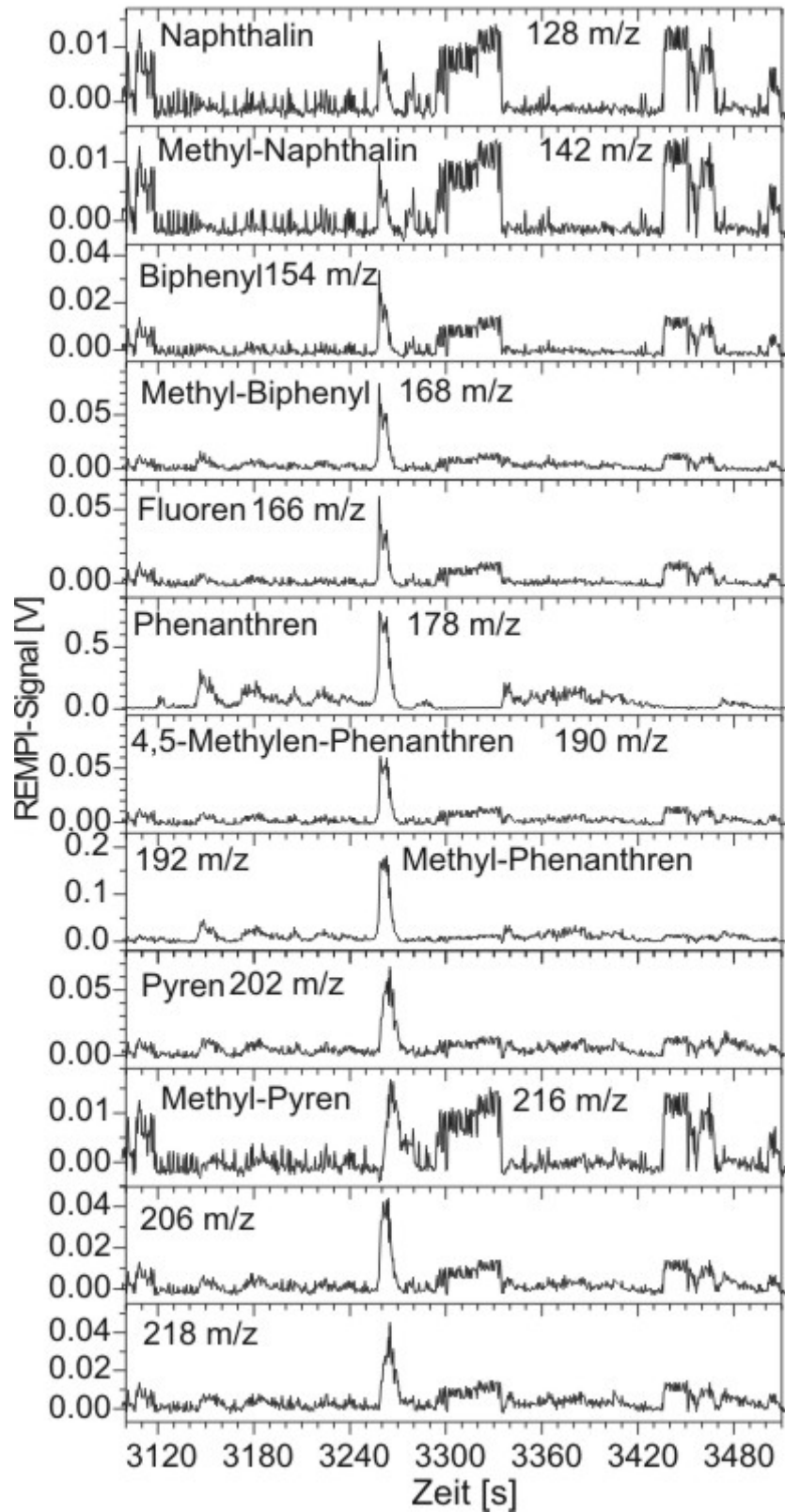
Abbildung 83 zeigt vier Ereignisse mit nahezu linear zunehmender Stärke (Naphthalin), deren Beginn jeweils markiert ist („B“). Dabei sind die ersten drei ungefähr von gleicher Dauer, das vierte dauert doppelt so lange. Die Signale der Aromaten Naphthalin, Fluoren und Phenanthren nehmen zu oder bleiben gleich, während die der methylierten Spezies stetig abnehmen. Dieses im Vergleich zu längeren Verbrennungseignissen umgekehrte Verhalten läßt sich vermutlich dadurch erklären, daß für die Bildung der Methylierten die Zeit nicht ausreicht bzw. eine höhere Verbrennungstemperatur wieder zur Zersetzung führt. Beim vierten Ereignis entstehen wieder vermehrt – und deutlich verspätet – die methylierten Spezies. Die Bildung der schwereren PAK ist auf mehrere Spitzen verteilt, wo eine leicht verringerte Verbrennungstemperatur vermutet werden kann. Die Profile der beiden Stickstoffverbindungen ähneln dem des Naphthalin, somit ist deren Entstehung direkt mit der flammenden Verbrennung gekoppelt.

Abbildung 84 zeigt in zwei- und dreidimensionaler Ansicht das zweite instationäre Ereignis dieser Messung (vgl. Abbildung 83). Deutlich kann die verzögerte Bildung der schwereren PAK nach Einsetzen des ersten Aufflackerns verfolgt werden. Weitere Flammenschläge produzieren in der Folge weitaus weniger schwere PAK.

#### 5.5.4 Verbrennung von Bahnschwellen



**Abbildung 85:** Summenspektrum einer Verbrennung von Bahnschwellen in Scheyern, Meßplatz 2, 248 nm



**Abbildung 86:** Massenprofile während einer Verbrennung von Bahnschwellen, Anlage Klostergut Scheyern, Meßplatz 2, 248 nm



Bei 248 nm (Abbildung 85) wird hauptsächlich Phenanthren sowie schwerere PAK bis Masse 228 m/z detektiert. Insgesamt ist das Summenspektrum vergleichsweise arm an Peaks, was daran liegt, daß gute Verbrennungsbedingungen mit diesem feuchten und schlecht brennbaren Material nicht zu erzielen waren.

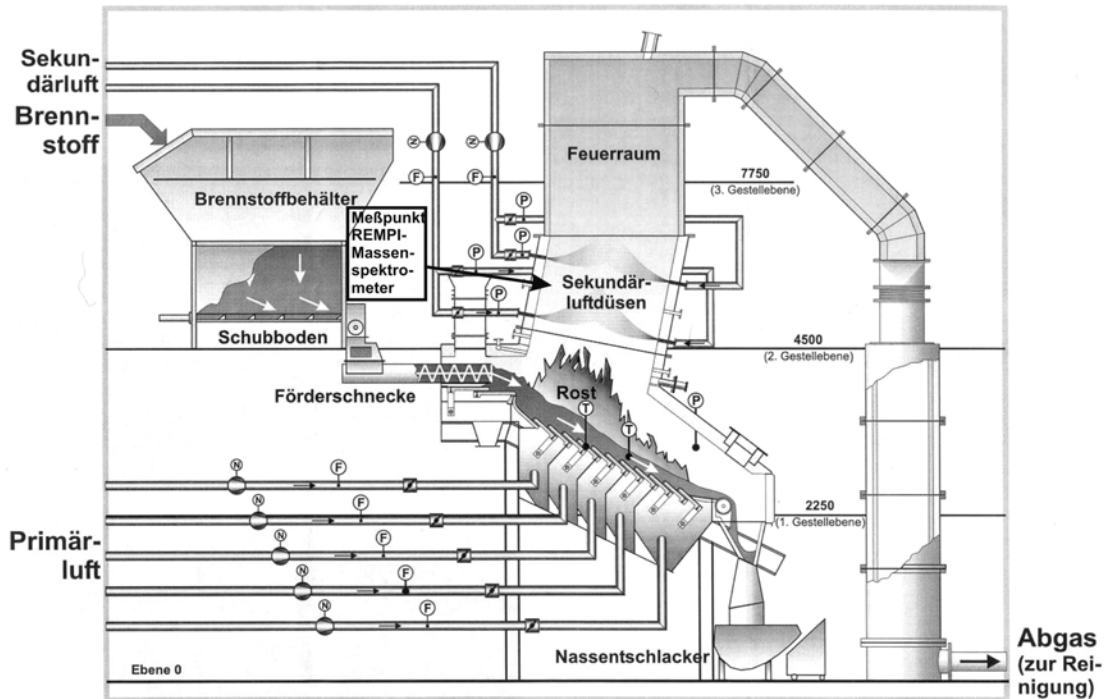
### **5.6 Messungen an einer industriellen Pilotanlage (600 kW<sub>th</sub>)**

Die abschließend vorgestellte Pilotverbrennungsanlage liefert ein Musterbeispiel für eine im großtechnischen Maßstab erreichbare stationäre Verbrennung. Kennzeichen – und umweltrelevante Zielsetzung – ist eine durch vollautomatische Steuerung erreichbare Minimierung des Schadstoffausstoßes. Aufgrund der Größe und des unterschiedlichen Aufbaus von Brennkammer und Sekundärluftzufuhr lassen sich hier weitaus stabilere Bedingungen schaffen als im Fall der Hackschnitzelheizung. Zu Versuchszwecken können auch Phasen instationäre Verbrennung herbeigeführt werden.

Bei der untersuchten Anlage handelt es sich um ein Rückschubrost der Firma Martin GmbH, München. Bei den Versuchen wurde lediglich Altholz der Klasse 1 verbrannt. Meßpunkt war zwischen den beiden Ebenen der Sekundärlufteindüsung. Die Anlage verfügt über einen Rückschubrost, die Brennstoffzufuhr erfolgte kontinuierlich mittels einer Schnecke. Die unterschiedlichen Phasen eines Verbrennungsvorganges, wie wir sie in den vorangegangenen Kapiteln kennengelernt haben, sind hier räumlich – über die Länge des Rostes verteilt – getrennt.

Eine schematische Darstellung der Anlage mit dem Meßpunkt zeigt Abbildung 87. Ein Foto des Gerätes am Einsatzort ist in Abbildung 88 wiedergegeben. Die REMPI-Wellenlänge betrug 275 nm.

Beispielhaft sei zunächst eine Messung vorgestellt, die während einer Anlagenumstellung auf reduzierte Sauerstoffzufuhr in der Primärluft durchgeführt wurde. Dabei herrschen in hohem Maße instationäre Verbrennungsbedingungen.

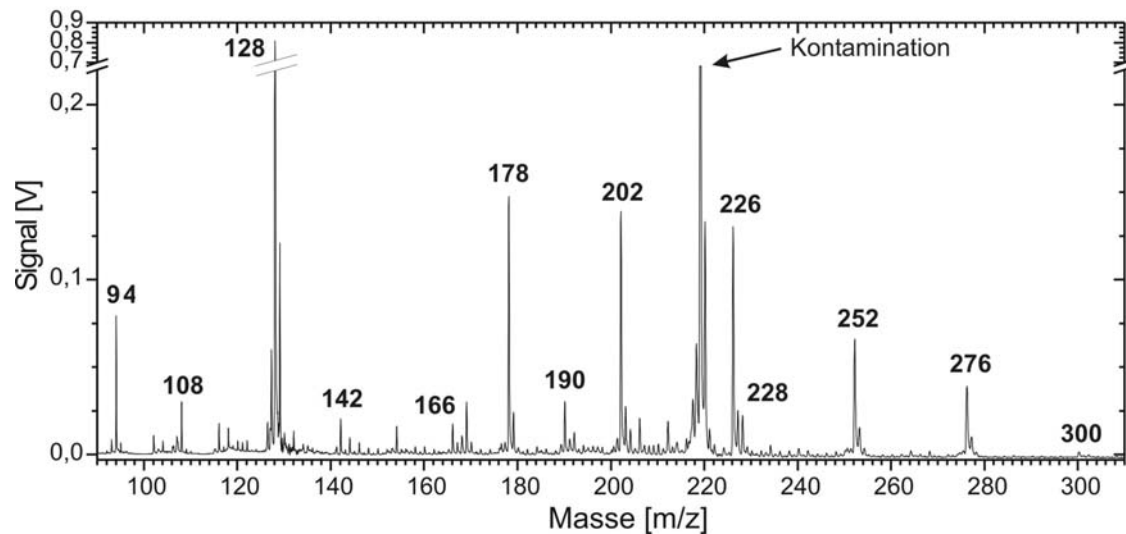


**Abbildung 87:** Schemazeichnung der Pilotanlage an der CUTEC, Clausthal-Zellerfeld. Der Meßpunkt des in dieser Arbeit beschriebenen Gerätes ist eingezeichnet (Zentrum)



**Abbildung 88:** Foto des REMPI-TOFMS-Gerätes an der Pilotanlage. Zu erkennen sind die Probenahmestelle sowie der Brennstoffbehälter, welcher den Brennstoffvorrat für eine kontinuierliche Beschickung bereitstellt (oben rechts)

Das Summenspektrum (Abbildung 89) zeigt den Hauptpeak bei Naphthalin, weitere PAK sind Phenanthren, Pyren und die schweren mehrkernigen Systeme 252 m/z, 276 m/z und 300 m/z. Zudem sind Phenol und Methyl-Phenol (Cresol) stark vertreten, was typisch für die Holzverbrennung ist. Furfural und Guaiacol sind nicht nachweisbar.



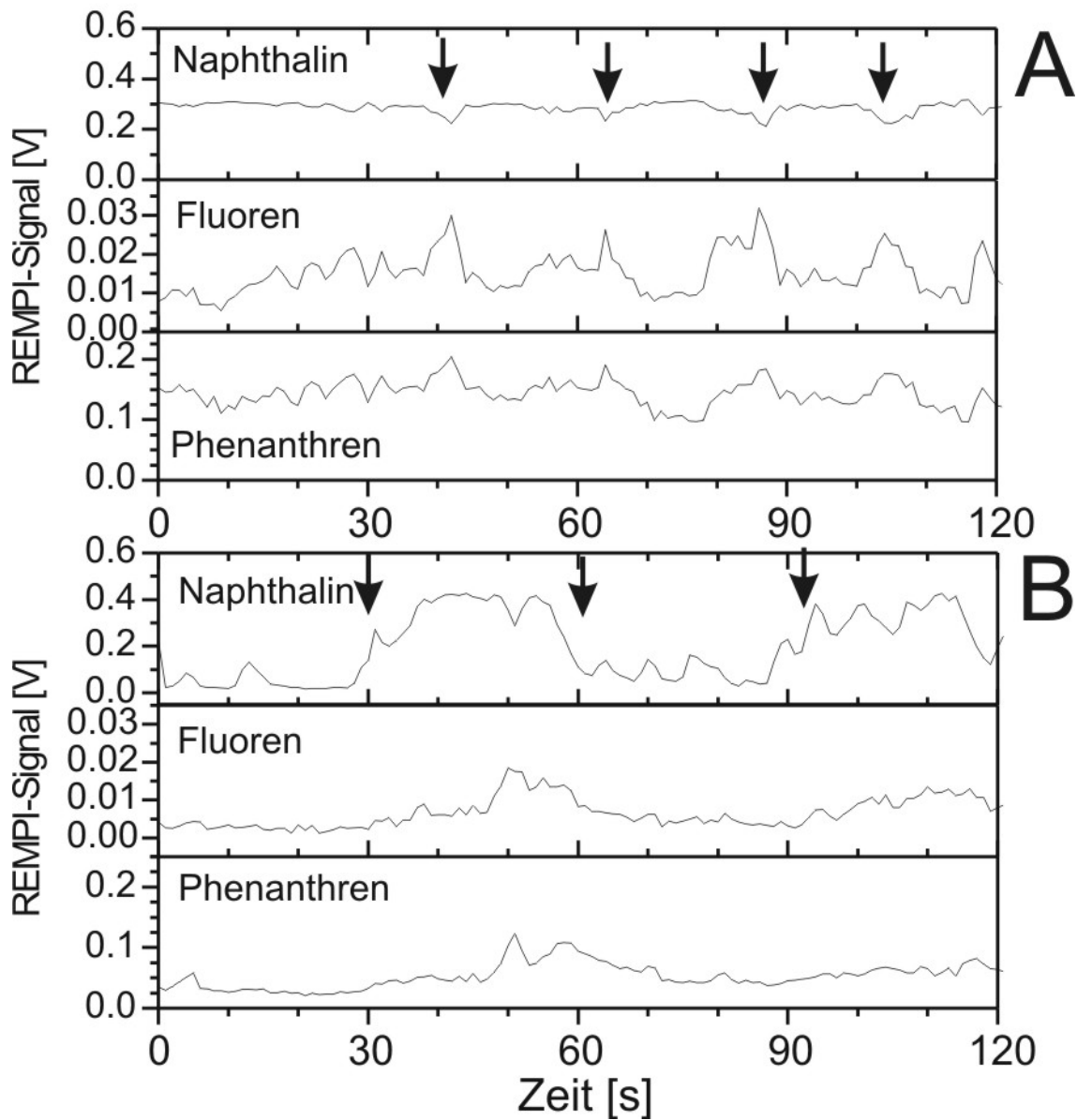
**Abbildung 89:** Summenspektrum einer Verbrennung von Weichholz, instationäre Phase, Pilotanlage CUTEC; 275 nm

In Abbildung 90 sind im direkten Vergleich die Zeitverläufe dreier beispielhaft ausgewählter Verbindungen über zwei Minuten aufgetragen, einmal in einer stationären Phase (Normalbetrieb), zum anderen während einer instationär verlaufenden Verbrennung.

Während der Phase der stationären Verbrennung sind die Emissionen des Naphthalin und – mit Einschränkungen die des Phenanthren – auf konstantem Niveau. Dennoch sind periodisch wiederkehrende Ereignisse zu erkennen, am deutlichsten in der Spur des Fluoren. Dieses etwa alle 20 bis 22 s auftretende Phänomen drückt sich in einem leichten Rückgang im Naphthalin sowie komplementärem Verhalten für Fluoren und Phenanthren aus. Offenbar gelangt hier kurzzeitig Rauchgas von einer späteren Verbrennungsphase – also vom unteren Teil des Rostes – zum Probenahmeort.

Im Falle der instationären Verbrennung erkennt man deutlich eine Periodizität von ca. einer halben Minute. Dies entspricht der periodischen Rostbewegung, bei welcher die Roststäbe erst für 31 Sekunden herausgeschoben werden, eine Sekunde lang ruhen und anschließend wieder für 31 Sekunden eingezogen werden [Mart 2002]. Das Ergebnis ist ein Wechsel zwischen „regulärer“ Verbrennung und fast völliger Unterbrechung, das sich in einem

entsprechenden Muster niederschlägt (Abbildung 90B). Gegen Ende der Verbrennungsphase entstehen wiederum – entsprechend der Erwartungen – schwerere Verbindungen wie Fluoren und Phenanthren.



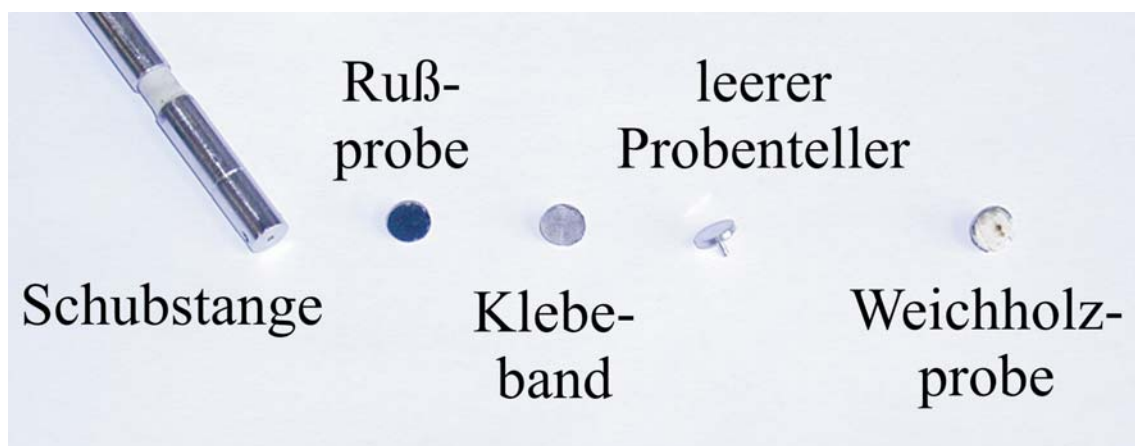
**Abbildung 90:** Massenprofile bei der Verbrennung von Weichholz an der Pilotanlage der CUTEC, Wellenlänge: 275 nm. A: stationäre Phase, eine Periodizität zwischen 19 und 22 s ist indiziert; B: instationäre Phase, periodische Bewegungen der Roststäbe sind indiziert

## 6 Laserdesorption und REMPI-Nachionisation von Feststoffproben

Dieses Kapitel stellt den neben den Gasphasen-Messungen zweiten Schwerpunkt der Arbeit dar, die Einführung der Laserdesorption von Feststoffproben mit anschließender REMPI-Nachionisation (L2MS-Methode) in der Gruppe. Nach einer technischen Beschreibung der Praxis wird die Methode eingehend charakterisiert sowie Messungen an realen Umweltproben vorgestellt.

### 6.1 Probenvorbereitung

Das Verfahren der Probenauf- und -vorbereitung sollte möglichst wenig Aufwand erfordern, um eine zeitnahe Untersuchung z.B. von während der REMPI-Gasphasenmessungen gesammelten Rußproben zu gewährleisten. Zu diesem Zweck wurde in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Fa. Stefan Kaesdorf, München, eine kombinierte Ionenquelle für Gasphasen- und Desorptionsbetrieb entwickelt (siehe Kapitel 4.4). Für die Probe war ein Träger von 6 mm Durchmesser vorgesehen, der auf die Schubstange geklemmt wird. In Anlehnung an andere Verfahren (siehe z.B. [Rink 2000, Zimm 2000a]) wurde als Haftgrund doppelseitiges Klebeband auf den Edelstahl-Probenteller aufgebracht. Dieses erwies sich bei den verwendeten Desorptionsenergien als untergrundfrei. Es wurde in Form eines ausgestanzten Scheibchens auf dem Probenteller befestigt.



**Abbildung 91:** Fotografische Ansicht der Schubstangenspitze und einiger Probenteller mit und ohne Proben

Staubförmige Proben wurden entweder auf einen inerten Untergrund überführt oder auf dem Filtermaterial belassen, auf dem sie gesammelt worden waren. Daraufhin wurde der auf einem Stempel fixierte Probenhalter in die Probe gedrückt, um eine gleichmäßige Belegung zu gewährleisten. Überschüssige Partikel fielen ab, zurück blieb eine homogene Schicht des Probenmaterials. Der so präparierte Teller konnte jetzt auf der Schubstange fixiert und über das Schleusensystem bei bestehendem Vakuum in die Ionenquelle eingebracht werden. Abbildung 91 zeigt Ansichten der Schubstangenspitze sowie einiger Probenhalter.

## 6.2 Charakterisierung der Methode

### 6.2.1 Probenstandard für Desorptionsproben

Um eine quantitative Analyse zu gewährleisten, wurde als Probenstandard für Desorptionsproben eine Mischung gelöster deuterierter PAK (d-PAK) ausgewählt. So konnte eine Überlappung mit Massen von in der Probe vorhandenen Verbindungen weitgehend vermieden werden. Die im Standard enthaltenen Substanzen sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

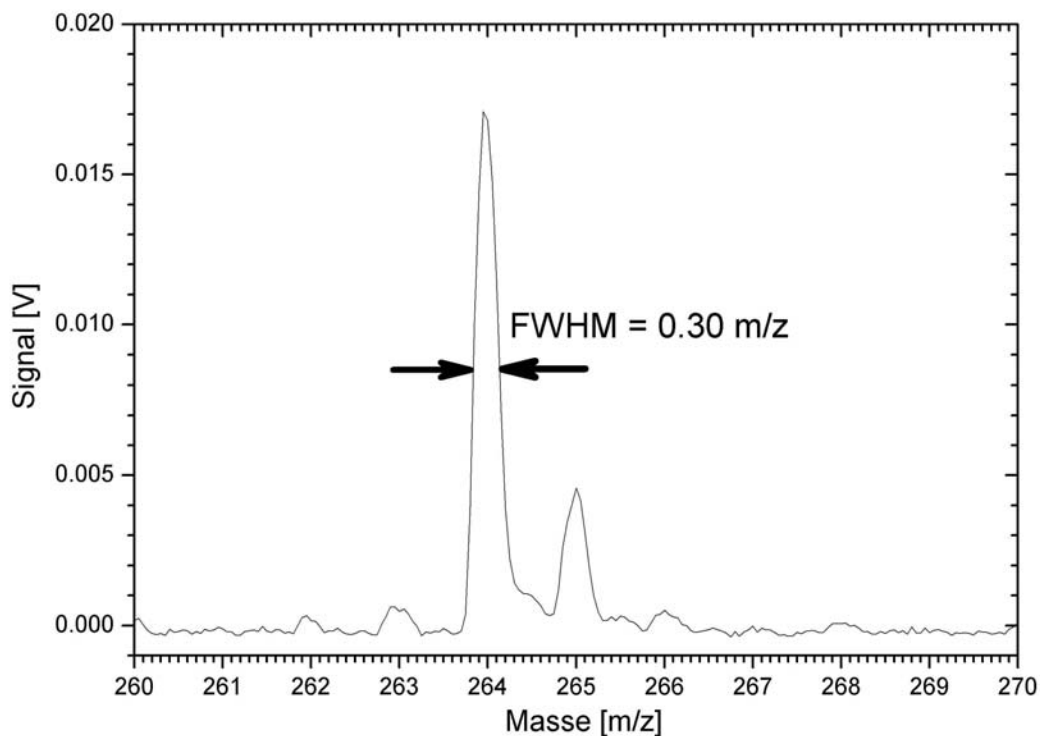
Die Standardlösung (Lösungsmittel: Aceton) wurde mittels einer Mikroliterspritze (Hamilton Typ 701, max. 10 µl) auf die vorbereitete Probe aufgebracht. Kurze Zeit später war das Aceton verdampft, und die Probe konnte ins Vakuumsystem eingebracht werden.

**Tabelle 13:** Zusammensetzung des Probenstandards für die Desorption

<b>d-PAK</b>	<b>Masse [amu]</b>	<b>Konzentration</b>
Phenanthren D10	188	10,00 mg/l
Pyren D10	212	10,00 mg/l
Chrysen D12	240	10,00 mg/l
Perylen D12	264	10,00 mg/l
Coronen D12	312	10,00 mg/l

## 6.2.2 Massenauflösung und Nachweisgrenzen

Die Massenauflösung für Flugzeit-Massenspektren,  $m/\Delta m$ , errechnet sich nach Abbildung 92 zu 880 für deuteriertes Perylen (264 m/z).



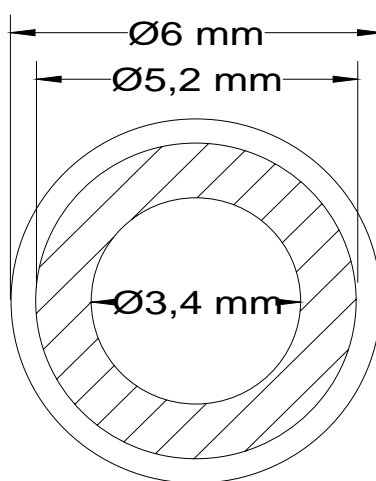
**Abbildung 92:** Massenauflösung für die Laserdesorption, aufgezeichnet für Perylen D12 (Ausschnitt aus Abbildung 94) bei einer REMPI-Wellenlänge von 275 nm, IR: 10,6  $\mu\text{m}$

Mit Hilfe des oben beschriebenen Probenstandards konnten die Nachweisgrenzen für die fünf enthaltenen deuterierten PAK ermittelt werden. Nach der in dieser Arbeit verwendeten Definition (vgl. Kapitel 4.6) errechnet sich die Nachweisgrenze gemäß der dort besprochenen Gleichung (10) zu:

$$d = c \cdot \frac{\sigma}{p-m} \cdot 2$$

Im Falle der Desorption werden die Nachweisgrenzen bezogen auf eine Umdrehung des Probentellers, was in der Regel etwa 200 Einzelspektren entspricht. Der statistische Fehler betrug ca. 0,5% (n=10 Spektren).

Zur Berechnung der Analytkonzentration in Desorptionsproben ist die durch den IR-Laser bestrahlte Fläche zu berücksichtigen. Abbildung 93 veranschaulicht die im folgenden angegebenen Werte. Der Radius des Probentellers beträgt 3 mm (Durchmesser: 6 mm), womit sich dessen Fläche zu 28,27 mm<sup>2</sup> errechnet. Der Strahldurchmesser – bestimmt durch Ablation bei hoher Energie – beträgt 0,9 mm bei einem äußeren Begrenzungsradius von 2,6 mm (Durchmesser: 5,2 mm) und einem inneren Radius von 1,7 mm (Durchmesser: 3,4 mm). Dies führt zu einer Ringfläche von 12,16 mm<sup>2</sup>, was einem Anteil an der Gesamtfläche von 43% entspricht.

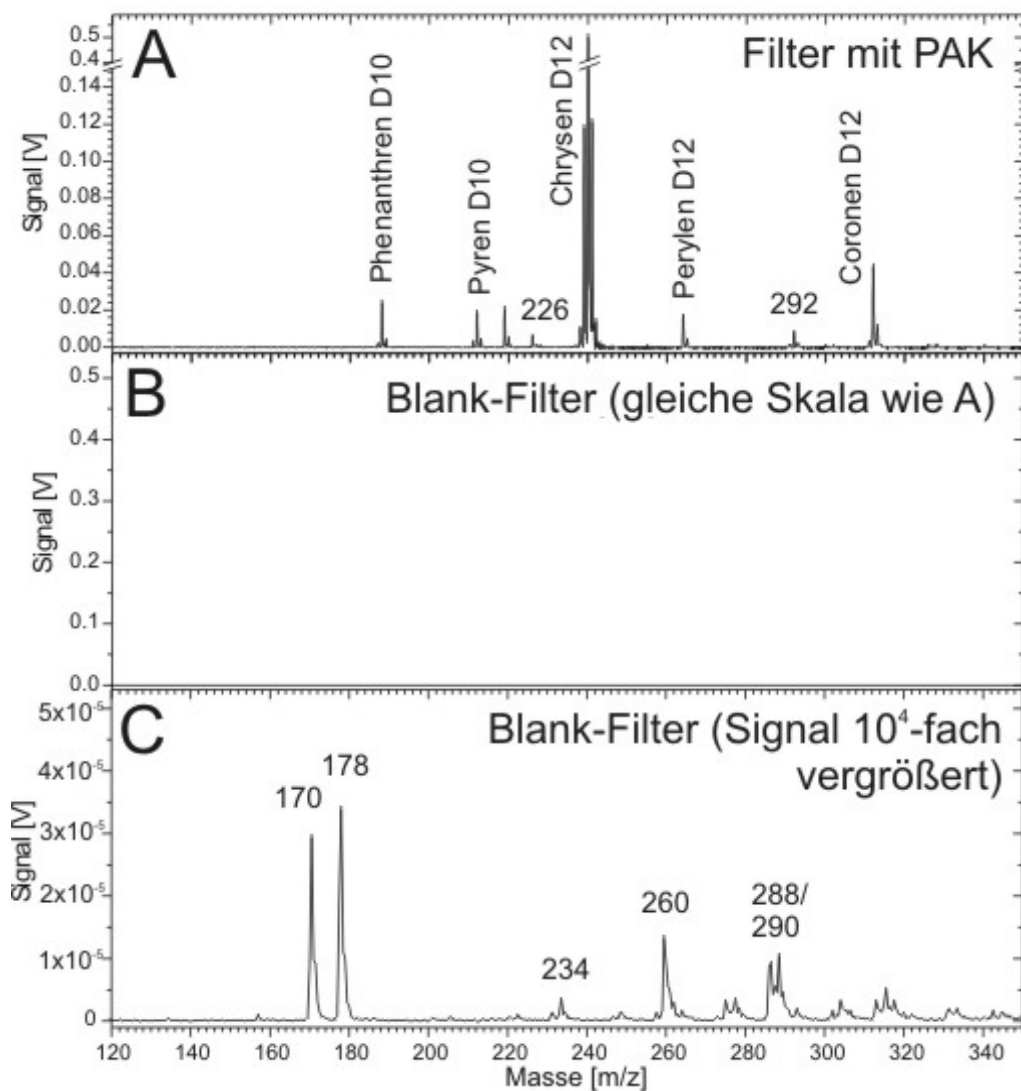


**Abbildung 93:** Zur Berechnung der bestrahlten Desorptionsfläche auf dem Probenteller (schraffiert)

Zur Validierung der Methode wurden zunächst die Nachweisgrenzen einer Probe verdünnter Standardlösung auf Glasfaserfilter bestimmt. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 94 gezeigt. Der Skalenunterschied beider Spektren beträgt 10<sup>4</sup>, in dieser Darstellung sind auf den relevanten Massen keine Peaks auszumachen. Das PAK-Spektrum zeigt zusätzlich die Massen 226 m/z und 292 m/z, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Die Nachweisgrenzen wurden wie folgt bestimmt: Der bestrahlte Anteil der Gesamtmenge an Standardlösung auf dem Probenteller (5 µl) entsprach bei einer homogenen Verteilung einem Volumen von 2,15 µl. Bei einer Konzentration von 10 mg/l (s.o.) ergibt sich eine Absolutmenge jeder einzelnen deuterierten Standardsubstanz von 21,5 ng. Der Untergrund auf jeder Masse wird als Null abgeschätzt (vgl. Abbildung 94). Die auf diese Weise errechneten Nachweisgrenzen sind in Tabelle 14 aufgeführt. Für d-Chrysen werden 13 pg erreicht.





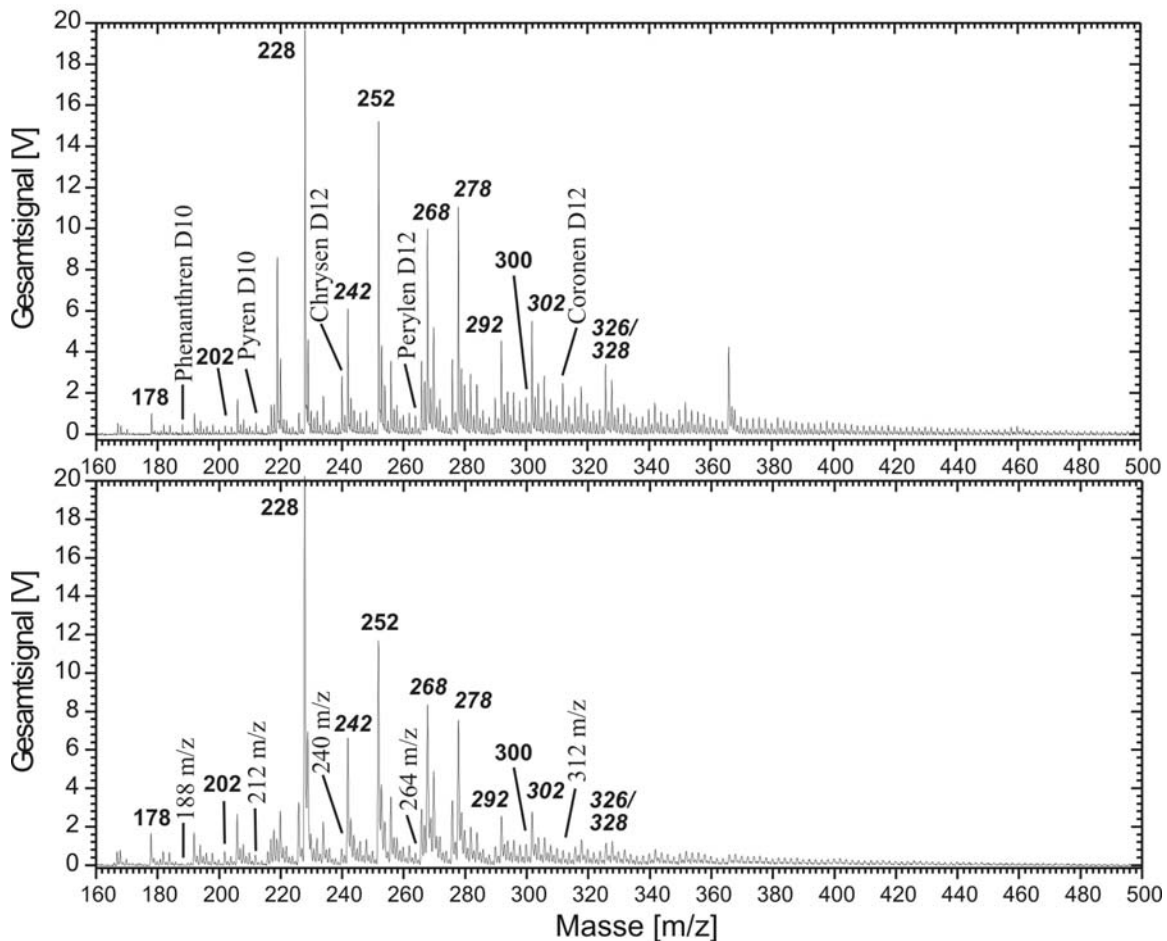
**Abbildung 94:** Desorptionsspektren eines Glasfaser-Filtermaterials, wie es zum Sammeln der weiter unten untersuchten Rußproben verwendet wurde. A: Filter mit 5  $\mu\text{l}$  PAK-Mix; die deuterierten PAK-Massen sind markiert; B: Blank-Filter ohne Probe (Hintergrund), gleiche Skala wie A; C: Blank-Filter,  $10^4$ -fach vergrößert. REMPI-Wellenlänge: 275 nm, IR-Energie: 1,5 mJ

**Tabelle 14:** Absolute Nachweisgrenzen der fünf desorbierten Standardsubstanzen auf Glasfaser-Filtermaterial. REMPI-Wellenlänge war jeweils 275 nm

d-PAK	NWG [pg]
Phenanthren D10	268
Pyren D10	338
Chrysen D12	13
Perylen D12	394
Coronen D12	151

Für das im folgenden betrachtete Summenspektrum (Abbildung 95) wurden 5 µl verdünnter Standardlösung (1:10) auf den Probensteller aufgebracht, was bei einer homogenen Verteilung einer bestrahlten Menge von 2,15 µl entspricht. Bei einer (verdünnten) Konzentration von 1 mg/l (s.o.) ergibt sich eine Absolutmenge jeder einzelnen desorbierten deuterierten Standardsubstanz von 2,15 ng.

Zur Massenbestimmung der Proben wurde zunächst ein mit Haftgrund versehener Probensteller auf einer Präzisionswaage gewogen ( $m_{\min} = 100 \mu\text{g}$ ). In einer zweiten Messreihe ( $n = 3$ ) wurde das mittlere Gewicht des Probenstellers mit Probe bestimmt, der Meßfehler betrug etwa  $\pm 100 \mu\text{g}$ . Das so ermittelte Maximalgewicht einer Rußprobe betrug 300 µg. Somit erhält man (obere) Konzentrationen von jeweils 38 mg/kg Ruß.



**Abbildung 95:** Desorptionsspektren eines Probenstandards urbaner partikulärer Materie (NIST Standard-Referenzmaterial SRM 1648). Oben: mit 5 µl PAK-Mix, Verdünnung 1:10, unten: ohne PAK-Mix, deuterierte und undeuterierte PAK-Massen sind markiert, zusätzlich nachgewiesene Verbindungen sind kursiv beschriftet; REMPI-Wellenlänge: 275 nm

Beispielhaft ist in Abbildung 95 oben das Desorptionsspektrum einer Probe urbaner Partikel dargestellt. Die REMPI-Wellenlänge betrug 275 nm, die Energie des IR-Lasers 1 mJ. Zum Vergleich ist im unteren Teil der Abbildung das Spektrum einer undotierten Probe dargestellt, anhand derer der Untergrund auf den einzelnen deuterierten PAK-Massen bestimmt werden konnte. Es wurden (obere) Nachweisgrenzen zwischen 29,6 µg/kg für d-Chrysen und 1130 µg/kg für d-Pyren ermittelt.

**Tabelle 15:** Nachweisgrenzen der fünf desorbierten Standardsubstanzen auf verschiedenen Typen von Desorptionsproben. REMPI-Wellenlänge war jeweils 275 nm

<b>Probe d-PAK</b>	<b>Printex® 90 (300 µg)</b>	<b>Holzverbrennungs- ruß (300 µg)</b>	<b>Erde (7 mg)</b>	<b>Urban Particles (700 µg)</b>
Phenanthren D10	21,2 µg/kg	856 ng/kg	9,0 µg/kg	167,8 µg/kg
Pyren D10	27 µg/kg	1158 ng/kg	k. A.	1130 µg/kg
Chrysen D12	15,9 µg/kg	1668 ng/kg	3,4 µg/kg	29,6 µg/kg
Perylen D12	43,8 µg/kg	8529 ng/kg	49,8 µg/kg	237,5 µg/kg
Coronen D12	67,2 µg/kg	33268 ng/kg	3,6 µg/kg	35,3 µg/kg

Eine Zusammenstellung aller errechneten Werte für alle untersuchten Probentypen zeigt Tabelle 15. Printex® 90 ist ein schwarzer Kohlenstoff (*carbon black* oder *furnace black*), bestehend aus Ultrafeinpartikeln mit einer Partikelgröße von 14 nm, der vorwiegend als Druckerpigment verwendet wird.

Die Werte der Rußproben können mit den Daten einer kürzlich erschienen Veröffentlichung verglichen werden. Kalberer *et al.* stellten quantitative Analysen an Aerosolpartikeln an und erreichten für Phenanthren, Pyren, Chrysen, Benzo[e]pyren und Benzo[ghi]perylen Nachweisgrenzen im Bereich von 100 pg absolut [Kalb 2002]. Bei einer Umrechnung der in Tabelle 15 präsentierten Werte für Holzverbrennungsruß ergibt sich im Fall von Phenanthren eine bis zu 10<sup>3</sup>-fach bessere Nachweisgrenze.

### 6.2.3 Konzentrationen ausgewählter Substanzen an zwei Beispielen: NIST Standard-Referenzmaterial SRM 1648 und kontaminierte Erde

Im Fall der kontaminierten Erde liegen Vergleichsmessungen an Hamburger Oberböden aus nicht direkt kontaminierten Lagen vor. Die Vergleichsdaten (jeweils Maximalwerte) liegen in derselben Größenordnung wie die von uns gemessenen Werte: Phenanthren: 6,36 mg/kg,

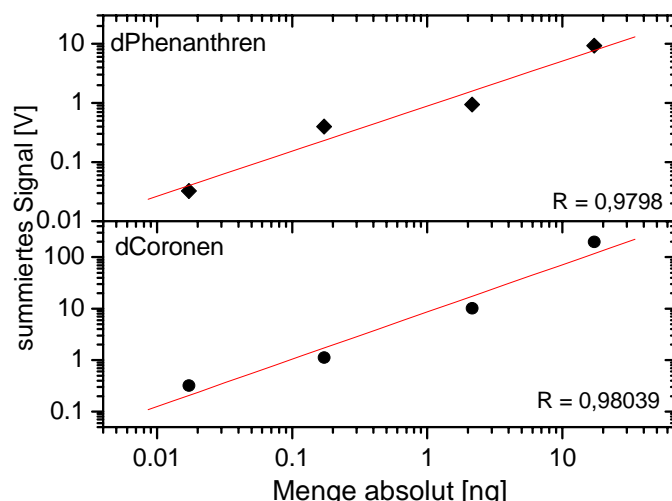
Pyren: 7,51 mg/kg, Chrysen: 3,83 mg/kg [Gras 2000]. Die Gehalte an Perylen und Coronen wurden nicht bestimmt.

**Tabelle 16:** Konzentrationen ausgewählter PAK in NIST SRM 1648 und kontaminierter Erde

PAK	Masse [amu]	NIST SRM 1648	kontaminierte Erde
		Konzentration [mg/kg]	Konzentration [mg/kg]
Phenanthren	178	6,85	22,30
Pyren	202	2,26	7,13
Chrysen	228	21,28	14,47
Perylen	252	52,59	53,81
Coronen	300	2,27	0,13

#### 6.2.4 Linearität der Methode

Eine weitere wichtige Kenngröße jeder analytischen Methode ist ihre Linearität. Sie wurde mit unterschiedlichen Verdünnungsstufen des oben erwähnten deuterierten PAK-Probenstandards gewonnen. Die Auftragung von Meßwerten bei unterschiedlichen Konzentrationen der Standardsubstanzen ergibt über einen Bereich von drei Größenordnungen einen linearen Zusammenhang, wie in Abbildung 96 dargestellt. Dabei beträgt die Korrelation in beiden gezeigten Fällen 98% oder mehr.



**Abbildung 96:** Linearität der LD-REMPI-TOFMS-Methode für deuterierte PAK-Standardsubstanzen (Matrix: Printex<sup>®</sup> 90). Fehlerbalken zu klein für Darstellung

### 6.3 Untersuchung reiner Holzproben

Es sollte versucht werden, bereits das unverbrannte Rohmaterial zu vermessen, um z.B. Unterschiede in den Holzarten auch massenspektrometrisch belegen zu können. Dabei wurde der in Kapitel 4.2 beschriebene Aufbau zur Laserdesorption mit einem CO<sub>2</sub>-Laser verwendet, wobei Letzterer in dieser Anwendung das pulverisierte Holz gleichzeitig desorbierte und teilweise pyrolysierte. Die gewählte Ionisationslaserwellenlänge betrug für alle Proben 275 nm. Die Probe wurde durch Feilen pulverisiert und in dieser Form auf das Klebeband aufgebracht.

Folgende Hölzer wurden ausgewählt:

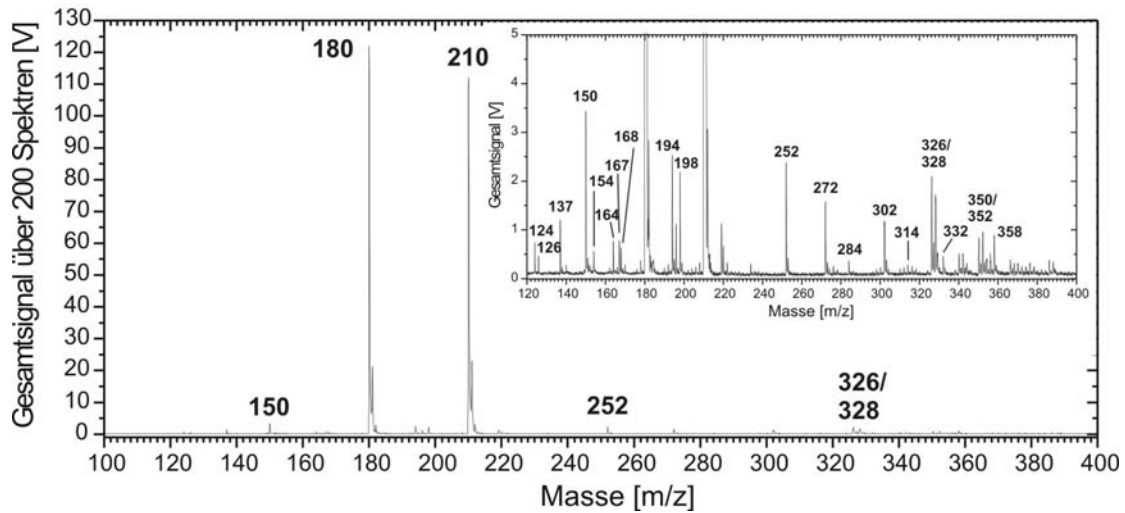
- Buche (*Fagus sylvatica* L., Hartholz), Kernbereich
- Fichte (*Picea abies* (L.), Weichholz), Kernbereich
- zwei Holzproben aus der VR Congo (Kooperation mit Herrn Prof. Kasende Okuma):
  - Probe#1: *Persea Americana* Mill. (Familie *Lauracea*), ein Avocadogewächs
  - Probe#2: *Millettia laurentii* De Wild (Wengé), ein verbreitetes Handelsholz (siehe [*Rich 2000*]),  
jeweils vom Kernbereich und von der Innenseite der Rinde

#### **Buchen- und Fichtenholz**

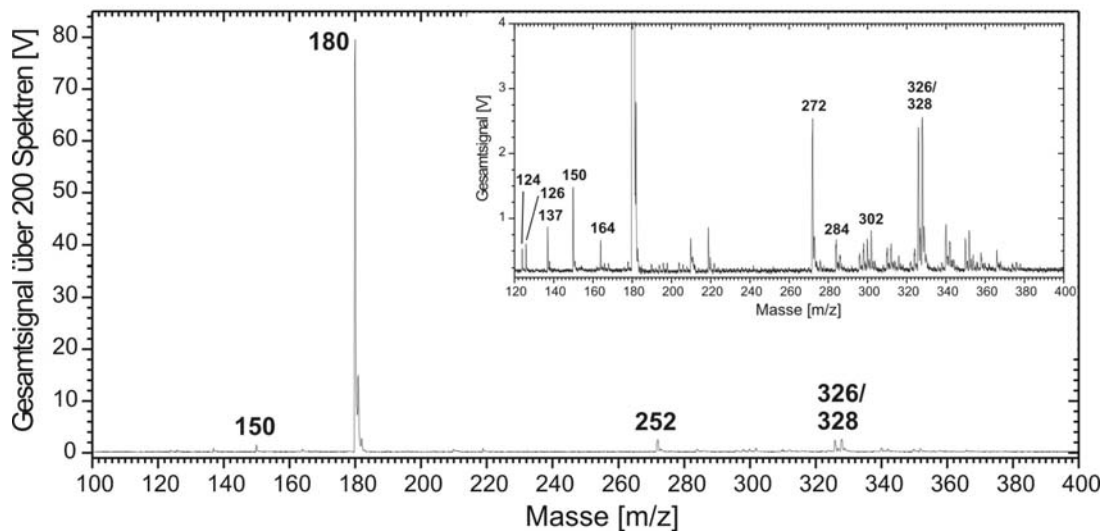
Das aufgenommene Spektrum (Abbildung 97) der Buchenholz-Probe (Hartholz) wird dominiert von den beiden Lignin-Bestandteilen Coniferyl-Alkohol (180 m/z) und Sinapyl-Alkohol (210 m/z), die Bausteine des Hartholz-Lignins sind (vgl. Kapitel 2.1) und bereits mittels REMPI nachgewiesen wurden [*Hage 1994*]. In Übereinstimmung mit diesen Daten konnten auch deren Fragmente 137 m/z und 167 m/z sowie Guaiacol (2-Methoxyphenol, 124 m/z) und dessen Derivate (150, 164, 178 m/z) und Syringol (2,6-Dimethoxyphenol, 154 m/z) und Derivate (194, 208 m/z) detektiert werden. Bei den höheren Massen treten neben den von van der Hage *et al.* gemessenen sauerstoffhaltigen Verbindungen (272, 284, 302, 314, 332 m/z) typische PAK-Massen auf (252, 302, 326, 350, 352 m/z). Für die Massen 326 und 328 m/z schlagen van der Hage *et al.* weitere Oxy-Verbindungen vor ([*Hage 1993*], siehe Tabelle 17), ein Auftreten schwerer PAK bei der Holzpyrolyse wird durch die Literatur gestützt [*Evans 1987a*].

Van der Hage *et al.* verwendeten einen vergleichbaren experimentellen Aufbau mit einem CO<sub>2</sub>-Laser (10,6 μm, 10 μs), der ihnen zur Blitz-Pyrolyse diente, sowie einem durchstimmbaren BBO-Lasersystem zur Erzeugung der ionisierenden UV-Strahlung [Hage 1993].

Eine Zusammenstellung aller bei der Holzpyrolyse nachgewiesenen Verbindungen liefert Tabelle 17 am Ende dieses Abschnittes.



**Abbildung 97:** Summenspektrum von Buchen-Kernholz bei einer Wellenlänge von 275 nm, vergrößerte Darstellung im eingesetzten Spektrum

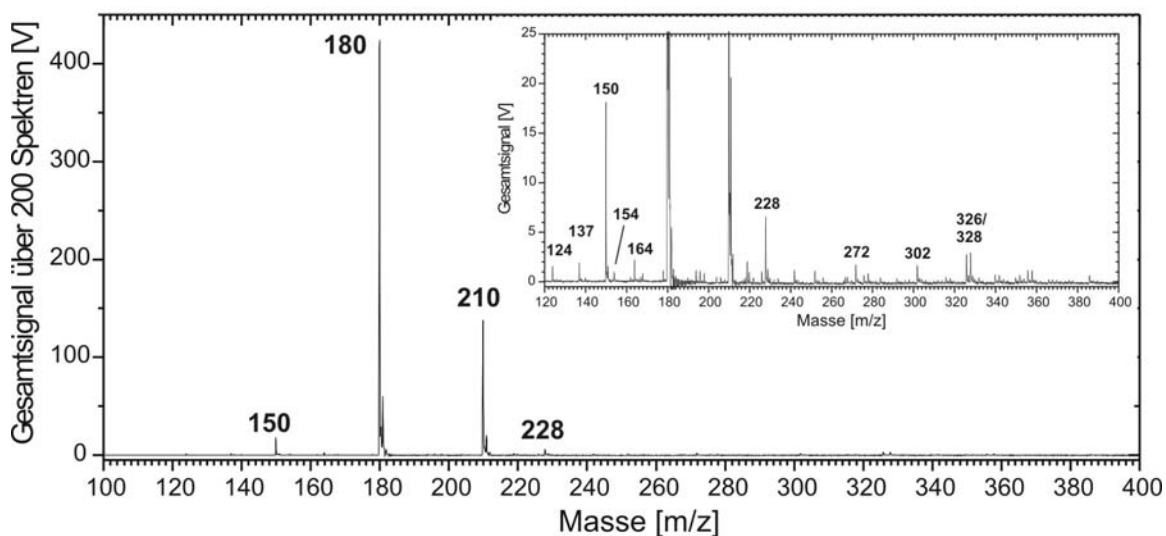


**Abbildung 98:** Summenspektrum von Fichten-Kernholz, Wellenlänge: 275 nm, vergrößerte Darstellung im eingesetzten Spektrum

Zum Vergleich ist in Abbildung 98 das Spektrum einer Weichholzprobe gezeigt. Der augenfälligste Unterschied ist die Abwesenheit des Sinapyl-Alkohols (210 m/z), der im Weichholz-Lignin nicht vorkommt. Auch Syringol und dessen Derivate fehlen ganz, was ein weiteres Unterscheidungskriterium darstellt, zudem sind kaum PAK-Massen vorhanden.

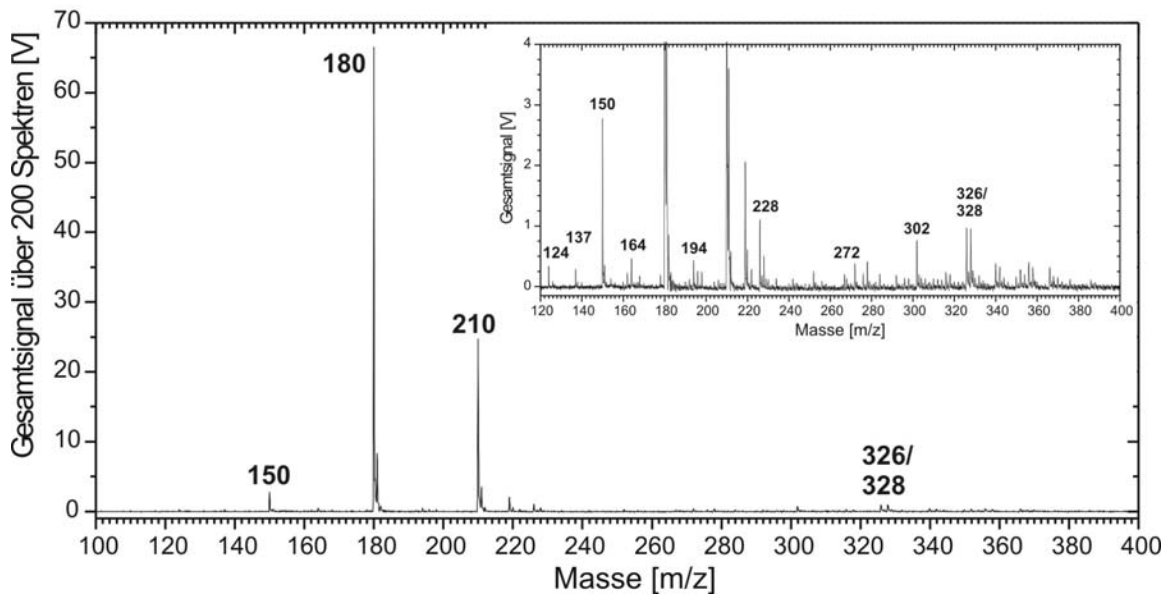
### Kongolesische Harthölzer

Das Pyrolyse-Spektrum einer Kernholz-Probe der kongolesischen *Persea Americana* Mill. (Abbildung 99) zeigt deutliche Unterschiede zur einheimischen Buche. Einerseits ist Sinapyl-Alkohol stark abgereichert, was für eine Mischform zwischen Hart- und Weichholz spricht. Zudem treten zwar Guaiacol und einige Derivate auf, doch die Signale der Syringole sind stark vermindert. Chrysen (228 m/z) wird zusätzlich detektiert, dafür ist der Anteil der schwereren PAK deutlich kleiner, was eher dem Fichtenholz-Spektrum entspricht. Das zum Vergleich in Abbildung 100 gezeigte Pyrolyse-Spektrum einer Rindenprobe derselben Holzsorte zeigt keine nennenswerten Unterschiede.

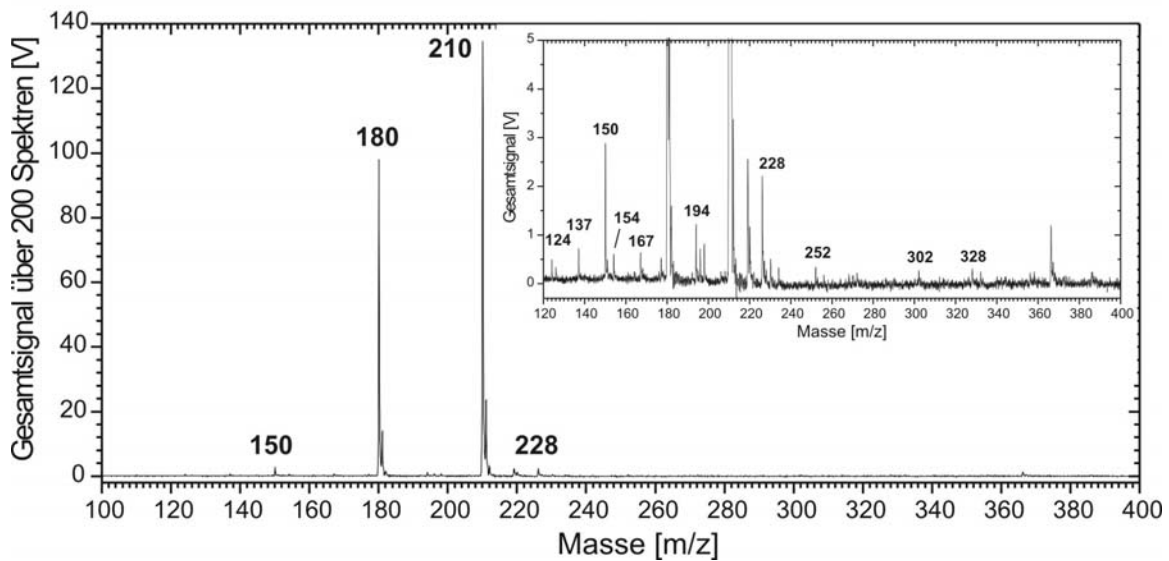


**Abbildung 99:** Summenspektrum einer kongolesischen Hartholzprobe (*Persea Americana* Mill., Kernholz), Wellenlänge: 275 nm, vergrößerte Darstellung im eingesetzten Spektrum

Das in Abbildung 101 dargestellte Spektrum einer Probe des Handelsholzes Wengé zeigt ein völlig anderes Bild: Hier dominiert Sinapyl-Alkohol das Spektrum, die Syringol-Derivate sind wieder deutlicher vertreten. Mit Ausnahme von 252 m/z und dem erneut vorhandenen Chrysen sind fast keine schweren Verbindungen nachweisbar.



**Abbildung 100:** Summenspektrum einer kongolesischen Hartholzprobe (*Persea Americana* Mill., Rinde), Wellenlänge: 275 nm, vergrößerte Darstellung im eingesetzten Spektrum



**Abbildung 101:** Summenspektrum einer zweiten kongolesischen Hartholzprobe (*Millettia laurentii* De Wild, Wengé; Kernholz), Wellenlänge: 275 nm, vergrößerte Darstellung im eingesetzten Spektrum



**Tabelle 17:** Produkte der Lignin-Pyrolyse und weitere in Holzproben detektierte Verbindungen (nach [Hage 1994]); H: Hartholz, W: Weichholz, K: Holzproben Kongo

Masse [m/z]	zugeordnete Verbindungen	Summenformel	Vorkommen
126	2-Methyl-3-hydroxy-4-pyron	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	H, W
180	Coniferyl-Alkohol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	H, W, K
210	Sinapyl-Alkohol	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	H, K
124	Guaiacol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	H, W, K
150	4-Vinylguaiacol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	H, W, K
164	4-Propenylguaiacol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	H, W
178	4-(1-Oxopropen-2-yl)guaiacol	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	H
154	Syringol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	H, K
194	4-Propenylsyringol	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	H, K
196	4-Propylsyringol, 4-Ethansylsyringol, 4-Acetylsyringol	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> ?	H
198	4-Carboxysyringol	?	H
208	4-(1-Oxopropen-2-yl)syringol	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	H
228	Chrysen	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	K
252	Benzofluoranthene, Perylen	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	H, W
272	Dimethoxydihydroxystilben	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	H
284	Trimethoxyhydroxyphenanthren	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	H
302	Trimethoxydihydroxystilben	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	H
314	Tetramethoxyhydroxyphenanthren	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	H
326		C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	H, W
328		C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	H, W
332	Tetramethoxydihydroxystilben	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	H

## 6.4 Untersuchung von Rußproben aus der Holzverbrennung

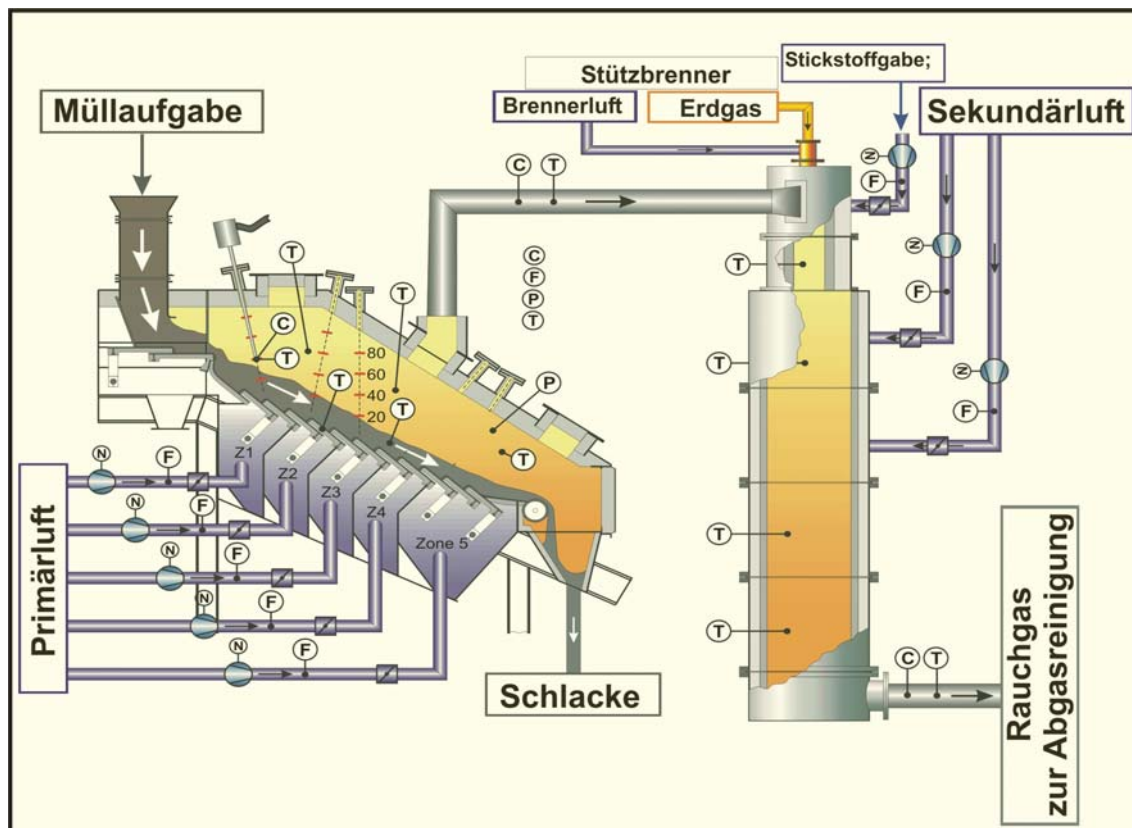
### 6.4.1 Untersuchung von Rußproben aus der Brennkammer einer Pilotverbrennungsanlage: Vergleich von Ergebnissen von LD-REMPI- und Lasermikrosonden-MS

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zehn Rußproben mittels Laserdesorption vermessen werden, die bereits bei früheren Messungen der Arbeitsgruppe mit der Methode der Fourier-Transform-Laser-Mikrosonden-Massenspektrometrie (FT-LMMS, siehe Kapitel 3.2.2) analysiert worden waren [Zimm 2000a]. Aufbau und Funktionsweise des verwendeten Spektrometers kann dieser Quelle entnommen werden. Ein Hauptunterschied zur LD-REMPI-Methode ist die Verwendung eines einstufigen Desorptions-Ionisationsprozesses, wobei ein gebündelter UV-Laserstrahl mit 266 nm Wellenlänge zum Einsatz kam. Dabei werden die adsorbierten Moleküle gleichzeitig desorbiert und ionisiert. Für die LD-REMPI-Messungen wurden dieselbe Ionisationswellenlänge sowie eine Desorptionsenergie von 1,4 mJ gewählt.

Die Rußproben stammen von derselben Pilotverbrennungsanlage, die in Kapitel 5.6 anhand eigener Messungen vorgestellt wurde. Sie wurden während der Verbrennung von Altholz in verschiedenen Primärluftzonen und in unterschiedlichen Höhen über dem Brennbett genommen. Eine schematische Ansicht der Anlage mit den Probenahmestellen zeigt Abbildung 102. Im folgenden sind jeweils die Ergebnisse der FT LMMS-Messungen den eigenen Daten gegenübergestellt. Die mittels LD-REMPI vermessenen Proben wurden mit einem PAK-Standard versetzt (vgl. Kapitel 6.2), um die Quantifizierung einiger Verbindungen zu ermöglichen. Die Herkunft der zehn nummerierten Proben zeigt Tabelle 18, eine Zusammenstellung der beobachteten Peakmassen und beispielhafte Zuordnungen zu typischen PAK sind in Tabelle 19 wiedergegeben.

**Tabelle 18:** Herkunft der zehn analysierten Rußproben (nach [Zimm 2000a]). Position: A: Rostanfang, B: erstes Drittel, C: Rostmitte

Probe	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10
Position/ Höhe	A 70 cm	A 40 cm	B 80 cm	B 60 cm	B 40 cm	B 25 cm	C 40 cm	C 50 cm	C 60 cm	C 80 cm
T [K]	1000	950	1100	1100	1150	1150	1100	1200	1200	1200



**Abbildung 102:** Probenahmestellen der Rußproben #1 bis #10, Pilotverbrennungsanlage der CUTEC, Clausthal-Zellfeld

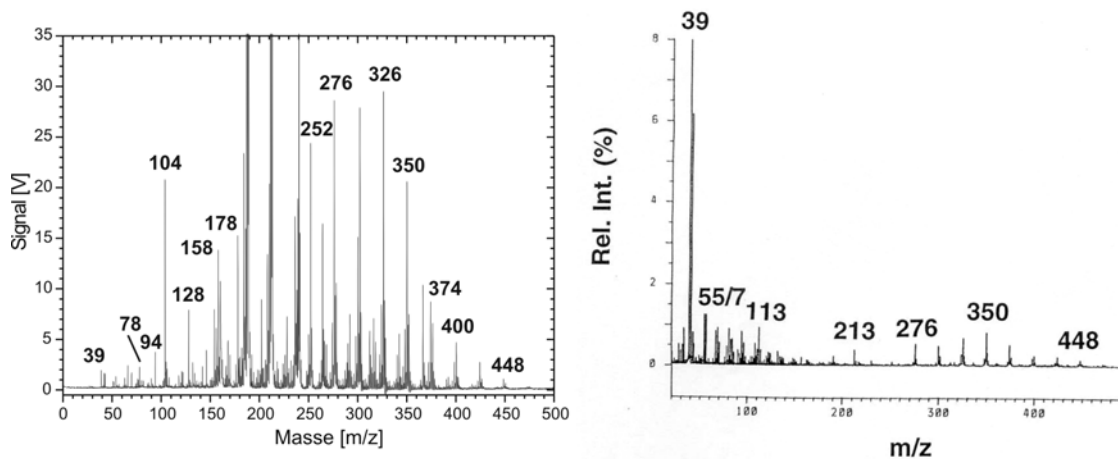
### Allgemeines

Bei den meisten mit LD-REMPI vermessenen Proben sind die leichtflüchtigen PAK im Vergleich zu den FT LMMS-Spektren deutlich stärker vertreten. Dies hängt mit der unterschiedlichen Art des Desorptionsprozesses zusammen. Die zeitlich versetzte und sanftere IR-Desorption führt zu einer geringeren Zahl an Fragmenten, was die Verarmung des Massenbereichs zwischen 150 m/z und 250 m/z eines FT LMMS-Spektrums zu erklären vermag. Dieser Effekt ist in Abbildung 103 demonstriert, in welcher jeweils der Massenbereich zwischen 0 und 500 m/z dargestellt ist. Im Gegensatz zum FT LMMS-Spektrum dominieren im LD REMPI-Spektrum die an erster Stelle interessierenden schweren PAK mit Massen von 252 m/z und darüber, weiterhin lassen sich in der mehrere Jahre alten Probe noch eine ganze Reihe leichterer Aromaten wie Phenanthren, Naphthalin und Benzol nachweisen. Stark vertreten sind neben Styrol (104 m/z) auch Phenol, Alkyl-Naphthalin (156 m/z) und Alkyl-Inden (158 m/z). Kalium (39 m/z), im FT LMMS-Spektrum der dominierende

Peak, ist im LDI-Spektrum nur schwach vertreten, die große Zahl von Fragmentationen zwischen 0 und 150 m/z tritt bei der LDI-Methode nicht auf.

**Tabelle 19:** In den Ruproben aus der Pilotverbrennungsanlage beobachtete Peakmassen und typische PAK-Vertreter (nach [Zimm 2000a])

Masse [amu]	Formel	mögliche Verbindungen
250	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub>	Corannulen
252	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	Perylen, Benzo[ <i>a</i> ]pyren, Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthen
276	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	Anthanthren, Benzo[ <i>ghi</i> ]perylen
278	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	Dibenzoanthracene
300	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	Coronen
302	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	Benzo[ <i>b</i> ]perylen, Dibenzo[ <i>a,k</i> ]fluoranthen
324	C <sub>26</sub> H <sub>12</sub>	Cyclopenta[ <i>bc</i> ]coronen
326	C <sub>26</sub> H <sub>14</sub>	Dibenzo[ <i>a,ghi</i> ]perylen, Peropyren
348	C <sub>28</sub> H <sub>12</sub>	Dicyclopenta[ <i>bc,hi</i> ]coronen
350	C <sub>28</sub> H <sub>14</sub>	Benzo[ <i>a</i> ]coronen
374	C <sub>30</sub> H <sub>14</sub>	Dibenzo[ <i>a,bc</i> ]coronen
376	C <sub>30</sub> H <sub>16</sub>	1.2,7.8-Dibenzoanthracen
398	C <sub>32</sub> H <sub>14</sub>	Ovalen
400	C <sub>32</sub> H <sub>16</sub>	Dibenzocoronene, Periflanthen
424	C <sub>34</sub> H <sub>16</sub>	Benzonaphtocoronen
448	C <sub>36</sub> H <sub>16</sub>	Benzo[ <i>a</i> ]ovalen
472	C <sub>38</sub> H <sub>16</sub>	Dibenzo[ <i>a,bc</i> ]ovalen
474	C <sub>38</sub> H <sub>18</sub>	Dibenzo[ <i>jk,uv</i> ]dinaphtho[2,1,8,7- <i>defg</i> :2',1',8',7'- <i>opqr</i> ]pentacen



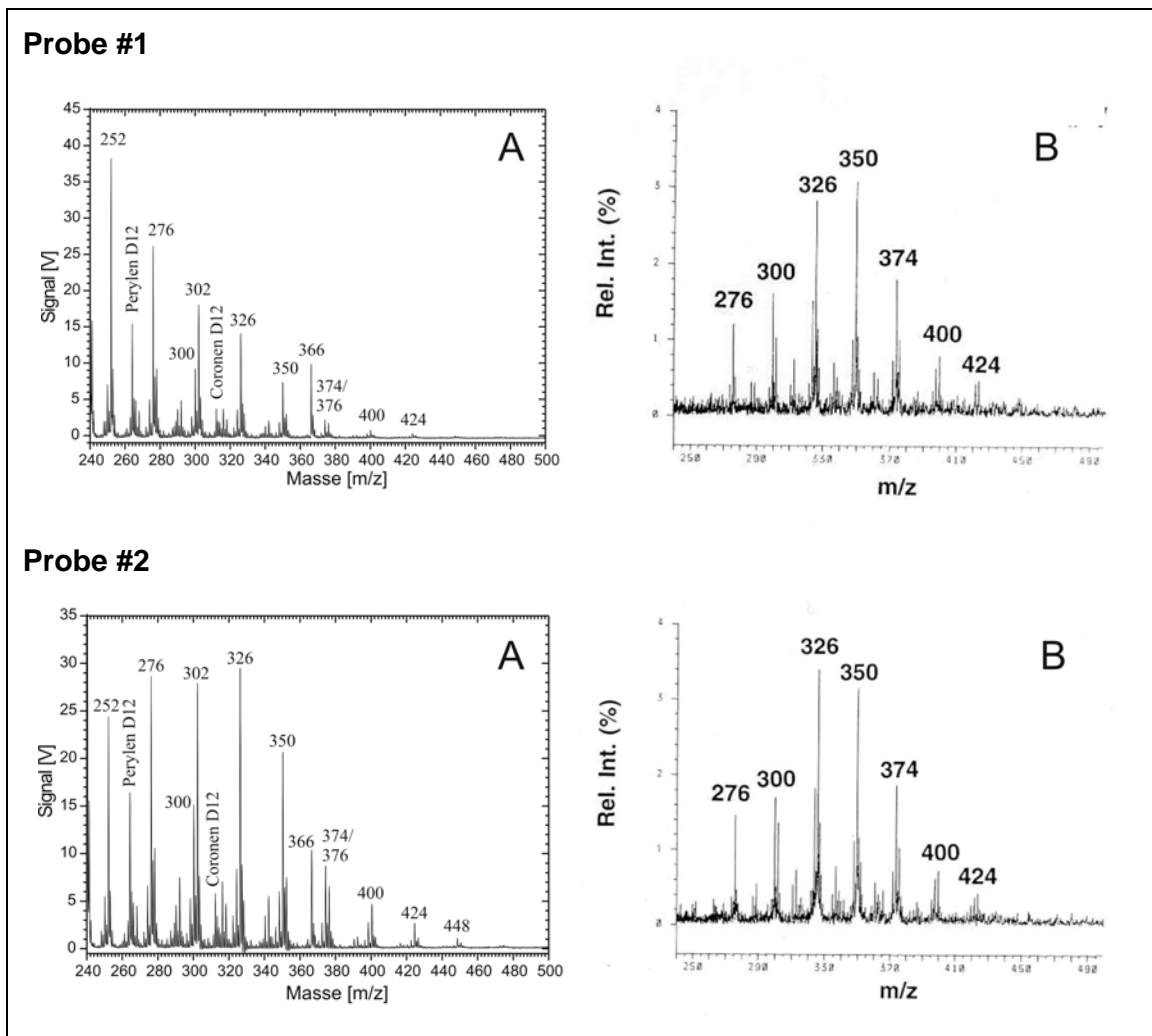
**Abbildung 103:** Vergleich zweier Gesamtspektren (0 - 500 m/z) für LD-REMPI (links, mit PAK-Standard) und FT-LMMS (rechts)

### Proben #1 und #2

Die Summenspektren der in der vorderen Rostzone genommenen Proben #1 und #2 sind in Abbildung 104 gezeigt. Während die FT-LMMS-Spektren fast das identische PAK-Muster aufweisen, sind in den LD-REMPI-Spektren deutliche Unterschiede auszumachen. So ist im Fall der ersten Probe aus der ersten Rostzone ein exponentieller Abfall des Signals bereits ab der Masse 252 m/z zu beobachten, näher am Brennbett (Probe #2) sind jedoch fast gleiche Anteile der PAK bis Masse 326 m/z vorhanden. Wie bei den meisten übrigen Proben sind die leichten PAK im Vergleich zu den FT LMMS-Spektren deutlich stärker vertreten (s.o.).

In Abbildung 105A sind LDI-Spektren von Proben aus der zweiten Rostzone (erstes Drittel) gezeigt. Wiederum werden die leichteren PAK bevorzugt nachgewiesen, wobei das Muster der Proben #3 bis #5 nahezu identisch ist. Der Schwerpunkt der Verteilung liegt hier durchweg bei 276 m/z. Probe #6 zeigt den höchsten Peak bei 252 m/z und absolut gesehen die mit Abstand höchste Signalintensität aller zehn LDI-Spektren. Sie wurde von allen Proben dem Rost am nächsten entnommen (25 cm). Das im Vergleich zu den übrigen Chargen dieser Rostzone zur Masse 252 m/z verlagerte Maximum der PAK-Verteilung im LDI-Spektrum findet seine Entsprechung in einem außergewöhnlich großen Peak auf dieser Masse im FT LMMS-Spektrum (vgl. Abbildung 105B, Probe #6) und einer Verlagerung des PAK-Maximums zur Masse 276 m/z hin. Einmal mehr wird hier die unterschiedliche Sensitivität der beiden Methoden bezüglich Massen über 200 m/z deutlich. Das Alter der Proben zum

Zeitpunkt der Messungen scheint keine Rolle zu spielen, da es aufgrund der Verflüchtigung leichter Verbindungen einen umgekehrten Effekt erwarten ließe.



**Abbildung 104:** Desorptionsspektren der Rußproben #1 und #2; A: LD-REMPI, B: FT-LMMS

Die Spektren der Proben aus der mittleren Rostzone sind in Abbildung 106 dargestellt und zeigen mit Ausnahme der in der größten Entfernung vom Brennbett gewonnenen Probe #10 kleine PAK-Signale. Dies steht im Einklang mit den FT-LMMS-Messungen, die für Probe #7 gar keine PAK identifizieren konnten. Hier zeigt sich die Stärke der LD-REMPI-Methode, die trotz der schwachen Signale Spektren mit einem reichen Muster bis hinauf zu Masse 474 m/z liefert. Schwerpunkt des PAK-Musters der Proben #7 bis #9 ist die Masse 326 m/z. Das Spektrum der Probe #10 weist ein Muster auf, welches dem der Probe #2 aus der vorderen Rostzone (40 cm Höhe) ähnelt.

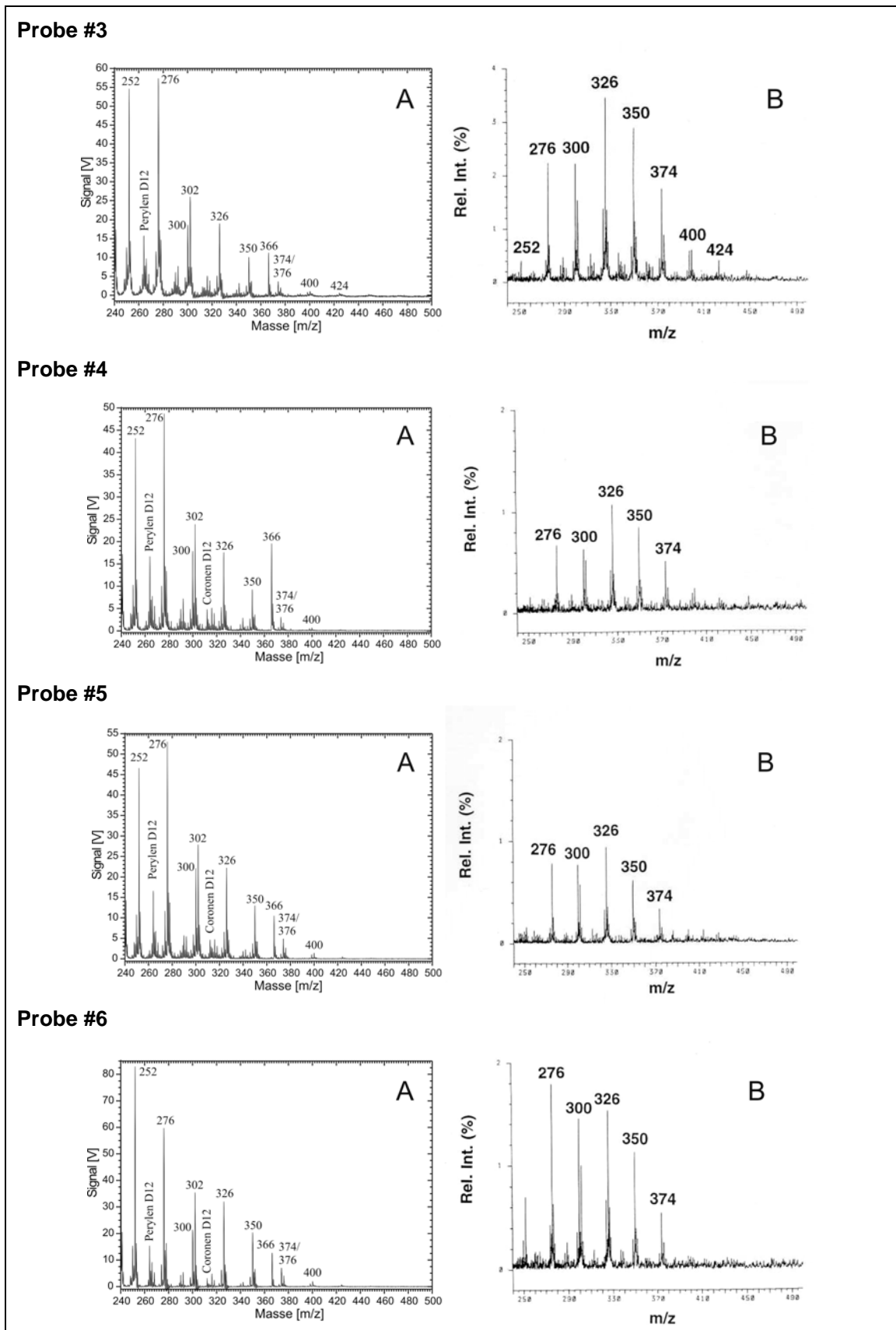


Abbildung 105: Desorptionsspektren der Rußproben #3 bis #6; A: LD-REMPI, B: FT-LMMS

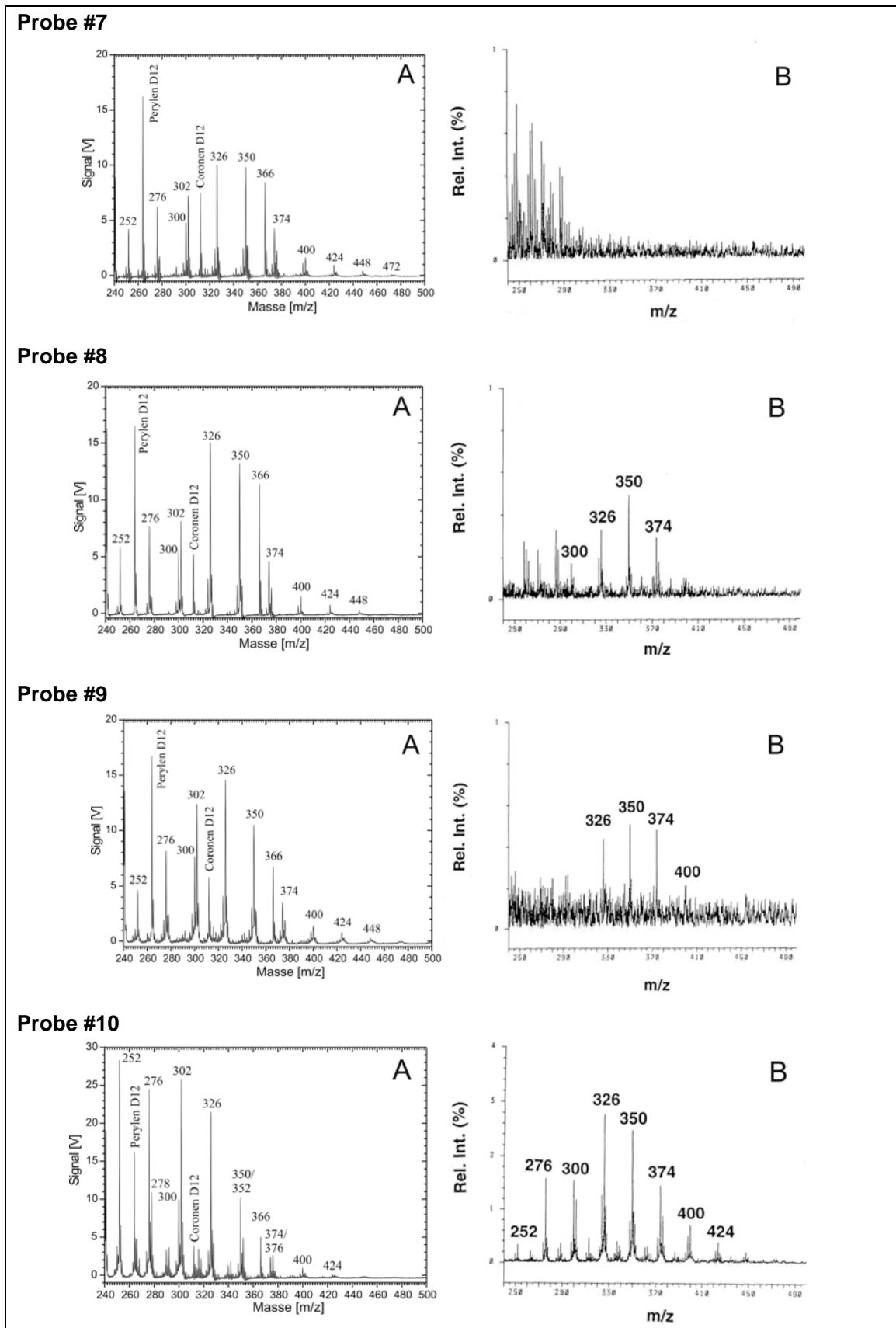


Abbildung 106: Desorptionsspektren der Rußproben #7 bis #10; A: LD-REMPI, B: FT-LMMS



Übereinstimmend finden beide Methoden unterschiedliche Mengen an PAK sowie deutliche Unterschiede im PAK-Muster an den drei beprobten Rostzonen. Vor allem das Fehlen höherer PAK in den Proben #4 bis #6 und die Übereinstimmung der Proben #2 und #10 belegen, daß beide Methoden gleichermaßen zur qualitativen Analyse partikelgebundener PAK geeignet sind. Auch weisen beide Datensätze – mehr oder weniger deutlich – mit zunehmender Entfernung vom Ort der Brennstoffzufuhr eine Verschiebung des Musterschwerpunktes zu höheren Massen hin auf. Dies läßt sich erklären durch molekulare Wachstumseffekte der PAK mit zunehmender Reaktionszeit [Melt 1998]. Im Gegensatz zu FT-LMMS zeigen die LD-REMPI-Spektren das stärkere Signal eher in der zweiten Rostzone (erstes Drittel). Zu diesem Ort könnten große Mengen PAK-beladener Rußpartikel transportiert worden sein, die bei der schwelenden Verbrennung nahe der Brennstoffzugabe entstehen.

Das ausgeprägte PAK-Muster des LD REMPI-Spektrums von Probe #7 stellt einen der wesentlichen Unterschiede zu den Daten der Vergleichsmethode dar. Während in den eigenen Spektren PAK bis zur Masse 474 m/z identifiziert werden können, sind mit FT-LMMS gar keine PAK nachzuweisen. Eine Ursache ist die höhere Nachweisgrenze der FT LMMS-Methode, bei der in dem auf 5 µm fokussierten Laserstrahl viel weniger Ionen als in dem einige Millimeter großen REMPI-Ionisationslaserstrahl entstehen. Ein weiterer Grund für die Abweichung von den Mustern der anderen Proben derselben Rostzone könnte die geringere Temperatur an diesem Ort zur Zeit der Probenahme sein (siehe Tabelle 18). Dies spricht für die Ausbildung kühlerer Stellen im Brennbett, was zu lokalen, unvollständigen Verbrennungseignissen und damit zur Bildung PAK-beladener Rußpartikel führen könnte.

Die Konzentrationen der beiden PAK, deren deuterierte Analoge der Probe als interner Standard zugesetzt wurden, wurden quantitativ abgeschätzt und sind für die Proben der einzelnen Rostzonen konsistent. Dabei läßt sich eine eindeutige Zuordnung nur für Coronen (300 m/z) begründen, da zur Masse 252 m/z wahrscheinlich mehrere Verbindungen beitragen (siehe Tabelle 19). Bei einer Konzentration von 132 mg/kg Coronen-D12 ergeben sich für Coronen Konzentrationen von ca. 50 mg/kg in der ersten, 30 mg/kg in der zweiten und 130 mg/kg Ruß in der dritten Rostzone. Auch hier zeigt sich das deutlich abweichende Verhalten von Probe #10, deren Coronen-Konzentration der der ersten Rostzone gleicht.

Die LD REMPI-Daten stützen die von Zimmermann aufgestellte These, daß die Verbrennungsgase, die in der Nähe der Brennstoffzufuhr entstehen, zum Ort der Probe #10 transportiert werden [Zimm 2000a]. Bei der in allen LD-REMPI-Spektren auftretenden Masse 366 m/z handelt es sich um eine bislang nicht identifizierte Kontamination.

Die Tatsache der guten Vergleichbarkeit der mit beiden Methoden erhaltenen Spektren sowie die zu Beginn angesprochene, weitgehende Abwesenheit von Fragmenten und der Nachweis leichterer Aromaten mit der LDI-Methode belegen, daß die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Technik ein geeignetes Werkzeug zum Nachweis aromatischer Kohlenwasserstoffe auf Rußpartikeln darstellt.

#### **6.4.2 Rußproben zu ausgewählten Gasphasen-Messungen**

Die Verfügbarkeit eines Meßinstrumentes für Gas- und Feststoffanalytik ermöglicht über den oben beschriebenen Methodenvergleich hinaus eine Ergänzung der in Kapitel 5 vorgestellten Gasphasen-Daten. Die Analyse der aus den verwendeten Partikelfiltern entnommenen Rußproben führt zu einem vertieften Verständnis der untersuchten Prozesse und Brennstoffe. Sämtliche Messungen wurden bei einer Ionisationswellenlänge von 266 nm bei 200 µJ sowie einer IR-Laserenergie von 800 µJ gewonnen. Die Ergebnisse werden im folgenden dargestellt.

#### **Meßkampagne am Kleinofen**

In Ergänzung zu den in Kapitel 5.3 vorgestellten Daten wurden während der Verbrennung von Weichholz, Spanplatten, Bahnschwellen sowie der beiden afrikanischen Holzarten Rußproben genommen, die mittels Laserdesorption vermessen wurden.

Eine PAK-Verteilung mit einem deutlichen Maximum auf der Masse 276 m/z zeigt das LDI-Spektrum des Weichholzrußes (Abbildung 107). Zusätzlich zu den im vorangegangenen Kapitel beispielhaft identifizierten Verbindungen treten mehrere Massenpeaks auf, die in Tabelle 20 zugeordnet sind.

Sehr interessant ist – im Vergleich zu den Gasphasenmessungen – das Auftreten vieler methylierter bzw. alkylierter Spezies unter den von der Rußoberfläche desorbierten Molekülen. Hier deutet sich der Prozeß der zunehmenden Alkylierung als wesentlicher Schritt

für den Übergang von der Gas- in die Partikelphase an. Zudem konnten leichtflüchtige Spezies wie Phenol, Naphthalin und Phenanthren nachgewiesen werden.

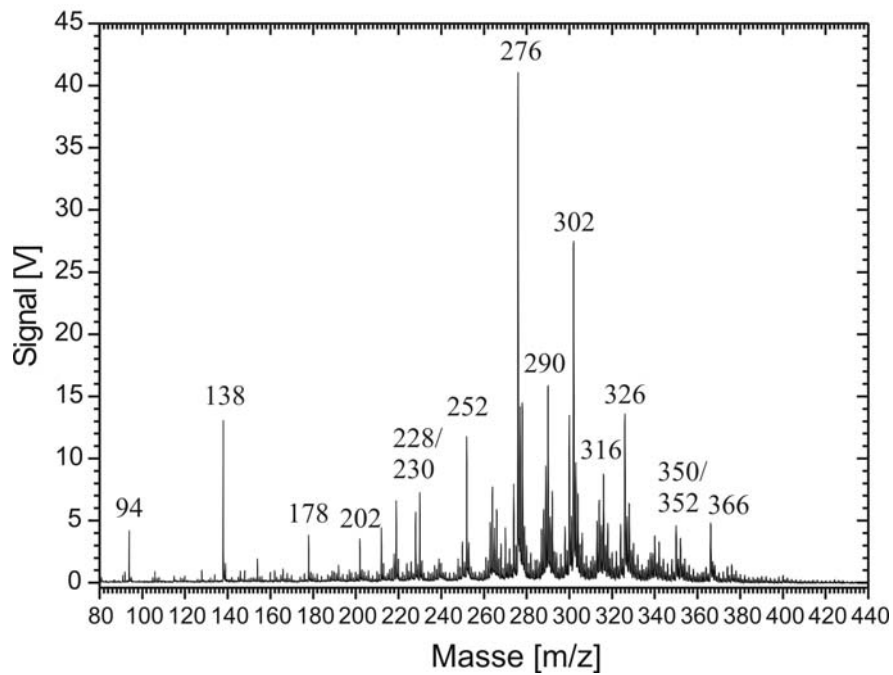


Abbildung 107: Summenspektrum einer Rußprobe aus der Verbrennung von Weichholz im Kleinofen

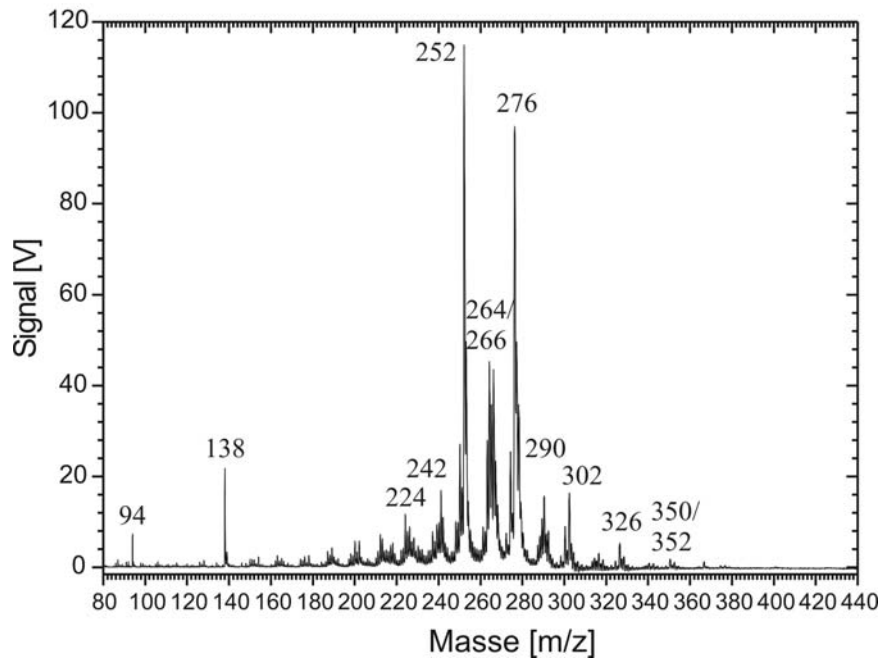
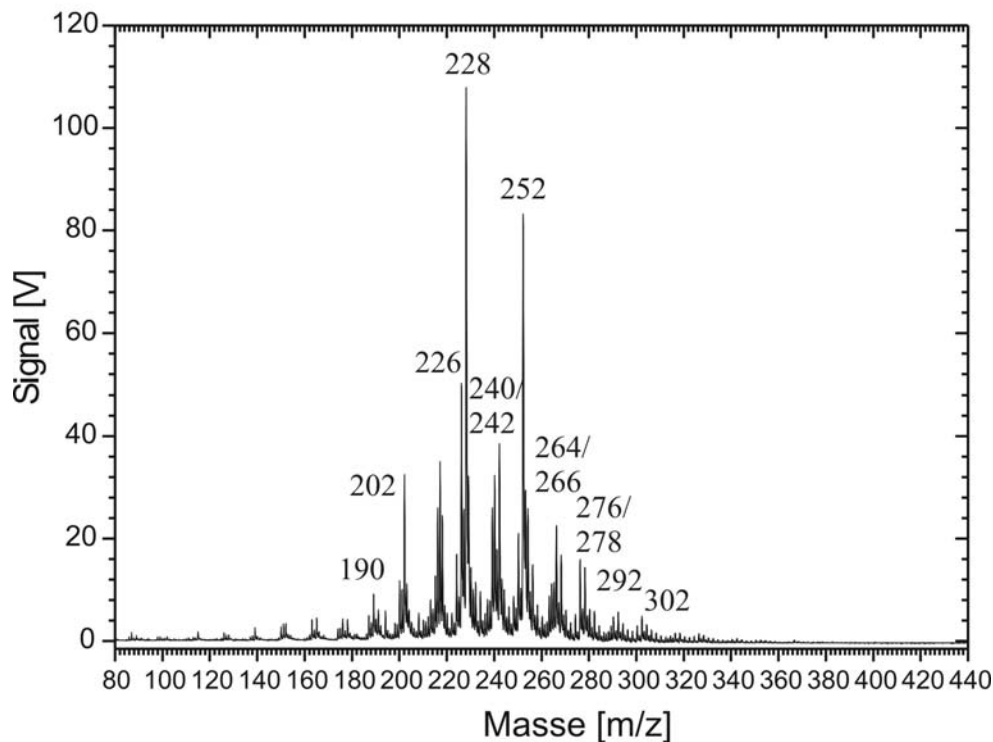


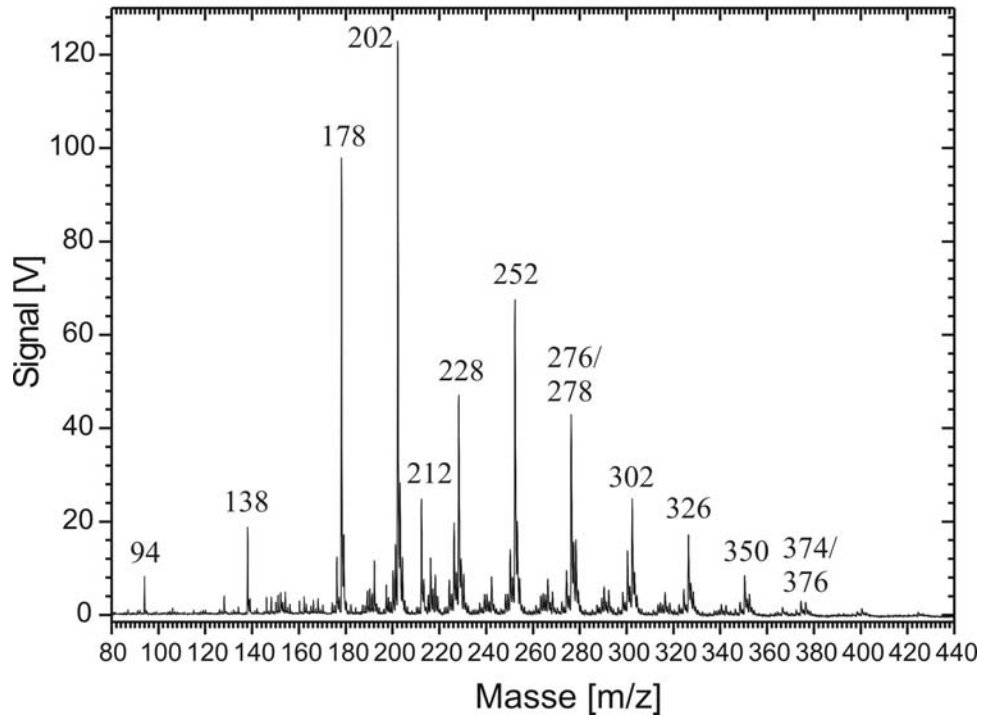
Abbildung 108: Summenspektrum einer Rußprobe aus der Verbrennung von Spanplatten im Kleinofen

Auch die Rußpartikel aus der Spanplatten-Verbrennung im Kleinofen desorbieren einen hohen Anteil methylierter Verbindungen (siehe Abbildung 108), zusätzlich zur Weichholzverbrennung tauchen die Massen 224 m/z, 242 m/z, 250 m/z, 264 m/z und 266 m/z auf (vgl. Tabelle 20), das Maximum liegt bei Masse 252 m/z. Hervorgehoben seien hier die alkylierten Fluorene (250 m/z und 264 m/z), deren Basisverbindung in der Gasphase gemessen wurde und die bei der Spanplatten-Verbrennung offenbar stärker gebildet werden. Insgesamt ist die gemessene Signalintensität knapp dreimal so hoch wie bei der Hackschnitzelverbrennung.

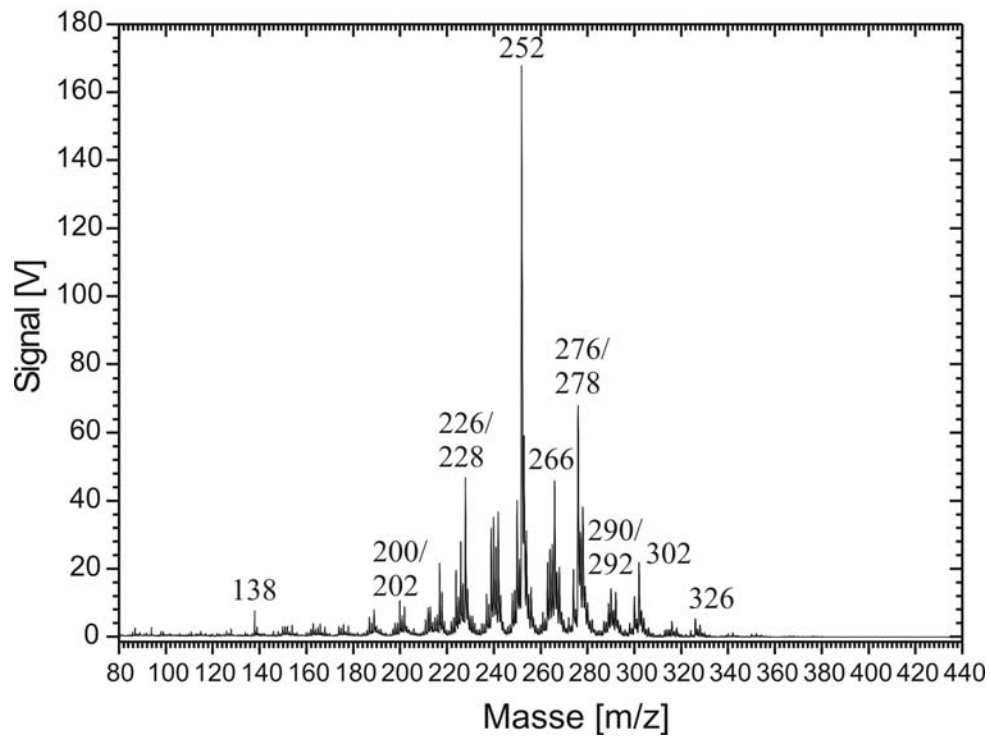
Ebenso hohe Signale treten bei den Rußpartikeln einer Verbrennung von Bahnschwellen auf, wo vor allem Chrysen (228 m/z) nachgewiesen wird und sich das Maximum der Aromaten-Verteilung weiter zu kleineren Massen hin verschiebt. Wie Abbildung 109 zeigt, sind auch Phenol (94 m/z) und Alkyl-Catechol (138 m/z) kaum mehr nachzuweisen, dafür ist Pyren (202 m/z) vermehrt vorhanden.



**Abbildung 109:** Summenspektrum einer Rußprobe aus der Verbrennung von Bahnschwellen im Kleinofen



**Abbildung 110:** Summenspektrum einer Rußprobe aus der Verbrennung von *Persea Americana* Mill. im Kleinofen



**Abbildung 111:** Summenspektrum einer Rußprobe aus der Verbrennung von *Millettia laurentii* De Wild (Wengé) im Kleinofen

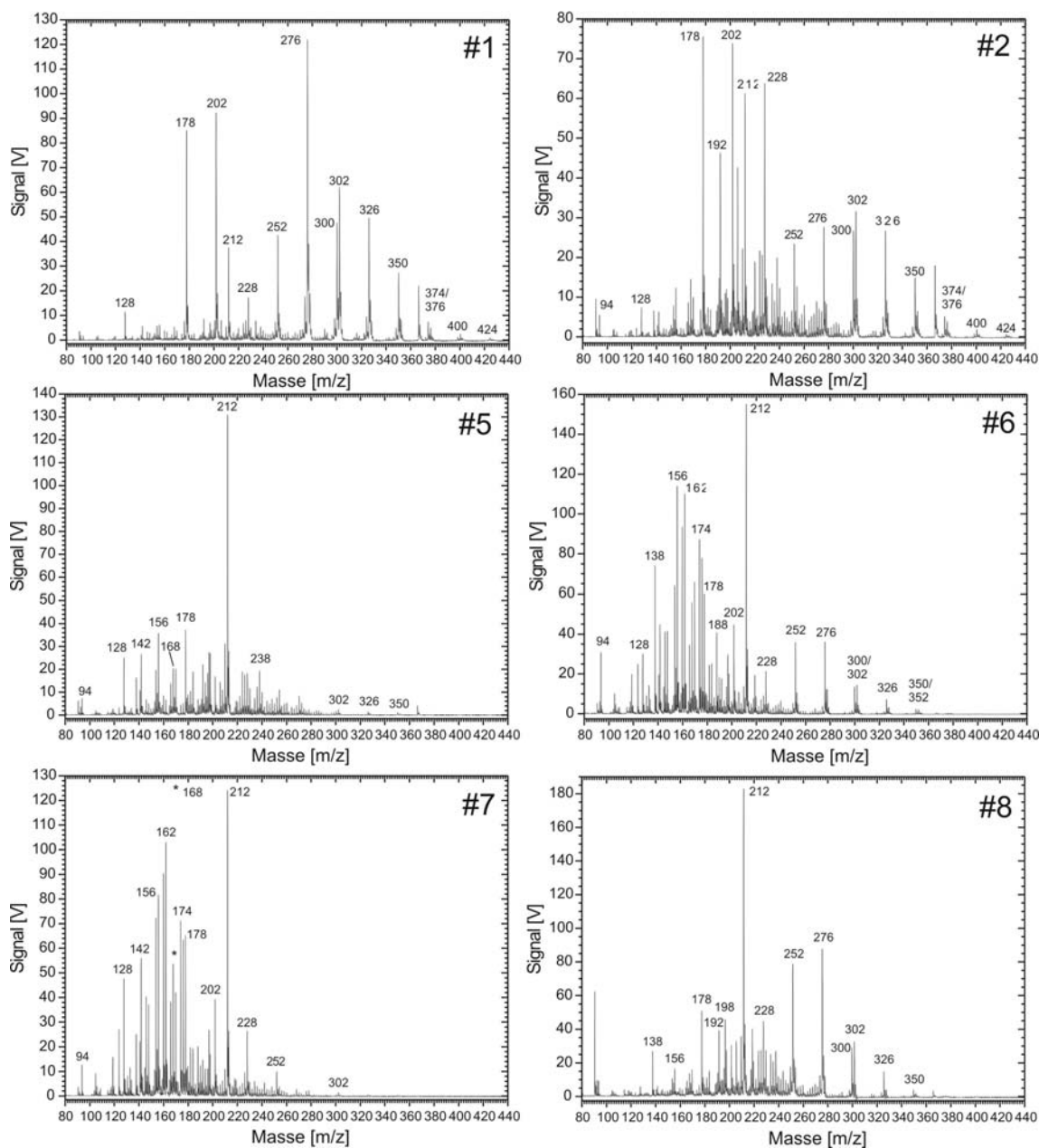
Die Analyse des Verbrennungsrußes der beiden afrikanischen Harthölzer fördert deutliche Unterschiede zutage: Während Wengé (siehe Abbildung 111) ein dichtgedrängtes Peakmuster zeigt, vergleichbar etwa dem des Spanplatten-Rußes, ist das LDI-Spektrum des Verbrennungsrußes von *Persea Americana* Mill. (Abbildung 110) völlig anders strukturiert. Einerseits sind die mittelflüchtigen PAK Phenanthren, Pyren und Chrysen (178, 202, 228 m/z) stark vertreten, andererseits sind deutlich die Ringsystem-Reihen 252/276/300/324 m/z, 278/302/326/350/374 m/z sowie 328/352/376/400/424 m/z zu verfolgen. Damit ist das Spektrum den Spektren aus dem vorangegangenen Kapitel vergleichbar.

**Tabelle 20:** Beobachtete Peakmassen und typische PAK-Vertreter von Rußproben aus dem Kleinofen

Masse [amu]	Formel	mögliche Verbindungen
138	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Alkyl-Catechol
190	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub>	4,5-Methylen-Phenanthren
212		
224	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub>	Alkyl-Biphenyl
226	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub>	Alkyl-Naphthalin
228	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	Chrysen
230	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	Alkyl-Pyren
240	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub>	Alkyl-Naphthalin
242	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	Methyl-Chrysen
250	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub>	Alkyl-Fluoren
264	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub>	Alkyl-Fluoren
266	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub>	Methyl-Perylen, Methyl-Benzo[ <i>a</i> ]pyren, Methyl-Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthren
290	C <sub>23</sub> H <sub>14</sub>	Methyl-Anthanthren, Methyl-Benzo[ <i>ghi</i> ]perylene
292	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub>	Methyl-Fluoren
316	C <sub>25</sub> H <sub>16</sub>	Methyl-Benzo[ <i>b</i> ]perylene, Methyl-Dibenzo[ <i>a,k</i> ]fluoranthren

## Meßkampagne Scheyern

Laserdesorptionsspektren von sechs beispielhaften Rußproben sind in Abbildung 112 dargestellt. Auch diese Proben wurden bei einer Ionisationswellenlänge von 266 nm bei 200  $\mu\text{J}$  sowie einer IR-Laserenergie von 800  $\mu\text{J}$  vermessen.



**Abbildung 112:** Rußproben aus Scheyern: #1: Anfeuern/Hackschnitzel, Feuerraum, lange Lanze, #2: Hackschnitzel, hinter Sekundärluft, #5: Verbrennung Spanplatten, hinter Sekundärluft, #6: Spanplatten, Feuerraum, #7: Bahnschwellen, Feuerraum, #8: Telegraphenmasten, Feuerraum; weitere Erläuterungen siehe Text

Die Spektrum #1 zugrundeliegende Probe wurde im Feuerraum genommen, allerdings von Probenahmestelle 1 aus durch den Abhitzekeßel hindurch. Somit ist anzunehmen, daß die gemessenen Verbindungen teilweise im Feuerraum entstanden sind – vor allem leichtere Organika bis etwa Chrysen –, zum Teil aber in der über zwei Meter langen Quarzglaslanze gebildet wurden. Dafür spricht die Tatsache, daß PAK bis Masse 424 m/z identifiziert werden können, die im Rahmen dieser Arbeit typischerweise auf Rußpartikeln gefunden wurden. Doch muß in Betracht gezogen werden, daß die Rußprobe aus Partikeln besteht, die aus dem Anfeuerungszug der Anlage stammen. Aufgrund der noch unvollständigen Verbrennung ist eine größere Menge an entstehendem Ruß zu erwarten. Brennstoff bei dieser und der nächsten Probe waren Hackschnitzel.

Im direkten Vergleich hierzu ist eine Probe zu sehen, die hinter der Sekundärlufteindüsung genommen wurde (#2). Hauptunterschiede sind die wesentlich kleinere Signalausbeute sowie die relativ zu den schweren, rußtypischen Verbindungen große Zahl und Menge an leichten Aromaten. So konnten Toluol und Phenol problemlos nachgewiesen werden, neben den PAK wird auch eine große Zahl methylierter Spezies detektiert. Das Maximum der Verteilung liegt bei Phenanthren und Pyren.

Einen weiteren Vergleich zweier unterschiedlicher Probenahmeorte bei gleichem Brennstoff ermöglichen die Proben #5 und #6, die der Spanplattenverbrennung entstammen. Im Gegensatz zur Hackschnitzelverbrennung liegt der Schwerpunkt bei den Massen 156 m/z und 162 m/z, das stärkste Signal stammt von Masse 212 m/z. Diese Massen lassen sich alkylierten Aromaten zuordnen, wobei die Reihen der Alkyl-Benzole (92 m/z, 106 m/z, 120 m/z, 134 m/z, 148 m/z, 162 m/z), der Alkyl-Naphthaline (142 m/z, 156 m/z, 170 m/z, 184 m/z) und der Alkyl-Phenanthrene (192 m/z, 206 m/z, 220 m/z) hervorzuheben sind. Die Identität der Masse 212 m/z läßt sich damit nicht erklären, da ein derart massives Auftreten des sechsfach methylierten Naphthalins unwahrscheinlich erscheint. Weiterhin treten hinter der Sekundärluft (Probe #5) deutlich geringere PAK-Konzentrationen auf, und die Emission schwerer PAK ist schwach.

Ähnliche Verhältnisse bezüglich der Emissionen im Feuerraum sind auch bei der Rußprobe einer Verbrennung von Bahnschwellen (#7) zu beobachten, allerdings sind in diesem Fall die schweren PAK stark abgereichert. Ein anderes Bild ergibt sich bei der Verbrennung von Telegraphenmasten (Probe #8), bei der der Schwerpunkt um Masse 212 m/z liegt und von den schweren Verbindungen hauptsächlich die Massen 252 und 276 m/z nachgewiesen werden. Toluol (92 m/z) zeigt eine deutliche Anreicherung.

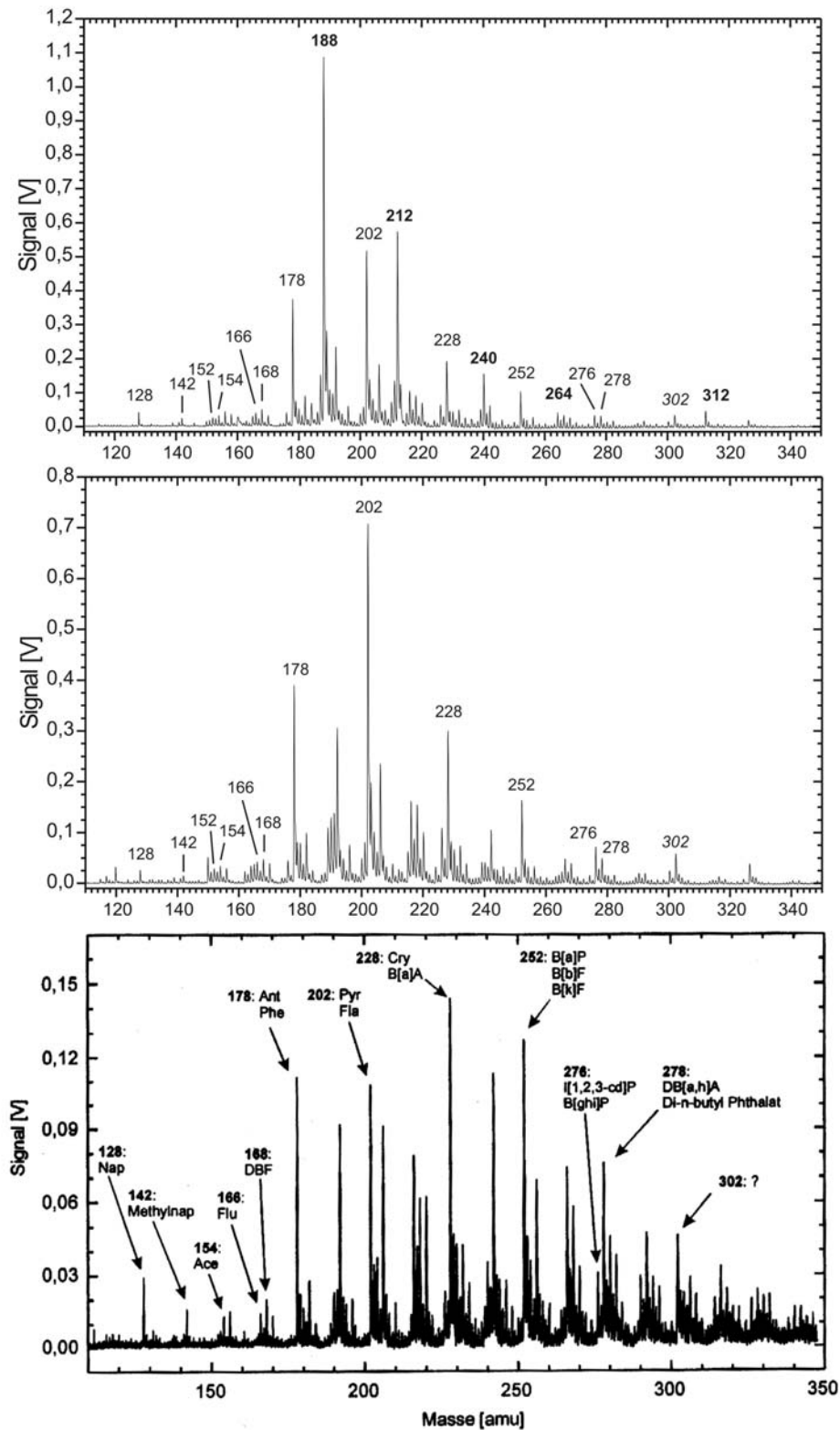


### 6.5 Untersuchung kontaminierter Bodenproben

Zum Vergleich seien hier Messungen mit einer anderen Laserdesorptionsmethode vorgestellt, die Rink ausführlich beschreibt ([Rink 2000], siehe auch Kapitel 3.2) und deren wesentlicher Unterschied in der räumlichen Trennung von Desorptions- und Ionisationsprozess besteht. Zunächst seien Messungen an derselben Probe vorgestellt. Dabei handelt es sich um kontaminierte Erde aus den USA, die zertifizierte Mengen an PAK enthielt. Diese Daten sind in Tabelle 21 zusammengestellt, wobei auch die jeweiligen Meßwerte aufgeführt sind. Die Konzentrationen sind in mg/kg bzw. ppm angegeben.

**Tabelle 21:** Konzentrationen und gemessene Signale von PAK in den Desorptionsspektren einer kontaminierten Erdprobe. *Kursive* Angaben sind laut Zertifikat nicht gesichert

Masse [amu]	PAK	Konzentration [ppm]	Summe [ppm]	Signal [mV] eigene Mess.	Signal [mV] (aus [Rink 2000])
128	Naphthalin	0,77		26	29
142	Methyl-Naphthalin	Spuren		15	16
152	Acenaphthylen	1,21		29	-
154	Acenaphthen	0,77		33	13
166	Fluoren	0,65		43	14
168	Dibenzofuran	0,66		48	20
178	Anthracen	1,44	7,23	390	111
	Phenanthren	5,79			
202	Pyren	15,00	39,60	708	108
	Fluoranthen	24,60			
228	Chrysen	8,60	16,58	301	144
	Benzo[a]anthracen	7,98			
252	Benzo[a]pyren	8,09	22,88	164	127
	<i>Benzo[b]fluoranthen</i>	<i>9,69</i>			
	<i>Benzo[k]fluoranthen</i>	<i>5,10</i>			
276	Indeno[1,2,3-cd]pyren	4,46	8,04	72	31
	Benzo[ghi]perylen	3,58			
278	<i>Dibenzo[a,h]anthracen</i>	<i>1,55</i>	<i>2,09</i>	50	76
	<i>Di-n-butyl-phthalat</i>	<i>0,54</i>			



**Abbildung 113:** Vergleich von Desorptionsspektren real kontaminierter Erde (Flußsediment, USA) bei einer Ionisationswellenlänge von 266 nm; oben: eigene Messung mit 4 µl deuteriertem PAK-Standard, Mitte: eigene Messung ohne Standard, unten: aus [Rink 2000]; zertifizierte Substanzen sind durch Angabe ihrer Masse hervorgehoben

Während Rink Acenaphthylen nicht detektieren konnte, wurde es im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen. Ansonsten ist die Vergleichbarkeit beider Spektren relativ hoch. Einzig das Signal auf der Masse 202 m/z ist relativ gesehen fast doppelt so hoch wie im Vergleichsspektrum. Auch die nicht zertifizierten methylierten Komponenten der in Tabelle 21 aufgeführten Verbindungen werden analog nachgewiesen, allerdings stellen sie in geringerem Maße eine Störung für den Nachweis der interessierenden Verbindungen dar. Weitere Massenpeaks liegen bei 302 und 326 m/z, die keinen zertifizierten Verbindungen zuzuordnen sind. Wahrscheinlich ist eine Kontamination durch PAK mit den Summenformeln  $C_{24}H_{14}$  und  $C_{26}H_{14}$ .

**Tabelle 22:** Vergleich der Verhältnisse Signal/Konzentration bei der Vergleichsmessung der kontaminierten Erdprobe

Masse [amu]	PAK	Signal/Konzentration (eigene Mess.) [mV/ppm]	Signal/Konzentration (Mess. Rink) [mV/ppm]
128	Naphthalin	33,77	37,66
154	Acenaphthen	42,86	16,88
166	Fluoren	66,15	21,54
168	Dibenzofuran	72,73	30,30
178	Anthracen	zusammen	zusammen
	Phenanthren	53,94	15,35
202	Pyren	zusammen	zusammen
	Fluoranthen	17,88	2,73
228	Chrysen	zusammen	zusammen
	Benzo[a]anthracen	18,15	8,69
252	Benzo[a]pyren	zusammen	zusammen
	<i>Benzo[b]fluoranthen</i>	7,17	5,55
	<i>Benzo[k]fluoranthen</i>		
276	Indeno[1,2,3-cd]pyren	zusammen	zusammen
	Benzo[ghi]perylen	8,96	3,86

Insgesamt betrachtet erscheint der Schwerpunkt der gemessenen PAK-Verteilung gegenüber unseren Vergleichsdaten zu niedrigeren Massen verschoben zu sein, was sich insbesondere

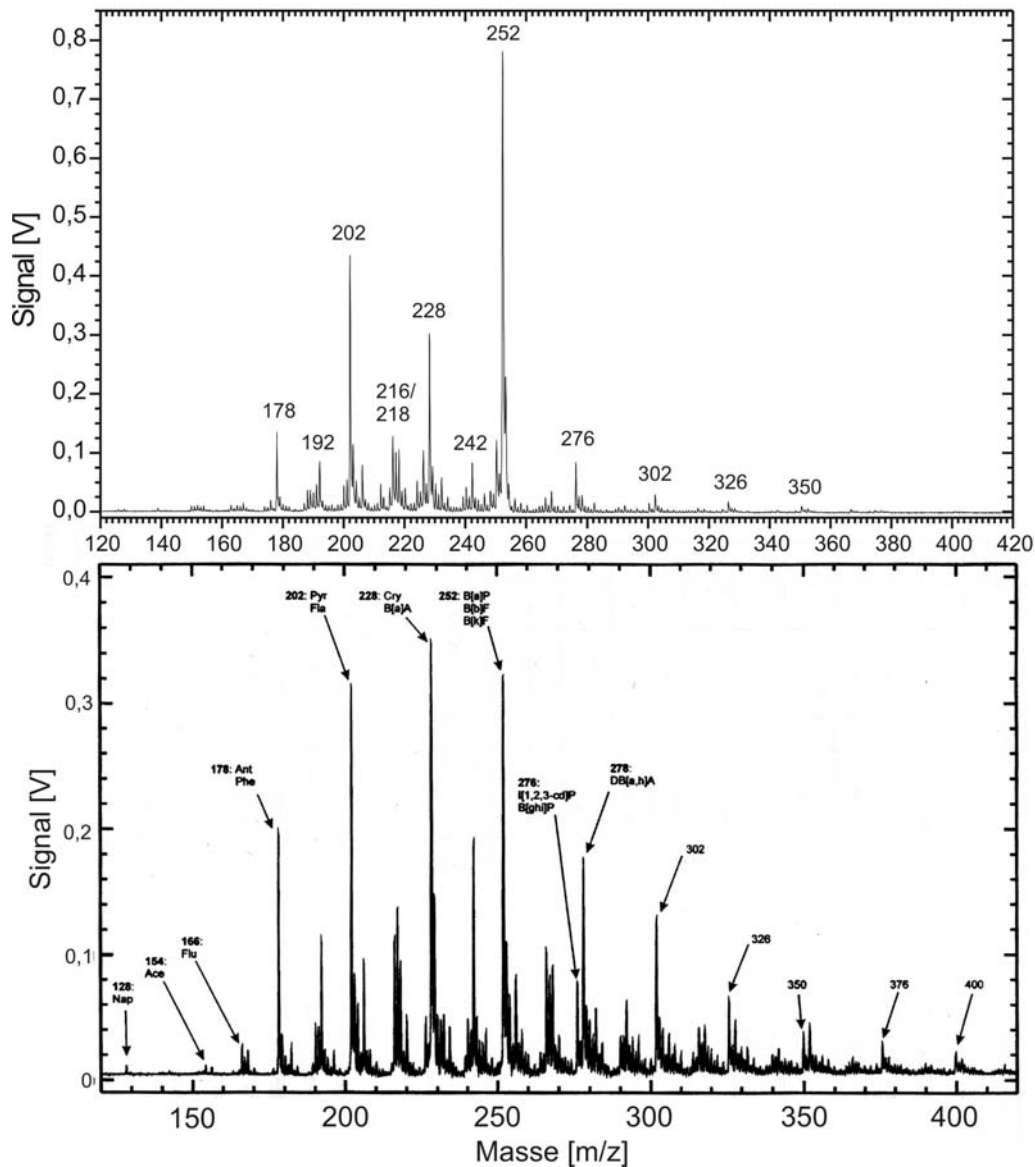
bei den Massenpeaks 228, 252 und 278 m/z bemerkbar macht. Eine Erklärung hierfür könnte eine inhomogene Durchmischung der Probe sein. Dagegen wird eine Abreicherung der leichtesten PAK von Naphthalin bis Dibenzofuran deren vergleichsweise hohem Dampfdruck und dem Alter der Probe zugerechnet.

In Tabelle 22 sind die Verhältnisse Signal/Konzentration bei der Vergleichsmessung der kontaminierten Erdprobe einander gegenübergestellt. Lediglich für Naphthalin und Masse 252 m/z betragen die Unterschiede weniger als 10%, meist sind die Vergleichswerte um einen Faktor 2 bis 6 kleiner. Dies spricht stark für eine Abreicherung leichter PAK in der Probe in der Zeit seit der Vergleichsmessung (ca. vier Jahre).

Durch Zugabe des oben beschriebenen deuterierten PAK-Standards lassen sich im Vergleich zum Probenzertifikat quantitative Aussagen machen. In Tabelle 23 sind die gemessenen Werte nebeneinandergestellt. Die durch den Vergleich mit dem Standard ermittelten Konzentrationen sind um mindestens eine Größenordnung zu niedrig.

**Tabelle 23:** Konzentrationen ausgewählter PAK in einer kontaminierten Erdprobe. Perylen (252 amu) war nicht vorhanden, Coronen war nicht zertifiziert

Masse [amu]	PAK	Konzentration [mg/kg] bzw. [ppm]	Summe [ppm]	Konzentration [mg/kg] bzw. [ppm] (eigene Mess.)	Signal [mV]
178	Anthracen	1,44	7,23	0,68	0,85
	Phenanthren	5,79			
202	Pyren	15,00	39,60	0,84	2,22
	Fluoranthren	24,60			
228	Chrysen	8,60	16,58	1,58	3,04
	Benzo[a]anthracen	7,98			
252	Benzo[a]pyren	8,09	22,88	-	-
	<i>Benzo[b]fluoranthren</i>	<i>9,69</i>			
	<i>Benzo[k]fluoranthren</i>	<i>5,10</i>			
300	Coronen	-	-	0,84	0,84



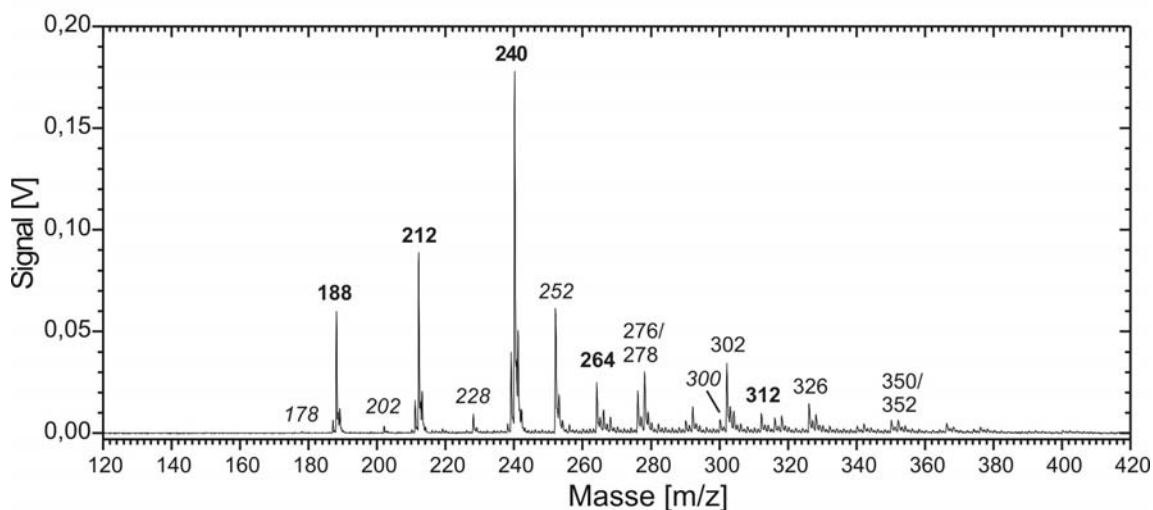
**Abbildung 114:** Vergleich von Desorptionsspektren von mit Teerölen kontaminierter Erde bei einer Ionisationswellenlänge von 266 nm; oben: eigene Messung von Bahnschwellen benachbarter Erde, unten: teerölverseuchte Erde von einem Industriegelände, aus [Rink 2000]

In diesem Zusammenhang sollen zwei weitere Messungen einander gegenübergestellt werden, die sich nicht auf dieselbe Probe, sondern nur auf denselben Probentypus beziehen. Bahnschwellen wurden bis in die 1980er Jahre hinein günstig an Gartenbesitzer abgegeben, die sie beispielsweise zur Beetbegrenzung oder als Treppenstufen verwendeten. Eine Sensibilität gegenüber der hohen Belastung mit organischen und anorganischen Verbindungen existierte damals nicht. Im Rahmen dieser Arbeit werden zahlreiche Verbrennungsexperimente mit Bahnschwellenschredder vorgestellt, da der Großteil der

anfallenden Bahnschwellen heute thermisch entsorgt wird. Zur Ergänzung der Verbrennungsmessungen sollte eine Erdprobe mittels Desorption vermessen werden, die in unmittelbarer Nachbarschaft einer im Garten verbauten Bahnschwelle genommen wurde. In Abbildung 114 (oberer Teil) wird diese Messung vorgestellt. Im Vergleich hierzu ist im unteren Teil der Abbildung ein Desorptionsspektrum einer real kontaminierten Erdprobe dargestellt, welche auf einem Industriegelände genommen wurde und nachweislich mit Teerölen kontaminiert ist.

Bei der eigenen Messung ist bemerkenswert, daß im Vergleich zu Abbildung 113 ähnlich hohe Ionensignale erreicht wurden. Dominierende Massen sind 252 m/z, 202 m/z und 228 m/z, von denen vor allem die auf Masse 252 m/z möglichen Verbindungen ein beachtliches karzinogenes Potential besitzen [Rink 2000].

Deutlich zu sehen sind auch die methylierten Komponenten der genannten Verbindungen (192, 216 und 242 m/z) sowie die Reihen vielkerniger PAK auf den Massen 276 und 300 m/z sowie 302, 326 und 350 m/z. Letztere sind auch im Vergleichsspektrum nachgewiesen, auch hier sind 202, 228 und 252 m/z die dominierenden Massen. Insgesamt betrachtet weisen die Spektren beider Proben vergleichbare Charakteristika auf und belegen so, daß beide Methoden zur Analyse realer Bodenproben gleichermaßen geeignet sind.



**Abbildung 115:** Desorptionsspektrum unbelasteter Erde, angereichert mit 5µl d-PAK-Standard, bei einer Ionisationswellenlänge von 266 nm

Abbildung 115 zeigt zum Vergleich das Desorptionsspektrum einer Probe „unbelasteter“ Erde, die auf dem Gelände des GSF-Forschungszentrums gewonnen wurde. Die Verbindungen des zugefügten deuterierten PAK-Standards sind fett hervorgehoben, die

undeutierten Partnermassen sind kursiv wiedergegeben. Während die niedrigen PAK-Massen 178 m/z, 202 m/z und 228 m/z verglichen mit dem Standard in ausgesprochen geringen Mengen vorkommen, ist die Masse 252 m/z stark angereichert und auch Masse 300 m/z deutlich vertreten. Weiterhin sind die Massen 276 m/z, 278 m/z sowie 326 m/z zu erkennen. Dies läßt auf einen Eintrag bzw. eine Bildung dieser schweren Verbindungen im beprobten Boden schließen, evtl. durch Fahrzeugverkehr oder Altlasten.

Mit Hilfe eines PAK-Standards konnten Konzentrationen einiger PAK ermittelt werden. Unter Annahme einer eindeutigen Massenzuordnung der undeutierten PAK-Massen zu den jeweiligen deuterierten Spezies sowie eines vergleichbaren REMPI-Wirkungsquerschnittes der desorbierten Moleküle beider PAK-Gruppen lassen sich für die Verbindungen Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen und Coronen Konzentrationen errechnen. Hierbei muß beachtet werden, daß es sich um Obergrenzen für die angegebenen Verbindungen handelt, da ein Überlapp mit anderen PAK gleicher Masse – insbesondere bei zunehmendem Molekulargewicht – nicht ausgeschlossen werden kann. Die Werte sind in Tabelle 24 aufgeführt.

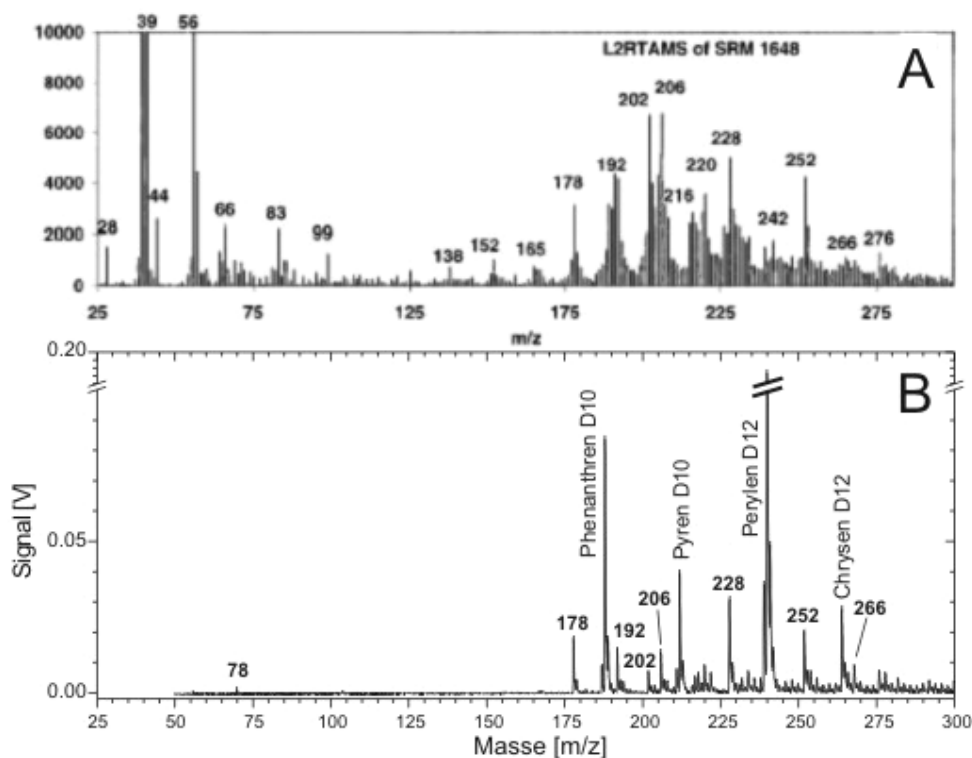
**Tabelle 24:** Konzentrationen ausgewählter PAK in kontaminierter Erde

PAK	Masse [amu]	[Gras 2000]	eigene Messung
		Konzentration [mg/kg]	Konzentration [mg/kg]
Phenanthren	178	6,36	22,30
Pyren	202	7,51	7,13
Chrysen	228	3,83	14,47
Perylen	252	–	53,81
Coronen	300	–	0,13

Es liegen Vergleichsmessungen an Hamburger Oberböden aus nicht direkt kontaminierten Lagen vor. Die von Gras *et al.* präsentierten Daten wurden wie folgt gewonnen: Die Bodenproben wurden mit einem internen, deuterierten PAK-Standard versetzt und mit Toluol extrahiert. Nach weiteren Reinigungsschritten wurde dieses Eluat gaschromatographisch vermessen, wobei eine Nachweisgrenze von 0,001 – 0,01 mg/kg TM angegeben wurde [Gras 2000]. Die Daten (jeweils Maximalwerte) liegen in derselben Größenordnung wie die von uns gemessenen Werte. Die Gehalte an Perylen und Coronen wurden nicht bestimmt.

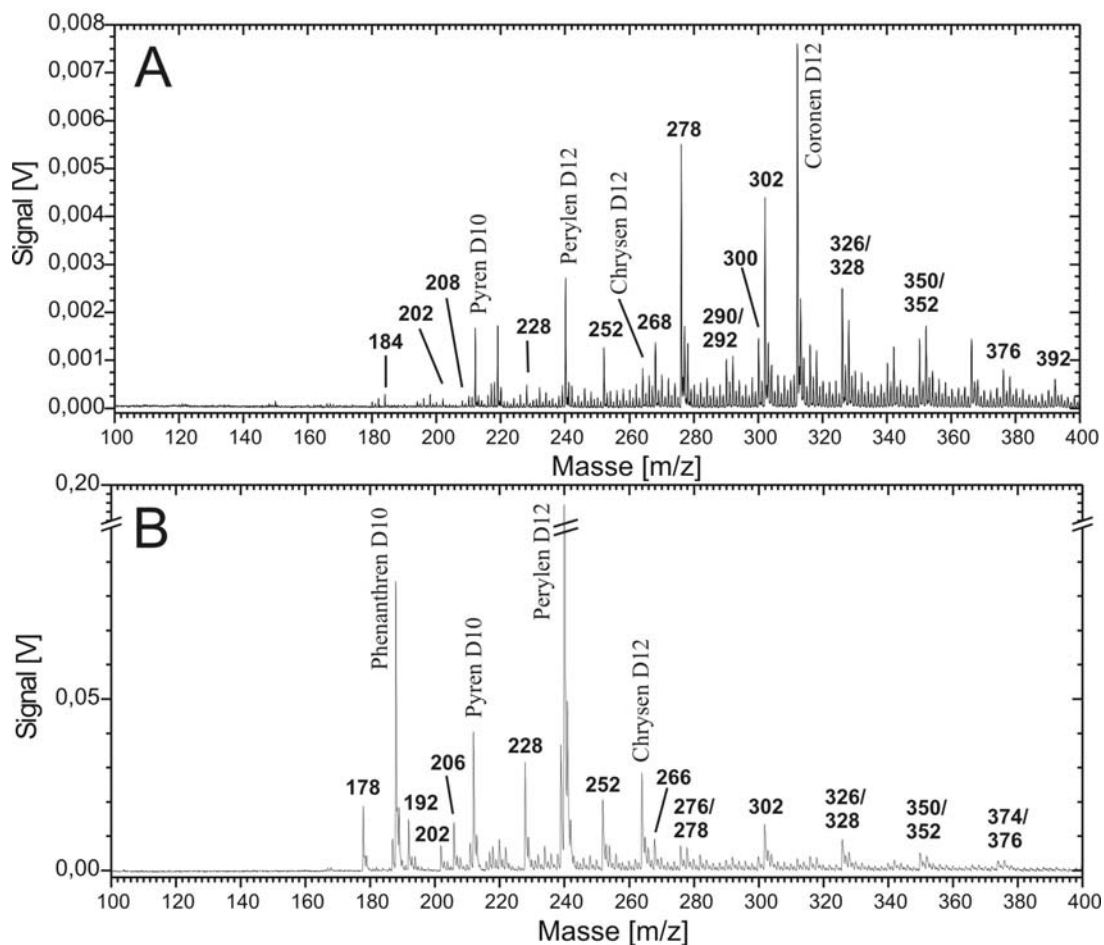
## 6.6 Untersuchung von Straßenstaub („urban particles“)

Im Rahmen einer Vergleichsmessung zu Literaturdaten wurde ein Standard des US-amerikanischen National Institute of Standards and Technology (NIST) vermessen, das Standardreferenzmaterial SRM 1648. Aufgrund von zu geringer Energie bei der Zielwellenlänge 308 nm wurde die Probe bei 300 nm vermessen. Es lassen sich Vergleiche mit Literaturdaten über Messungen an der gleichen Probe mittels vergleichbarer Methoden ziehen [Lazar 1999]. Der Experimentaufbau ist beschrieben in [Reil 1997], es handelt sich um einen Einzelpartikeleinlaß in ein Ionenfallen-Massenspektrometer. Dort werden die Oberflächenmoleküle der einzelnen Partikel mittels eines XeCl-Excimer-Lasers (308 nm) desorbiert und mit einem KrF-Excimer-Laser (248 nm) nachionisiert (zweistufige Echtzeit-Aerosol-Massenspektrometrie, L2RTAMS). Für den Vergleich wurden zwei Spektren der genannten Arbeit herangezogen (siehe Abbildung 116), wobei das eine bei einem einstufigen Experiment mit kombiniertem Desorptions-/Ionisationsprozeß bei 308 nm Wellenlänge gewonnen wurde, das zweite in einem zweistufigen Aufbau.



**Abbildung 116:** Vergleichsspektren zweier Messungen der Partikelbelegung von NIST-Standardreferenzmaterial Straßenstaub (SRM 1648): A: Messung aus [Lazar 1999], B: eigene Messung; Erläuterungen siehe Text





**Abbildung 117:** Desorptionsspektren von NIST SRM 1648 bei 300 nm (A) und bei 248 nm (B), jeweils mit deuteriertem PAK-Standard

Wie bereits bei den Vergleichsmessungen der nummerierten Rußproben zeigen auch die hier nebeneinandergestellten Spektren deutlich den Vorzug eines zweistufigen Verfahrens bezüglich des Nachweises aromatischer Verbindungen.

Im Detail betrachtet, findet sich in den Spektren bei 308 nm bzw. 300 nm übereinstimmend eine Masse 208 m/z. Alle höheren Massen werden bei der einstufigen Laserdesorption nicht nachgewiesen, mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode hingegen schon, wie Abbildung 117A verdeutlicht.

Bei einer Ionisationswellenlänge von 248 nm und jeweils zweistufigem Prozeß zeigen beide Methoden jenseits der Masse 178 m/z ein reichhaltiges und größtenteils vergleichbares Muster. Lediglich das Maximum ist verschieden, es liegt bei L2RTAMS bei 202/206 m/z, während die eingene Messung es bei 228 m/z wiedergibt.

Nimmt man wiederum eine eindeutige Massenzuordnung der undeuterten PAK-Massen zu den jeweiligen deuterierten Spezies sowie einen vergleichbaren REMPI-Wirkungsquerschnitt der desorbierten Moleküle beider PAK-Gruppen an, so lassen sich für die Verbindungen Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen und Coronen Obergrenzen für Konzentrationen berechnen. Die resultierenden Werte sind in Tabelle 25 aufgeführt.

**Tabelle 25:** Konzentrationen ausgewählter PAK in NIST SRM 1648

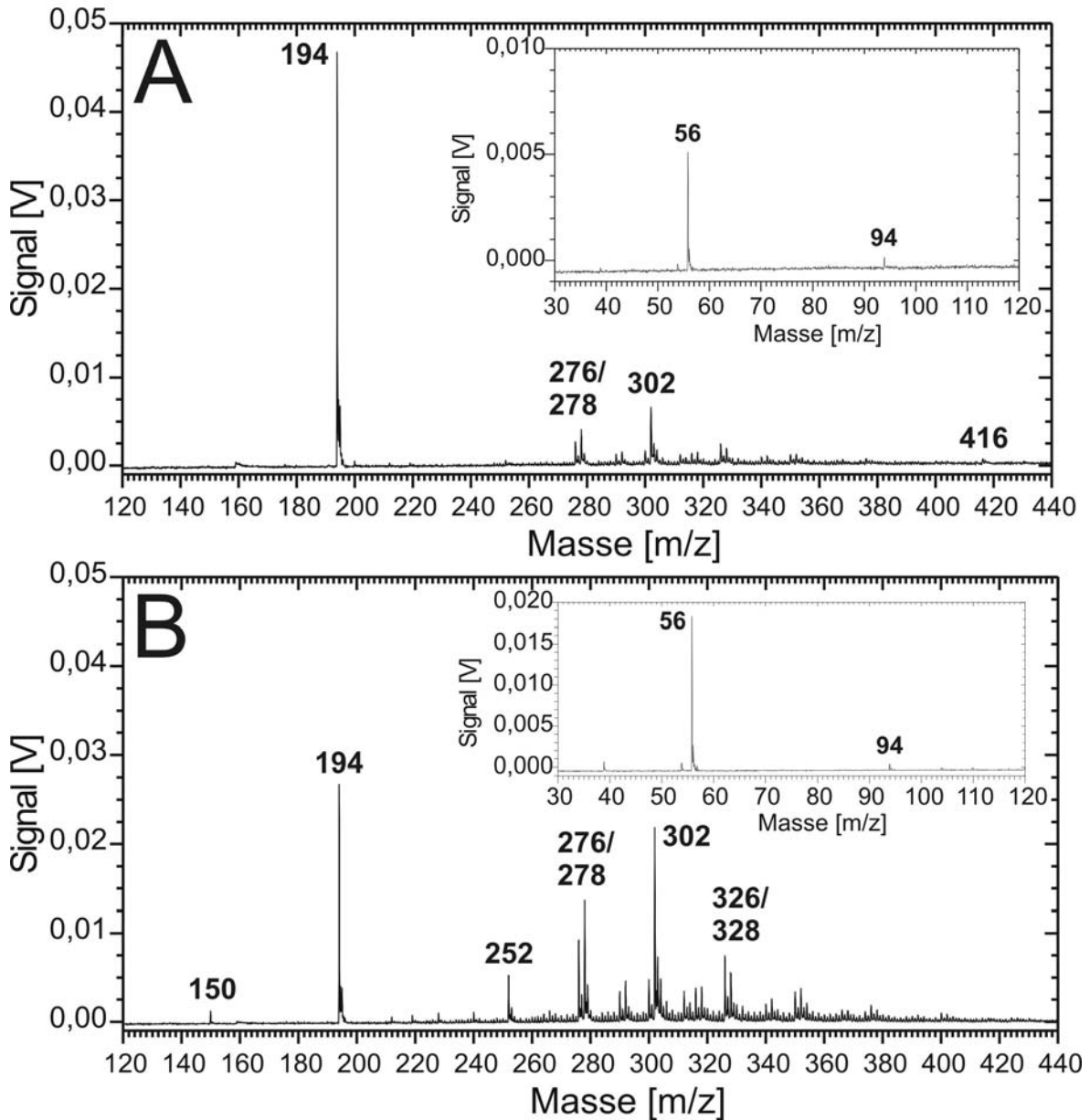
PAK	Masse [amu]	[Wise 1986] / [Schu 2003] Konzentration [mg/kg]	eigene Werte Konzentration [mg/kg]
Phenanthren	178	4,6	6,85
Pyren	202	7,3	2,26
Chrysen	228	9,9	21,28
Perylen	252	0,46	52,59
Coronen	300	3,1	2,27

Die PAK in der vorliegenden NIST-Probe wurden nicht zertifiziert, doch liegen Literaturdaten von flüssig- und gaschromatographischen Messungen vor: Wise *et al.* fanden im wesentlichen vergleichbare Konzentrationen, nämlich für Phenanthren, Pyren und Chrysen. Im Falle von Perylen wurden 0,46 mg/kg gemessen, ca. einhundertmal weniger als in dieser Arbeit vorgestellt. Der Grund hierfür liegt in der großen Zahl an Isomeren auf der Masse 252 m/z: Als Summe über alle detektierten Isomere finden Wise *et al.* einen Wert von 29,6 mg/kg, was unserem Wert recht nahe kommt. Hauptkomponenten sind laut Wise *et al.* die Benzfluoranthene und die Benzpyrene [Wise 1986], die offenbar bei der hier vorgestellten Messung mit REMPI ebenfalls detektiert wurden. Der Gehalt an Coronen wurde im Rahmen einer späteren Studie derselben Arbeitsgruppe zu 3,1 mg/kg bestimmt [Schu 2003], was wiederum sehr nahe bei unseren Daten liegt.

## 6.7 Untersuchung von Kaffee

In der Vergangenheit wurden in der Gruppe intensive Untersuchungen zum Röstprozeß von Kaffeebohnen durchgeführt. Einen detaillierten Einblick in die Materie und die gewonnenen

Ergebnisse liefert R. Dorfner in [Dorf 2004]. An dieser Stelle sollen lediglich die mittels der Methode der zweistufigen Laserdesorption erhaltenen Spektren einer Probe gerösteten Kaffees und pulverisierter grüner Kaffeebohnen gegenübergestellt werden.



**Abbildung 118:** Summenspektren desorbierter Moleküle aus Kaffeeproben. Oben: rohe, grüne Kaffeebohnen, Sorte „Arabica“, unten: gemahlener Röstkaffee (Melitta Café Auslese)

In vielerlei Hinsicht ist das Rohmaterial vergleichbar mit Holz, da es sich auch bei Kaffeebohnen um Biomasse handelt. Der Röstprozeß entspricht der Holzpyrolyse, die nachweisbaren Verbindungen sind teilweise identisch. Abbildung 118A zeigt das

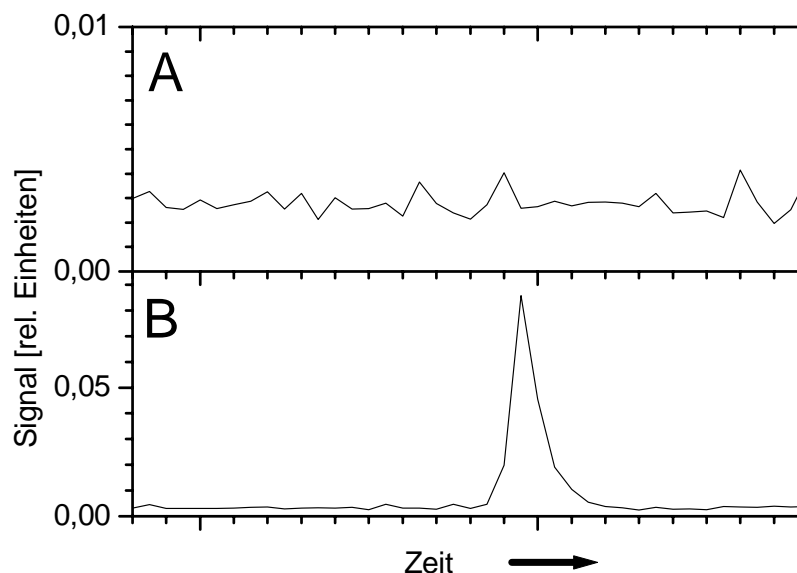
Summenspektrum einer Probe gemahlener grüner Kaffeebohnen der Sorte „Arabica“. Erwartungsgemäß ist Koffein (194 m/z) die dominierende Verbindung in beiden Spektren. Dabei ist im Verhältnis etwa 2/5 mehr Koffein in grünen Bohnen als im Röstkaffee zu finden. Im eingesetzten Spektrum ist die Grundstruktur Phenol (94 m/z) zu sehen. Bei der Masse 302 m/z dürfte es sich um das Pyrolyseprodukt Trimethoxydihydroxystilben handeln. Auch die detektierten PAK könnten unter Einfluß des IR-Lasers entstanden sein.

Dagegen treten beim Röstkaffee, der in der Regel auch Bohnen der Sorte „Arabica“ enthält, zusätzlich schwere Verbindungen auf, die mit dem Röstprozeß in Zusammenhang gebracht werden können (Abbildung 118B). Weiterhin ist die Masse 150 m/z vertreten, das 4-Vinylguaiacol.

## 7 Charakterisierung und erste Anwendung einer Thermodesorptions-/Anreicherungseinheit

### 7.1 Konzeption

Der *online*-Nachweis von mittel- bis schwerflüchtigen Spurengasen, deren Konzentrationen nahe oder unter der Nachweisgrenze des REMPI-TOF-Massenspektrometers liegen, kann durch eine Kopplung mit quasi-*online*-Sammeltechniken realisiert werden. Dabei werden die betreffenden Substanzen während einer im Vergleich zu anderen Methoden kurzen Sammelzeit von maximal ein bis zwei Minuten auf einem Medium angereichert. Beim darauffolgenden Einbringen der angereicherten Menge in den Probegasstrom wird das Signal stark überhört und die erreichbaren Nachweisgrenzen werden erniedrigt. Eine schematische Darstellung dieses Verhaltens zeigt Abbildung 119.



**Abbildung 119:** Konzept der Anreicherung. A: zeitlicher Verlauf des Signals einer Spurenverbindung, B: Injektionspeak einer Spurenverbindung, Maximalwert ca. 30fach erhöht

Durch den Einbau eines elektronischen Massenfilters in das Flugzeitmassenspektrometer kann eine Schädigung des Detektors durch die Anreicherung hoch konzentrierter Verbindungen vermieden werden. Dieses Massenfilter lenkt große Ionenmengen in einem bestimmten Flugzeit- und somit Massenfenster aus der Flugbahn heraus. Die betroffenen

Ionen werden beispielsweise an der Innenwand des Flugrohres neutralisiert und gelangen somit nicht zum Detektor. Eine beispielhafte Anwendung dieser Technik zeigt Abbildung 41 auf Seite 86, eine detaillierte Beschreibung findet sich in [Mühl 2003].

## 7.2 Aufbau des Gerätes

Das zu entwickelnde Gerät sollte – bei gleichzeitig hoher Effizienz für den Nachweis organischer Spurenverbindungen – einen kurzen Meßzyklus ermöglichen. So wurde vom Projektpartner WMA Airsense, Schwerin, eine *online*-Sonde gebaut, die zwischen Probenahmestelle und Lasermassenspektrometer angeordnet ist. Leicht- und mittelflüchtige Verbindungen werden auf einem Adsorbens angereichert und anschließend durch schnelles Aufheizen des Adsorbens thermisch desorbiert. Durch eine weitere Erhöhung der Temperatur wird das Adsorbens gereinigt und danach auf die Sammeltemperatur heruntergekühlt. Der gesamte Zyklus dauert nur wenige Minuten (s. u.).

Folgender Zyklus beschreibt einen Meßvorgang, die Bezeichnung der einzelnen Schritte bei der Anreicherung beziehen sich auf die schematische Darstellung in Abbildung 120:

- 1 Standby** Die Verdünnungspumpe arbeitet, das MS mißt gefilterte Luft (Nullluft).
- 2 Sammeln** Die Adsorbenspumpe zieht verdünntes Abgas auf das mit dem Adsorbens Tenax gefüllte Röhrchen, das MS mißt verdünntes Abgas.
- 3 Nachsammeln** Mit Aktivkohle gereinigte Umgebungsluft wird durch das Röhrchen gepumpt, leichtflüchtige Substanzen werden ausgetrieben.
- 4 Desorption** Der Gasfluß über das Adsorbens wird gestoppt, die Temperatur auf einen vorgegebenen Wert erhöht.
- 5 Injektion** Die Adsorbenspumpe drückt die desorbierten Moleküle in die Probenahmeleitung zum MS.
- 6 Reinigung** Bei nochmals erhöhter Temperatur werden die verbliebenen Moleküle desorbiert und unter Gasfluß mit gefilterter Luft wird das Röhrchen gereinigt.
- 7 Kühlung** Das Adsorbensröhrchen wird auf Ausgangstemperatur heruntergekühlt, Verdünnungs- und Probenahmepumpen arbeiten, MS mißt verdünntes Abgas.

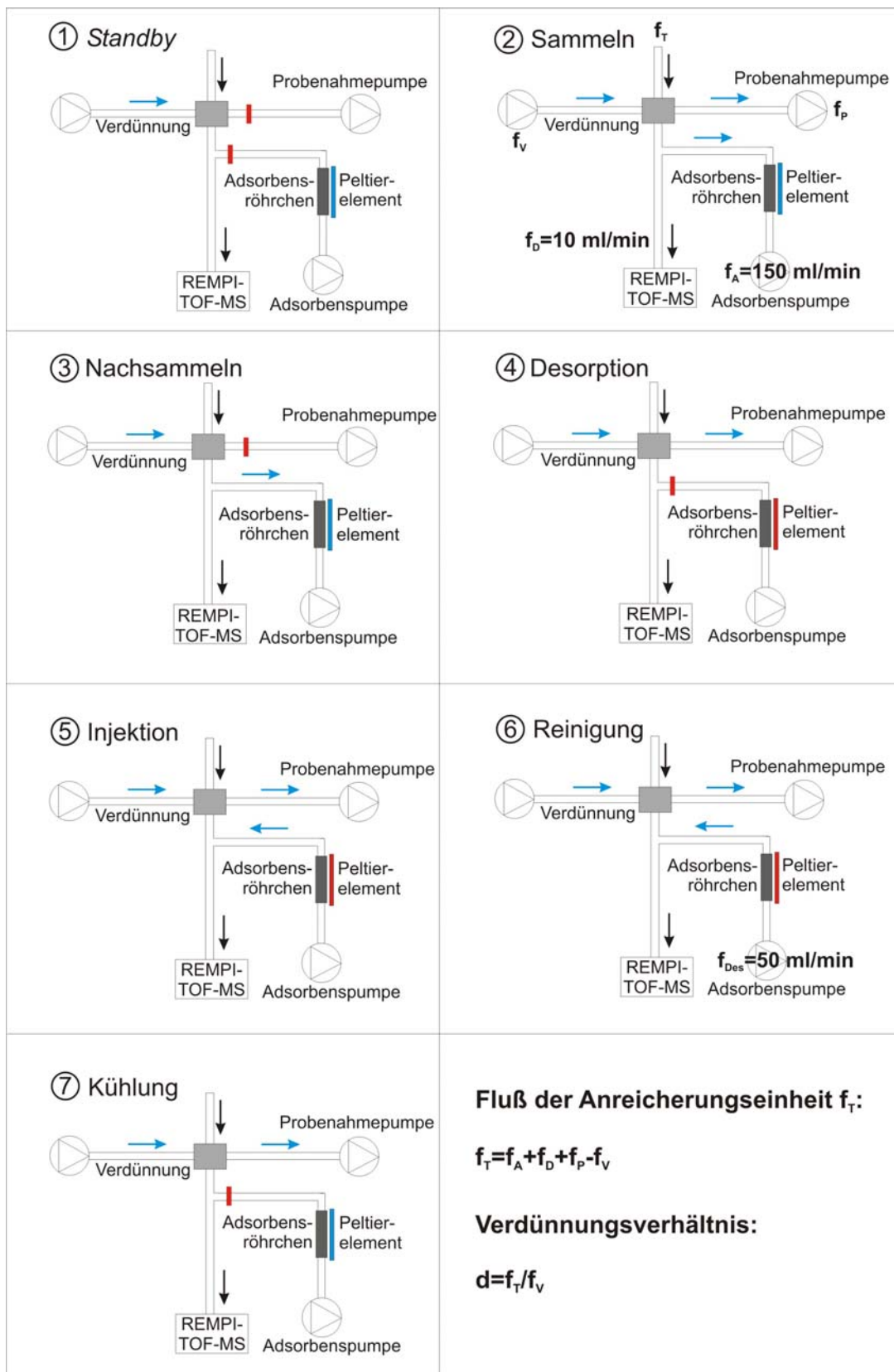
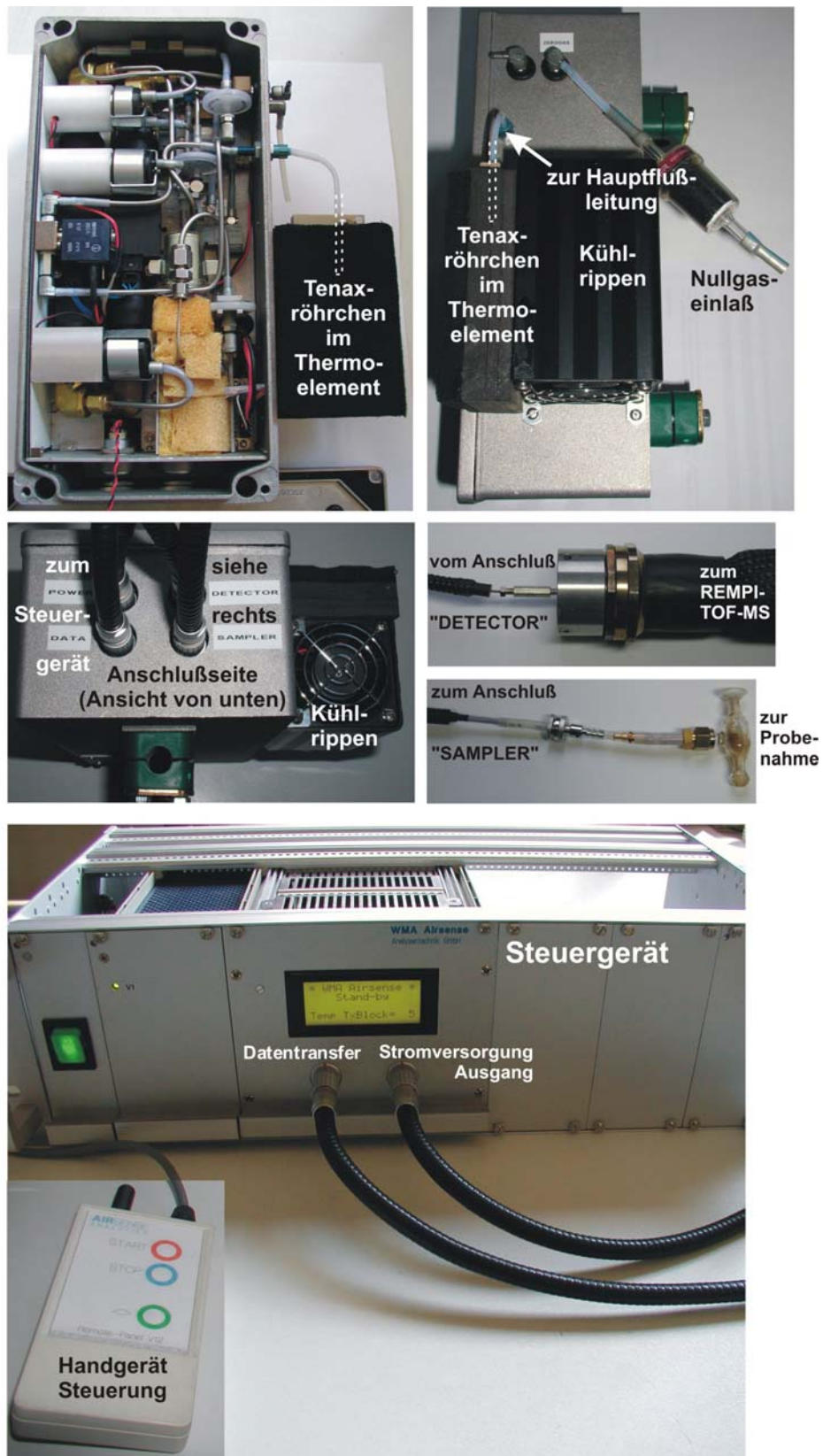


Abbildung 120: Schematische Darstellung der einzelnen Phasen der Anreicherung, nach [WMA 2002]; Erläuterungen siehe Text



**Abbildung 121:** Komponenten der Thermodesorptionseinheit. Es sei verwiesen auf Abbildung 13, die die Integration des Systems im Gerät veranschaulicht



Kernstück des Aufbaus ist das mit 20 mg Tenax als Adsorbens gefüllte Glasröhrchen (Außendurchmesser: 2,2 mm, Innendurchmesser: 1,5 mm), das sich in einem isolierten Metallrohr befindet. Letzteres wird zur Desorption mit einem Heizdraht aufgeheizt, wobei Heizraten von 20 °C/s erreicht werden. Sämtliche Zeiten und Temperaturen sowie die Pumpleistungen – und somit der Verdünnungsfaktor – können mittels eines PC-Programms eingestellt und über eine serielle Schnittstelle an die Steuereinheit (19"-Einschub) übermittelt werden. Danach kann das System mit dem gewünschten Parametersatz beliebig oft betrieben werden.

Fotografische Ansichten der einzelnen Komponenten sind in Abbildung 121 dargestellt. Das Gerät ist über ein Glas-T-Stück an die Quarzglas-Probenahmeleitung gekoppelt, der Anschluß der beheizten Silcosteel<sup>®</sup>-Edelstahlkapillare an die ebenso beheizte Quarzglas-Kapillare erfolgt über einen Kapillarverbinder (vgl. Abbildung 121 Mitte).

### 7.3 Charakterisierung

Die beschriebene Thermodesorptionseinheit wurde mit einem Gasstandard charakterisiert, der die folgenden Substanzen enthielt :

Verbindung	Masse [amu]	Konzentration
Toluol	92	9,6 ppm
p-Xylol	106	10,0 ppm

In einer späteren Projektphase wurde das Gerät durch vier fest einstellbare Verdünnungsstufen ergänzt. Dieses Vorgehen erschien zur Vermeidung von Kondensation des im Probengas oftmals in großer Menge vorhandenen Wasserdampfes ratsam. Gleichzeitig erfolgt durch die Verdünnung eine Vorkühlung der Probenluft. Möglich sind Verdünnungen in den Verhältnissen 1:10, 1:3 und 1:1 sowie eine unverdünnte Probenahme. Dies wird realisiert mittels verschiedener Flüsse von Verdünnungs- und Probenahmepumpen (vgl. Abbildung 120). Folgende Parameter wurden standardmäßig eingestellt (siehe oben):

Probenahmezeit: 60 s bei 6 °C

Nachsammelphase: 5 s

Desorptionszeit: 30 s bei 180 °C

Injektionszeit: 20 s bei 180 °C

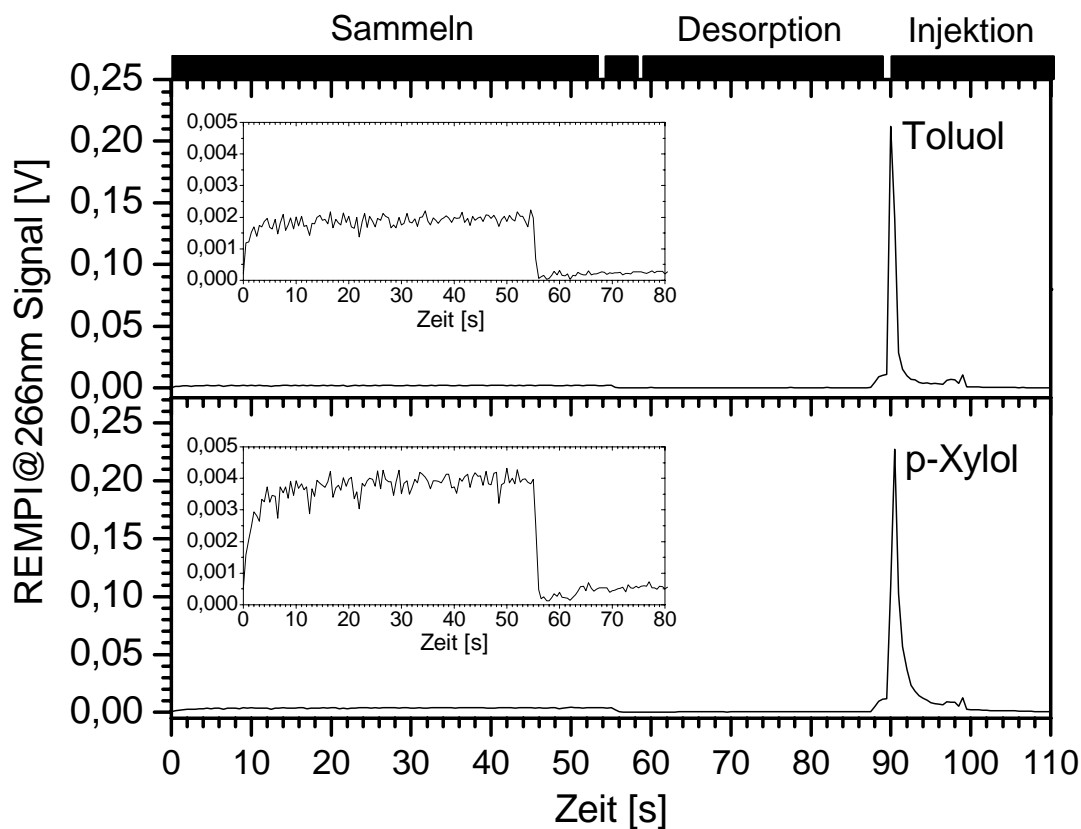
Reinigung: 30 s bei 200 °C

Kühlung: 60 s

Fluß der Probenahmepumpe: 150 ml/min

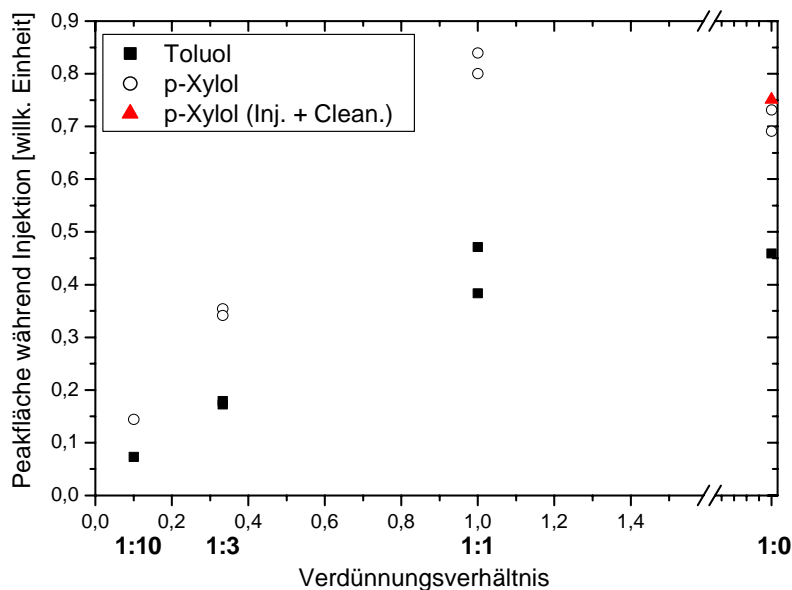
Temperatur der Probentransfer-Leitungen: 80 °C

Das Konzentrationsverhalten der Verbindungen aus dem Gasstandard über die Zeit ist beispielhaft in Abbildung 122 für eine Verdünnung von 1:3 dargestellt. Die Messung zeigt den gesamten Zyklus ohne Kühlphase. Während der Sammelfase (0 bis 60 s) mißt das Massenspektrometer verdünnte Probenluft, in diesem Fall vom Gasstandard. Der Übergang zur Nachsammelfase (5 s Dauer) ist in der Vergrößerung (Massenspur des p-Xylol, Abbildung 122) deutlich zu erkennen: In den folgenden fünf Sekunden mißt das MS Nullluft. Beim Zeitpunkt 65 s beginnt die Desorptionsphase, in der wieder verdünnte Probenluft gemessen wird.



**Abbildung 122:** Zyklus der Thermodesorptionseinheit am Beispiel des zeitlichen Verhaltens von Toluol und p-Xylol, Verdünnung 1:3

Beide Substanzen konnten erfolgreich angereichert werden, was die starken Injektionspeaks belegen. Integriert man über die gesamte Phase der Injektion (20 s), so lassen sich mithilfe der erhaltenen Peakflächen Aussagen bzgl. Linearität und Nachweisgrenzen machen. Letztere werden weiter unten separat behandelt, auf das Verhalten mit sich ändernder Verdünnung soll im folgenden eingegangen werden.



**Abbildung 123:** Signalintensitäten des Gasstandards bei unterschiedlichen Verdünnungsstufen, Sammelzeit: 60 s. Erläuterungen siehe Text

In Abbildung 123 ist die integrierte Peakfläche aufgetragen gegen die eingestellte Verdünnung. Es wurden jeweils zwei Meßwerte aufgenommen, die z.T. übereinanderliegen. Man erkennt bis zu einem Verdünnungsverhältnis von 1:1 einen annähernd linearen, durch den Ursprung führenden Verlauf. Bedauerlicherweise waren keine Meßwerte zwischen den gezeigten Punkten möglich, doch zeigt die zunehmende Variation der Werte, daß bei einer Verdünnung im Verhältnis von einem Teil Probengas zu einem Teil Reinluft bereits eine starke Streuung der Werte auftritt. Ohne Verdünnung ändert sich das Verhalten: Die Peakfläche und somit die Menge der desorbierten Moleküle Toluol entsprechen den bei einer Verdünnung von 1:1 erhaltenen Werten, im Falle von p-Xylol hingegen ist ein Rückgang um über 10% zu verzeichnen.

Die zunächst naheliegende Vermutung, dieses Verhalten könne einen Sättigungseffekt des Tenax widerspiegeln, wird aufgrund der hohen Aufnahmekapazität für die betrachteten

Substanzen (vgl. Kapitel 3.3) verworfen. Wahrscheinlichste Ursache ist die technische Realisation, die für den Betrieb ohne Zumischung von Reinluft (Verdünnung 1:0) eine andere Pumpenschaltung vorsieht. Dieser Modus wurde nachträglich hinzugefügt, weshalb im Gaslauf ein Ventil fehlt [Walte 2003]. Dies führt dazu, daß neben dem Probengas eben doch Reinluft beigemischt wird, und zwar offenbar in beträchtlichem Umfang. Daher entsprechen die Meßwerte ohne Verdünnung denen der minimal einstellbaren Verdünnung von 1:1.

#### 7.4 Nachweisgrenzen

Für die Thermodesorption wurden nach der in Kapitel 4.6.2 (Formel (10)) vorgestellten Methode für die jeweiligen Verdünnungsverhältnisse bei einer Ionisationslaser-Wellenlänge von 266 nm die Nachweisgrenzen ermittelt. Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen während der Sammelphase (vgl. Abbildung 122) wurde zunächst ein Summenspektrum über den betreffenden Zeitraum errechnet, wie Abbildung 124 zeigt. Der Wert des entsprechenden Massensignals  $p$  – hier am Beispiel des Toluol veranschaulicht – läßt sich dem Datensatz direkt entnehmen. Die – im vorliegenden Spektrum deutlich verschobene – Basislinie  $m$  und deren Standardabweichung  $\sigma$  lassen sich in einem peakfreien Bereich desselben Spektrums ermitteln, wie im eingesetzten Graph in Abbildung 124 zu sehen ist. Zusammen mit der gegebenen Konzentration  $c$  und dem Signal-Rausch-Verhältnis  $S/N = 2$  ergibt sich die Nachweisgrenze zu

$$d = c \cdot \frac{\sigma}{p-m} \cdot 2. \quad (10)$$

Vergleicht man diese für einen Zyklus der Anreicherungseinheit, so erhält man für die in Abbildung 122 dargestellte Messung folgende Werte: In der Sammelphase mißt das Lasermassenspektrometer unverdünnte Probenluft, während dieser Phase werden Nachweisgrenzen von 93,2 ppb für Toluol und 48,2 ppb für p-Xylol erreicht. Betrachtet man im Vergleich hierzu die Injektionspeaks beider Verbindungen, so findet man Werte von 850 ppt für Toluol und 830 ppt für p-Xylol. Eine Zusammenstellung aller Nachweisgrenzen, die bei den verschiedenen Verdünnungsstufen erreicht wurden, zeigt Tabelle 26. Die Daten wurden über die bekannten Standardkonzentrationen (siehe oben) und auf der Basis eines Verhältnisses von Signal zu Rauschen von  $S/N = 2$  ermittelt.

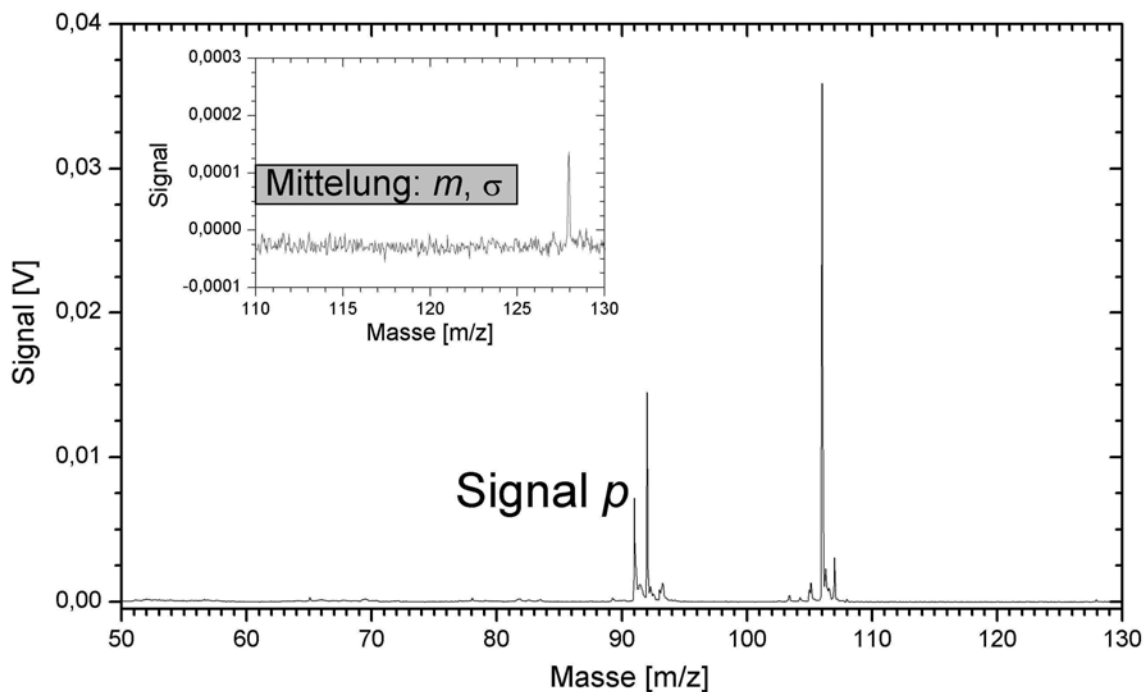


Abbildung 124: Summenspektrum zur Bestimmung der Nachweisgrenze

Tabelle 26: Mit der Thermodesorptionseinheit erreichbare Nachweisgrenzen bei unterschiedlichen Verdünnungsstufen

Nachweisgrenze Verbindung	Verdünnung 1:10	Verdünnung 1:3	Verdünnung 1:1	ohne Verdünnung
Toluol direkt	181 ppb	174 ppb	54,8 ppb	93,2 ppb
<b>Toluol angereichert</b>	<b>1,2 ppb</b>	<b>1,2 ppb</b>	<b>510 ppt</b>	<b>850 ppt</b>
p-Xylol direkt	106 ppb	94,3 ppb	27,1 ppb	48,2 ppb
<b>p-Xylol angereichert</b>	<b>900 ppt</b>	<b>1,1 ppb</b>	<b>350 ppt</b>	<b>830 ppt</b>

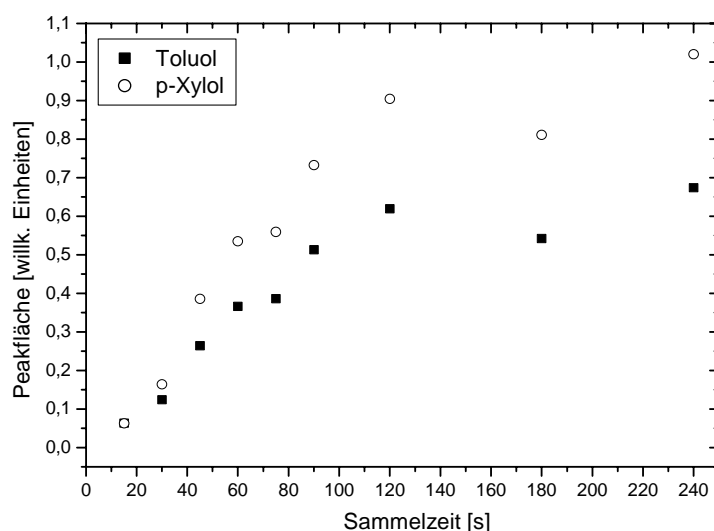
Zum Vergleich sind hier die in Tabelle 5 gegebenen Werte aufgeführt, die auf eine niedrigere Detektorspannung umgerechnet wurden:

Verbindung	Nachweisgrenze	gemittelte Spektren
Toluol	25,8 ppb	50
p-Xylol	11,0 ppb	50

Die besten mittels Anreicherung und Thermodesorption erreichbaren Nachweisgrenzen werden bei einer Verdünnung von 1:1 erreicht und liegen um das Dreißig- bis Fünfzigfache unter den mit direktem Gaseinlaß ermittelten Werten. Somit stellt die hier präsentierte Methode eine Möglichkeit dar, mit nur geringen Verlusten in der zeitlichen Auflösung vermessener Verbrennungsereignisse eine bedeutende Steigerung der Meßempfindlichkeit zu erreichen.

Die Nachweisgrenzen lassen sich durch Verlängerung der Anreicherungszeit weiter deutlich erniedrigen, wie Abbildung 125 verdeutlicht. Aufgetragen ist hier die Peakfläche gegen die Sammelzeit bei einer Verdünnung von 1:1. Deutlich erkennbar ist wieder eine Art Sättigungseffekt, d.h. ab einer Sammelzeit von etwa zwei Minuten nimmt die Menge der gesammelten Substanzen nicht mehr nennenswert zu. Diese Sammelzeit ist – bei einem Sammelstrom von 150 ml/min – gleichbedeutend mit einem gesammelten Probengasvolumen von 300 ml.

Die in Abbildung 125 gezeigte Abhängigkeit ist bis ca. 120 s annähernd linear, womit – auch als Kompromiß bzgl. der Anwendung als *online*-Verfahren – diese Sammeldauer als standardmäßige Einstellung empfohlen werden kann. Die Parameter der Einheit waren wie oben angegeben eingestellt, lediglich die Injektionszeit wurde für die beiden längsten Sammelzeiten – 180 s und 240 s – auf 20 s ausgedehnt, um während dieser Zeit die desorbierte Menge der Verbindungen vollständig zu erfassen.



**Abbildung 125:** Abhängigkeit der Menge thermisch desorbierter Moleküle von der Sammelzeit, Verdünnung 1:1

Man erhält etwa für 240 s bei gleicher Verdünnung Nachweisgrenzen von 20,5 ppb (Toluol) bzw. 11,0 ppb (p-Xylol). Somit ist der Nachweis von Toluol mit dem Anreicherungsschritt mit höherer Empfindlichkeit möglich. Allerdings ist für eine *online*-Methode eine Sammelzeit von vier Minuten inakzeptabel. Dies liegt zum einen daran, daß auch die höher konzentrierten Verbindungen über diesen Zeitraum hinweg gesammelt werden und das resultierende Injektionspeak-Signal den Detektor schädigen würde. Außerdem sind Prozesse auf kurzen Zeitskalen dann nicht mehr zeitlich aufzulösen, was jedoch insbesondere für die Messung von Verbrennungsrauchgas eminent wichtig ist (siehe Kapitel 6).

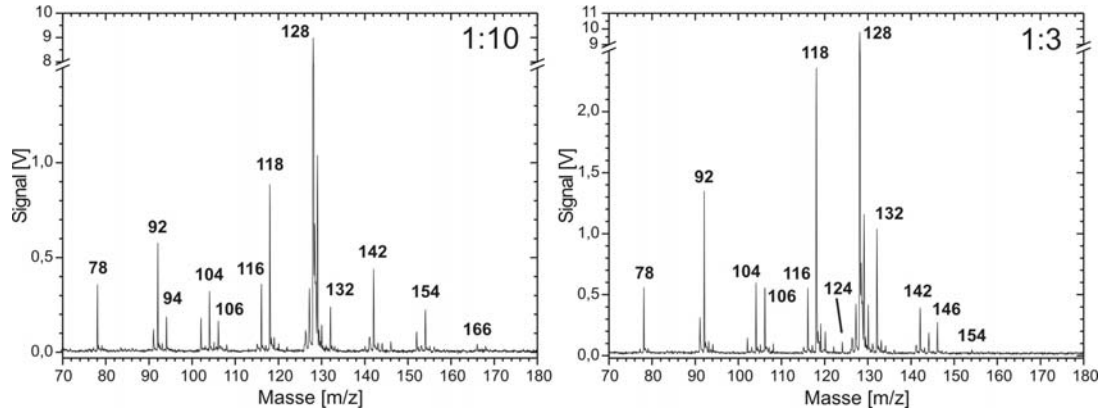
### 7.5 Erste Feldmessungen

Während der Versuche am Kleinofen wurden auch Messungen mit der Anreicherungseinheit durchgeführt. In Kapitel 5.3.2 sind repräsentative Daten im Zusammenhang mit den REMPI- und SPI-Messungen dargestellt.

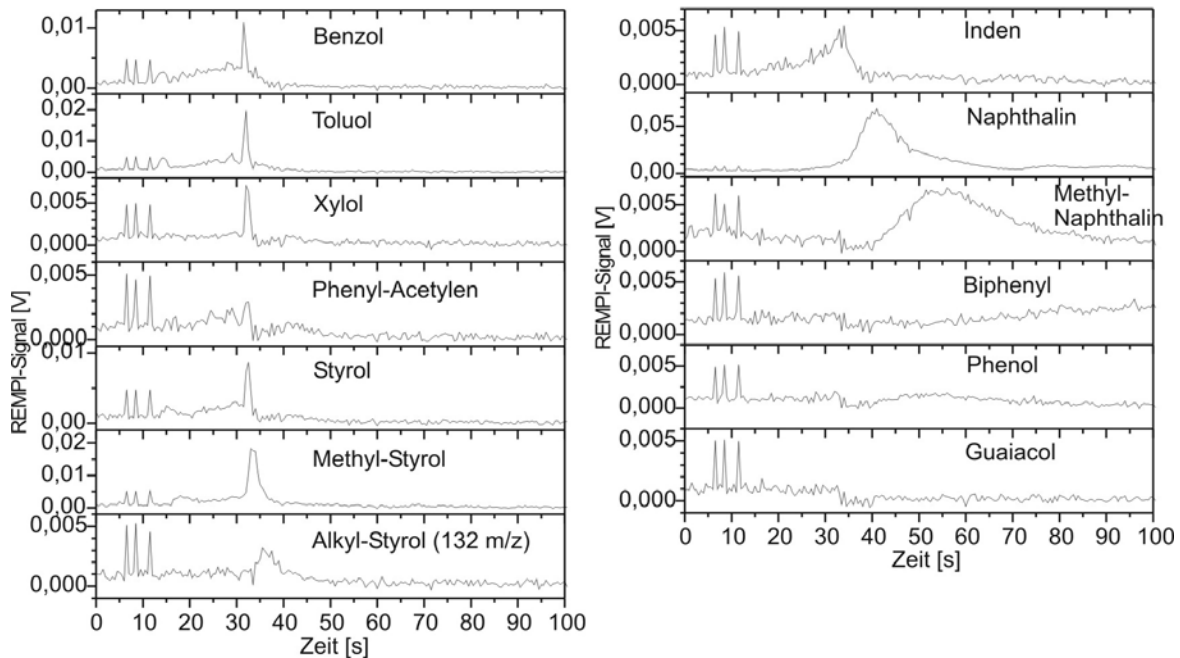
Ziel der hier vorgestellten Messungen war eine Untersuchung der Vergleichbarkeit zweier verschiedener Verdünnungsverhältnisse sowie eine Demonstration der Leistungsfähigkeit der Methode in der Feldanwendung. Die gemessenen Substanzen wurden über 60 Sekunden hinweg angesammelt, die desorbierten Moleküle mittels REMPI bei 266 nm nachgewiesen. Die eingestellten Parameter sind identisch mit den in Kapitel 7.3 angegebenen Werten. Es wurden zwei Verdünnungsstufen gewählt, beim Verdünnungsverhältnis von 1:10 konnten Verbindungen bis hin zu Fluoren (166 m/z) nachgewiesen werden, wie ein Vergleich der beiden Summenspektren in Abbildung 126 zeigt. Die Signalausbeute ist vergleichbar. Hauptunterschied sind die höheren Peaks auf den Massen 118, 132 und 146 m/z, die den methylierten Styrolen zugeordnet werden können, sowie der Nachweis von Guaiacol, jeweils bei einer Verdünnung von 1:3. Bei einem Faktor von 1:10 wird mehr Phenol sowie zusätzlich Fluoren detektiert. Im Gegensatz zum SPI-Summenspektrum (Abbildung 32) werden mit dieser Methode Xylol (106 m/z), die methylierten Styrole und Biphenyl (154 m/z) nachgewiesen.

Offenbar wurden hier zwei leicht verschiedene Abgaszusammensetzungen beprobt, was bei der Unkontrollierbarkeit des untersuchten Prozesses nicht verwundert. Aus Gründen der Vergleichbarkeit sollte daher für Meßreihen an variablen Prozessen ein bestimmtes Verdünnungsverhältnis gewählt und beibehalten werden. Die insgesamt gute relative

Übereinstimmung bei Schlüsselverbindungen wie Benzol und Naphthalin spricht allerdings für eine Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse bezüglich der eingestellten Verdünnung.



**Abbildung 126:** Summenspektren über Verbrennungsereignisse von Weichholz bei zwei verschiedenen Verdünnungen der Thermodesorptionseinheit

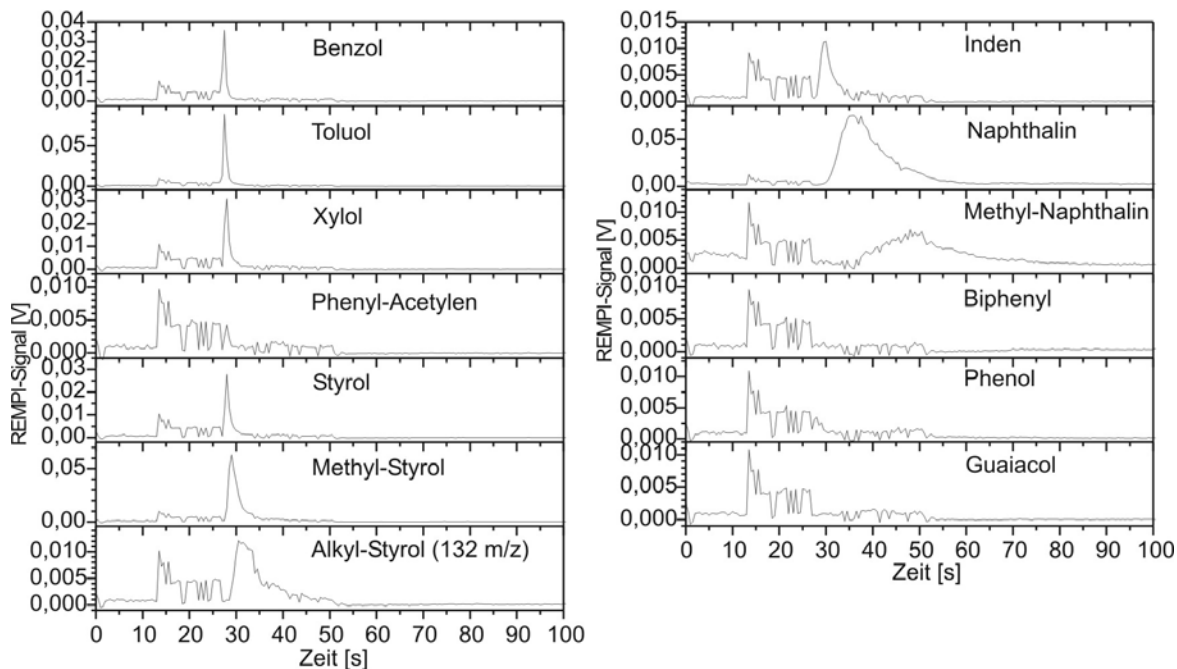


**Abbildung 127:** Massenprofile über Desorptions-, Injektions- und beginnenden Reinigungsschritt eines Thermodesorptions-Zyklus, Verbrennungsrauchgas von Weichholz, Verdünnung 1:10

Die Zeitverläufe der Konzentrationen erlauben Rückschlüsse auf den Thermodesorptionsprozeß. Abbildung 127 zeigt das zeitliche Verhalten ausgewählter Verbindungen bei einer Verdünnung von 1:10, Abbildung 128 gibt eine Messung für eine



Verdünnung von 1:3 wieder. Dargestellt sind die Desorptionsphase (bis zu den Injektionspeaks), die Injektionsphase (ca. 20 s Dauer) sowie der Beginn des Reinigungsprozesses.



**Abbildung 128:** Massenprofile, wie Abbildung 127, aber bei Verdünnung 1:3

Bereits während der Desorptionsphase – das Massenspektrometer mißt verdünntes Prozeßgas – wird eine von Null verschiedene Konzentration in den Zeitverläufen fast aller gezeigten Verbindungen und bei beiden Verdünnungsstufen beobachtet. Anhand des Verhaltens zum jeweiligen Zeitpunkt der Injektion können zwei Gruppen von Substanzen ausgemacht werden. Dabei zeigt die erste Gruppe – Benzol, Toluol, Styrol, die Alkyl-Styrole (118 amu und 132 amu), Inden sowie eingeschränkt Phenyl-Acetylen – deutlich den Injektionspeak (Zeitpunkte 32 s bzw. 28 s). Das Maximum verschiebt sich – bedingt durch den der Chromatigraphie ähnlichen Thermodesorptionsprozeß – mit zunehmender Masse leicht zu späteren Zeiten hin. Naphthalin und Methyl-Naphthalin werden deutlich verzögert desorbiert. Dieses Verhalten ist im Vergleich zu dem etwa gleichschweren Alkyl-Styrol zu sehen und eine Folge unterschiedlicher Adsorption der beiden Molekülklassen am Adsorbensmaterial Tenax. Auch tritt viel mehr Naphthalin im Verbrennungsprozeß auf, was sich in den großen Peakbreiten ausdrückt.

Alle weiteren Verbindungen werden nur während der Desorptionsphase detektiert und offenbar nicht effektiv an das Adsorbens gebunden.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die chemische Analytik komplexer Mischungen sowohl in der Gasphase als auch in der festen Phase ist ein geeignetes Anwendungsgebiet der resonanten Lasermassenspektrometrie. Es können vor Ort hoch zeitaufgelöste Messungen mit vergleichsweise geringem Zeit- und Geräteaufwand durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Zielverbindungen sind aromatische Kohlenwasserstoffe und deren kurzkettige Vorläufersubstanzen sowie spezielle holzspezifische Spezies. Diese wurden im Rahmen eines von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderten Industrieprojektes bei vier Meßkampagnen an Holzverbrennungsanlagen unterschiedlicher Größe sowie in Ruß- und pyrolysierten Holzproben nachgewiesen.

### Instrumentelle Entwicklungen

Zu diesem Zweck wurde auf der Basis mehrerer Vorläufergeräte ein kompaktes mobiles Massenspektrometer entwickelt und gebaut. Dieses bietet neben zahlreichen technischen Verbesserungen die Möglichkeit, Gasphasen- und Feststoffproben nahezu gleichzeitig zu analysieren. Dazu wurde in Zusammenarbeit mit einem Projektpartner eine kombinierte Ionenquelle entwickelt.

Diese wurde durch einen variablen Einlaß ergänzt, um mit geringem Aufwand und bereits vor Ort Rußproben analysieren zu können. Lediglich ein Verschieben der Einlaßnadel für den Gaseinlaß sowie ein Heranführen der Probe an den Ionisationsort und das Anpassen der Ionenquellenspannungen sind erforderlich, um zwischen Gasphasen- und Feststoffanalytik zu wechseln.

In diesem Zusammenhang entstand auch ein Laserdesorptionssystem, das mittels eines Infrarot-Lasers eine sanfte Ablösung der zu untersuchenden Moleküle von der Matrix ermöglicht.

Im Hinblick auf die mitunter hochgradig staub- und wärmebelasteten Einsatzorte wurde – ebenfalls in enger Kooperation mit einem Industriepartner – ein robustes, kompaktes und bedienungsfreundliches Ionisationslaser-System aufgebaut, welches über einen weiten UV-Bereich durchstimmbar ist. Bestimmte Verbindungen wie NO konnten bei geeigneten Wellenlängen selektiv nachgewiesen werden.

## **Anwendungen**

In der vorliegenden Arbeit konnte die uneingeschränkte Robustheit, Vielseitigkeit und Feldtauglichkeit des entwickelten komplexen Meßinstrumentes an Anlagen zwischen 5 kW und 0,7 MW gezeigt werden. Ergänzt wurden diese Gasphasen-Messungen durch Einsatz weiterer Ionisierungstechniken, namentlich der Einphotonen- und Elektronenstoß-Ionisation, sowie der Methode der Chemischen Ionisation, womit zusätzliche organische Verbindungsklassen zugänglich gemacht wurden.

Es konnte eine Vielzahl organischer Verbindungen beobachtet werden, die zur Charakterisierung des Verbrennungsprozesses wertvolle Erkenntnisse liefern. Mehrfach wurden instationäre Verbrennungseignisse mit hoher zeitlicher Auflösung aufgenommen, wobei die Entstehung schwererer PAK zu späteren Zeiten hin verfolgt werden konnte. Der Vergleich der unterschiedlichen Anlagengrößen bestätigte die Vermutung einer zunehmenden Schadstoffbildung mit abnehmender Größe, die Untersuchung unterschiedlicher Brennstoffe lieferte wichtige Erkenntnisse über besondere Verbrennungsbedingungen bei belasteten Althölzern.

Als Anwendungen der Kombination Laserdesorption/Lasermassenspektrometrie wurden neben diversen Verbrennungsruß-Proben auch urbane Partikel und kontaminierte Erde untersucht. So gelangen die PAK aus Bahnschwellen, die im privaten Gartenbau Verwendung finden, in großen Mengen in die anliegende Erde.

Weiterhin liegen Pyrolysedaten verschiedener Hölzer vor, deren unterschiedliche chemische Zusammensetzung sich in den Daten deutlich widerspiegelt.

## **Ausblick**

Das entwickelte Lasermassenspektrometer-System dient als Prototyp für eine mögliche kommerzielle Anwendung in Zusammenarbeit mit den am Projekt beteiligten Industriepartnern. Zusätzlich stellt es einen Zwischenschritt zu Neuentwicklungen in der Arbeitsgruppe dar, die sich auf den Einsatz komplementärer Ionisationswellenlängen und -methoden hin konzentrieren.

Die Laserdesorption fester Proben, v.a. Ruß, stellt einen Einstieg in diese aktuelle Technologie dar, welche z. Zt. der Arbeitsgruppe mit der Entwicklung eines Aerosol-

Massenspektrometers vertieft wird. Kernstück ist hier die Entwicklung eines Gerätes, welches gleichzeitig Partikelgröße und -beladung mittels Detektion positiver und negativer Ionen aus der Ionenquelle messen soll. Auch hierbei dient das mobile LD/REMPI-TOF-Massenspektrometer zur Durchführung vorbereitender Messungen.

## 9 Literatur

- [17. *BImSchV*] 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes: Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe vom 23.11.1990 (BGBl. I S. 2545, ber. S. 2832; 1999 S. 186; 2000 S. 632; 27.7. 2001 S. 1950)
- [*Ahr 1998*] J. Ahrens, A. Keller, R. Kovacs, K.-H. Homann: Large Molecules, Radicals, Ions, and Small Soot Particles in Fuel-Rich Hydrocarbon Flames, Part III: REMPI Mass Spectrometry of Large Flame PAHs and Fullerenes and Their Quantitative Calibration through Sublimation, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**, 1823-1839 (1998)
- [*Anst 2001*] G. Anstett, G. Göritz, D. Kabs, R. Urschel, R. Wallenstein, A. Borsutzky: Reduction of the spectral width and beam divergence of a BBO-OPO by using collinear type-II phase matching and back reflection of the pump beam, *Appl. Phys. B* **72**, 583-589 (2001)
- [*Barr 1995*] G. Barrefors, G. Petersson: Volatile Hydrocarbons from Domestic Wood Burning, *Chemosphere* **30**, 1551-1556 (1995)
- [*Beav 1989*] R. C. Beavis, B. T. Chait, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **3** (7), 233-237 (1989)
- [*Beav 1996*] R. C. Beavis, B. T. Chait: Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass-Spectrometry of Proteins, *Methods in Enzymol.* **270**, 519-551 (1996)
- [*Berk 2002*] S. Berkenkamp, C. Menzel, F. Hillenkamp, K. Dreisewerd: Measurements of Mean Initial Velocities of Analyte and Matrix Ions in Infrared Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectr.* **13**, 209-220 (2002)

- [Bjør 1983] A. Bjørseth (Hrsg.): Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, New York und Basel: Marcel Dekker 1983
- [Bock 1994] H. Bockhorn (Hrsg.): Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models, Springer Series in Chemical Physics, Vol. **59**, Berlin: Springer 1994
- [Boesl 1981] U. Boesl, H. J. Neusser, E. W. Schlag: Multi-Photon Ionization in the Mass Spectrometry of Polyatomic Molecules: Cross Sections, *Chem. Phys.* **55**, 193-204 (1981)
- [Boesl 1992] U. Boesl, R. Weinkauff, E. W. Schlag: Reflectron time-of-flight mass spectrometry and laser excitation for the analysis of neutrals, ionized molecules and secondary fragments, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **112**, 121-166 (1992)
- [Boesl 1994] U. Boesl, R. Weinkauff, C. Weickhardt, E. W. Schlag: Laser ion sources for time-of-flight mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **131**, 87-124 (1994)
- [Boesl 1998] U. Boesl, R. Zimmermann, H. Nagel: Resonante Laser-Massenspektrometrie: Neue Möglichkeiten für die schnelle chemische Analytik, in: H. Günzler (Hrsg.): Analytiker-Taschenbuch **19**, 163-213, Berlin: Springer 1998
- [Boesl 2000] U. Boesl, H. J. Heger, R. Zimmermann, H. Nagel, P. Püffel: Laser Mass Spectrometry in Trace Analysis, in: R. A. Meyers (Hrsg.): Encyclopedia of Analytical Chemistry, Chichester: J. Wiley & Sons 2000
- [Brin 2003] W. B. Brinckerhoff, T. J. Cornish, R. W. McEntire, A. F. Cheng, R. C. Benson: Miniature time-of-flight mass spectrometers for in situ composition studies, *Acta Astronaut.* **52**, 397-404 (2003)

- [Brown 2001] A. L. Brown, D. C. Dayton, M. R. Nimlos, J. W. Daily: Characterization of biomass pyrolysis vapors with molecular beam, single photon ionization time-of-flight mass spectrometry, *Chemosphere* **42**, 663-669 (2001)
- [Buch 2000] T. D. Bucheli, O. P. Haefliger, R. Dietiker Jr., R. Zenobi: Analysis of Water Contaminants and Natural Water Samples Using Two-Step Laser Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **72**, 3671-3677 (2000)
- [Buhr 2000] A. Buhr, C. Genning, T. Salthammer: Trace analysis of pentachlorophenol (PCP) in wood and wood-based products – comparison of sample preparation procedures, *Fresenius J. Anal. Chem.* **367**, 73-78 (2000)
- [Cole 1984] J. A. Cole, J. D. Bittner, J. P. Longwell, J. B. Howard: Formation Mechanisms of Aromatic Compounds in Aliphatic Flames, *Combustion and Flame* **56**, 51-70 (1984)
- [Coop 1980] J. A. Cooper: Environmental impact of residential wood combustion emissions and its implications, *J. Air Pollut. Contr. Assoc.* **30**, 855-861
- [Cru 1990] P. J. Crutzen, M. O. Andreae: Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and atmospheric cycles, *Science* **250**, 1669-1678 (1990)
- [Dadk 1994] A. Dadkhah-Nikoo, D. J. Bushnell: An Experimental Investigation of Wood Combustion, *J. Energy Res. Tech.* **116**, 186-193 (1994)
- [Deno 1982] E. Denoyer, R. Van Grieken, F. Adams, D. F. S. Nautsch: Laser Microprobe Mass Spectrometry 1: Basic Principles and Performance Characteristics, *Anal. Chem.* **54**, 26A-32A (1982)
- [Dobb 1995] R. A. Dobbins, R. A. Fletcher, W. Lu: Laser Microprobe Analysis of Soot Precursor Particles and Carbonaceous Soot, *Combust. Flame* **100**, 301-309 (1995)



- [Dorf 2004] Dorfner, R.; Ferge, T.; Yerezian, C.; Kettrup, A.; Zimmermann, R.: Laser Mass Spectrometry as On-Line Sensor for Industrial Process Analysis: Process Control of Coffee Roasting, *Anal. Chem.* **76**, 1386-1402 (2004)
- [Drei 2003] K. Dreisewerd, S. Berenkamp, A. Leisner, A. Rohlfing, C. Menzel: Fundamentals of matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry with pulsed infrared lasers, *Int. J. Mass Spectrom.* **226**, 189-209 (2003)
- [Edye 1991] L. A. Edye, G. N. Richards: Analysis of Condensates from Wood Smoke: Components Derived from Polysaccharides and Lignins, *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1133-1137 (1991)
- [Elsi 2004] J. E. Elsilá, N. P. de Leon, R. N. Zare: Factors Affecting Quantitative Analysis in Laser Desorption/Laser Ionization Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **76**(9); 2430-2437 (2004)
- [Enge 1987] F. Engelke, J. H. Hahn, W. Henke, R. N. Zare: Determination of Phenylthiohydantoin-Amino Acids by Two-Step Laser Desorption/Multiphoton Ionization, *Anal. Chem.* **59**, 909-912 (1987)
- [Eng 1996] F. Engelke: Aufbau der Moleküle, 3. Aufl. Stuttgart: Teubner 1996
- [Evans 1987a] R. J. Evans, T. A. Milne: Molecular characterization of the pyrolysis of biomass: I. Fundamentals, *Energy Fuels* **1**, 123-137 (1987)
- [Evans 1987b] R. J. Evans, T. A. Milne: Molecular characterization of the pyrolysis of biomass: II. Applications, *Energy Fuels* **1**, 311-319 (1987)
- [Faix 1990] O. Faix, D. Meier, I. Fortmann: Thermal degradation products of wood: Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products, *Holz Roh- Werkst* **48**, 281-285 (1990)

- [Faix 1991] O. Faix, I. Fortmann, J. Bremer, D. Meier: Thermal degradation products of wood: Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of polysaccharide derived products, *Holz Roh- Werkst* **49**, 213-219 (1991)
- [Fan 1988] Y. X. Fan, R. C. Eckardt, R. L. Byer, J. Nolting, R. Wallenstein: Visible BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> optical parametric oscillator pumped at 355 nm by a single-axial-mode pulsed source, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2014-2016 (1988)
- [Fine 2002] P. M. Fine, G. R. Cass, B. R. T. Simoneit: Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States, *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1442-1451 (2002)
- [Free 1990] D. J. Freeman, F. C. R. Cattell: Woodburning as a Source of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1581-1585 (1990)
- [Gior 1965] J. A. Giordmaine and R. C. Miller: Tunable coherent parametric oscillation in LiNbO<sub>3</sub> at optical frequencies, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 973 (1965)
- [Gorm 1989] J. Gormally: Interference effects in laser desorption mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **95**, 93-107 (1989)
- [Gras 2000] B. Gras, C. Jaeger, S. Sievers: Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlanwasserstoffen (PAK) in Oberböden Hamburgs, *Z. Umweltchem. Ökotox.* **12**, 75-82 (2000)
- [Grot 1986a] J. Grotemeyer, U. Boesl, K. Walter, E. W. Schlag: A General Soft Ionization Method for Mass Spectrometry: Resonance-enhanced Multi-photon Ionization of Biomolecules, *Org. Mass Spectrom.* **21**, 645-653 (1986)

- [Grot 1986b] J. Grotemeyer, U. Boesl, K. Walter, E. W. Schlag: Biomolecules in the Gas-phase. I. Multiphoton Ionization Mass Spectrometry of Native Chlorophylls, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4233-4234 (1986)
- [GWU 2001] GWU-Lasertechnik GmbH, 50347 Erftstadt-Friesheim, Germany: VisIR 2 BBO-OPO User Manual, 10/2001
- [Haef 1999] O. P. Haefliger: Development of Two-Step Laser Mass Spectrometry as a Competitive Analytical-Chemical Method, ETH Zürich, Dissertation 1999
- [Haf 2003] K. M. Hafner: Untersuchungen zur Bildung brennstoffabhängiger Stickoxide bei der Abfallverbrennung mittels on-line analytischer Messmethoden, Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, Technische Universität München, Dissertation 2004
- [Hage 1993] E. R. E. van der Hage, M. M. Mulder, J. J. Boon: Structural characterization of lignin polymers by temperature-resolved in-source pyrolysis-mass spectrometry and Curie-point pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **25**, 149-183 (1993)
- [Hage 1994] E. R. E. van der Hage, J. J. Boon, R. J. J. M. Steenvorden, T. L. Weeding: Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Mass Spectrometric Analysis of Lignin Using Laser Pyrolysis with Entrainment into a Supersonic Jet, *Anal. Chem.* **66**, 543-550 (1994)
- [Hahn 1988] J. H. Hahn, R. Zenobi, J. L. Bada, R. N. Zare: Application of Two-Step Laser Mass Spectrometry to Cosmogeochimistry: Direct Analysis of Meteorites, *Science* **239**, 1523-1525 (1988)
- [Hand 1999] M. Handschuh, S. Nettesheim, R. Zenobi: Is Infrared Laser-Induced Desorption a Thermal Process? The Case of Aniline, *J. Phys. Chem. B* **103**, 1719 (1999)

- [Hankin 1999] S. M. Hankin, P. John: Laser Time-of-Flight Mass Analysis of PAHs on Single Diesel Particulates, *Anal. Chem.* **71**, 1100-1104 (1999)
- [Hans 1995] A. Hansel, A. Jordan, R. Holzinger, P. Prazeller, W. Vogel, W. Lindinger: Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **149/150**, 609 (1995)
- [Harr 1969] S. E. Harris: Tunable Optical Parametric Oscillators, *Proceedings of the IEEE*, **57**, 2096-2113 (1969)
- [Harr 1992] A. G. Harrison: Chemical Ionization Mass Spectrometry, London: CRC 1992
- [Hart 1995] H. Hartmann, A. Strehler: Die Stellung der Biomasse im Vergleich zu anderen erneuerbaren Energieträgern aus ökologischer, ökonomischer und technischer Sicht, Hrsg. Bundesfachagentur für nachwachsende Rohstoffe e.V., Münster, Landwirtschaftsverlag 1995 (Nachwachsende Rohstoffe 3)
- [Haw 1988] S. B. Hawthorne, D. J. Miller, R. M. Barkley, M. S. Krieger: Identification of Methoxylated Phenols as Candidate Tracers for Atmospheric Wood Smoke Pollution, *Environ. Sci. Technol.* **22**, 1191-1196 (1988)
- [Haw 1989] S. B. Hawthorne, M. S. Krieger, D. J. Miller, M. B. Mathiason: Collection and Quantitation of Methoxylated Phenol Tracers for Atmospheric Pollution from Residential Wood Stoves, *Environ. Sci. Technol.* **23**, 470-475 (1989)
- [Haw 1992] S. B. Hawthorne, D. J. Miller, J. J. Langenfeld, M. S. Krieger: PM-10 High-Volume Collection and Quantitation of Semi- and Nonvolatile Phenols, Alkanes, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Winter Urban Air and Their Relationship to Wood Smoke Emissions, *Environ. Sci. Technol.* **26**, 2251-2262 (1992)
- [Hay 2002] S. Hayward, C. N. Hewitt, J. H. Sartin, S. M. Owen: Performance Characteristics and Applications of a Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometer for

- Measuring Volatile Organic Compounds in Ambient Air, *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1554-1560 (2002)
- [Hedb 2002] E. Hedberg, A. Kristensson, M. Ohlsson, C. Johansson, P.-A. Johansson, E. Swietlicki, V. Vesely, U. Wideqvist, R. Westerholm: Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove, *Atmos. Environ.* **36**, 4823-4837 (2002)
- [Heger 1999a] H. J. Heger: On-line Spurenanalytik aromatischer Verbindungen aus komplexen Proben: Entwicklung und Feldanwendung eines Lasermassenspektrometers für Untersuchungen am Rauchgas von Abfallverbrennungsanlagen, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften, Technische Universität München, Dissertation 1999
- [Heger 1999b] H. J. Heger, R. Zimmermann, R. Dorfner, M. Beckmann, H. Griebel, A. Ketrup, U. Boesl: On-line Emission Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons down to pptv Concentration Levels in the Flue Gas of an Incineration Pilot Plant with a Mobile Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer, *Anal. Chem.* **71**, 46-57 (1999)
- [Hill 2000] F. Hillenkamp, M. Karas: Matrix-assisted laser desorption/ionization, an experience, *Int. J. Mass Spectrom.* **200**, 71-77 (2000)
- [Hoer 1995] J. M. Hoerning, M. A. Evans, D. J. Aerts, K. W. Ragland: Organic emissions from combustion of plywood and particleboard, *Preprints of papers, ACS, Div. Fuel Chem.* **40**, 676-680 (1995)
- [Hopf 1969] H. Hopf, H. Musso: Benzol durch Pyrolyse von cis- und trans-1,3-Hexadien-5-in, *Angewandte Chemie* **81**, 704 (1969)
- [Hueg 1995] C. Hueglin, L. Scherrer, C. Gaegauf, H. Burtcher: Gas to Particle Partitioning of PAHs in Wood Combustion Exhaust, *J. Aerosol Sci.* **26**, S671-S672 (1995)

- [Hueg 1997] C. Hueglin, C. Gaegauf, S. Künzel, H. Burtscher: Characterization of Wood Combustion Particles: Morphology, Mobility, and Photoelectric Activity, *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3439-3447 (1997)
- [Ima 2003] T. Imasaka, D. S. Moore, T. Vo-Dinh: Critical assessment: Use of supersonic jet spectrometry for complex mixture analysis (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **75**, 975-998 (2003)
- [IPCC 1992] International Panel on Climate Change, in: J. T. Houghton, B. A. Callander, S. K. Varney (Hrsg.): Climate Change 1992: The Supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment, Cambridge, U.K.: University Press (1992)
- [Kalb 2002] M. Kalberer, B. D. Morrical, M. Sax, R. Zenobi: Picogram Quantitation of Polycyclic Hydrocarbons Adsorbed on Aerosol Particles by Two-Step Laser Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **74**, 3492-3497 (2002)
- [Karas 1987] M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, F. Hillenkamp: Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **78**, 53-68 (1987)
- [Karas 1988] M. Karas, F. Hillenkamp: Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10,000 daltons, *Anal. Chem.* **60**, 2299-2301 (1988)
- [Khal 1995] N. R. Khalili, P. A. Scheff, T. M. Holsen: PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions, *Atmos. Environ.* **29**, 533-542 (1995)
- [Kjäll 2001] J. Kjällstrand, G. Petersson: Phenolic antioxidants in wood smoke, *Sci. Total Environ.* **277**, 69-75 (2001)

- [Klee 1999] M. J. Kleeman, J. J. Schauer, G. R. Cass: Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from wood burning, meat charbroiling, and cigarettes, *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3516-3523 (1999)
- [Koni 1994] S. W. Konijn, R. J. J. M. Steenvorden, P. G. Kistemaker, T. L. Weeding: Mass-Resolved Excitation Spectra of Guaiacol and 4-Methylguaiacol and Geometry Assignment of the Minimum Energy Confirmations of Guaiacol, *J. Phys. Chem.* **98**, 5399-5403 (1994)
- [Kozi 1998] J. A. Koziński, R. Saade: Effect of biomass burning on the formation of soot particles and heavy hydrocarbons. An experimental study, *Fuel* **77**, 225-237 (1998)
- [Lars 1992] F. S. Larsen, W. A. McClennen, X.-X. Deng, G. D. Silcox: Hydrocarbon and Formaldehyde Emissions from the Combustion of Pulverized Wood Waste, *Comb. Sci. and Tech.* **85**, 259-269 (1992)
- [Laun 2000] Th. Launhardt, H. Hartmann, H. Link und V. Schmidt: Verbrennungsversuche mit naturbelassenen biogenen Festbrennstoffen in einer Kleinfeuerungsanlage – Emissionen und Aschequalität, Hrsg.: Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, München: Selbstverlag 2000 (Schriftenreihe „StMLU-Materialien“, Bd. **156**)
- [Lazar 1999] A. C. Lazar, P. T. A. Reilly, W. B. Whitten, J. M. Ramsey: Real-time surface analysis of individual airborne environmental particles, *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3993-4001 (1999)
- [Lind 1986] W. Lindinger, in Futrell, J. H. (Hrsg.): Gaseous Ion Chemistry and Mass Spectrometry, New York: Wiley 1986, Kapitel 7
- [Lind 1998] W. Lindinger, A. Hansel, A. Jordan: On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spec-

- trometry (PTR-MS) Medical applications, food control and environmental research, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **173**, 191-241 (1998)
- [Lubm 1990] D. M. Lubman (Hrsg.): Lasers and Mass Spectrometry, New York: Oxford University Press 1990
- [Maech 1996] C. R. Maechling, S. J. Clemett, F. Engelke, R. N. Zare: Evidence for thermalization of surface-desorbed molecules at heating rates of  $10^8$  K/s, *J. Chem. Phys.* **104** (21), 8768-8776 (1996)
- [Mall 2001] W. G. Mallard (Hrsg.), P. J. Linstrom: NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>), National Institute of Standards and Technology (NIST) Standard Reference Database Number 69 (July 2001)
- [Mart 2002] Fa. Martin, persönliche Mitteilung (Hr. Weber), 2002
- [Maru 1991] R. Marutzky: Erkenntnisse zur Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz und Spanplatten, *WKI-Bericht* **26**, Braunschweig, Selbstverlag Wilhelm-Klaudnitz-Institut (WKI) – Fraunhofer-Arbeitsgruppe für Holzforschung, Habilitation (1991)
- [Maun 1984] T. Mauney, F. Adams: Laser Microprobe Mass Spectrometry of Environmental Soot Particles, *Sci. Total Environ.* **36**, 212-224 (1984)
- [McDo 2000] J. D. McDonald, B. Zielinska, E. M. Fujita, J. C. Sagebiel, J. C. Chow, J. G. Watson: Fine Particle and Gaseous Emission Rates from Residential Wood Combustion, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2080-2091 (2000)
- [McFa 1973] M. McFarland, D. L. Albritton, F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson, A. L. Schmeltekopf: Flow-drift technique for ion mobility and ion-molecule reaction rate constant measurements. II. Positive ion reactions of  $N^+$ ,  $O^+$ , and  $H_2^+$  with  $O_2$  and  $O^+$  with  $N_2$  from thermal to 2 eV, *J. Chem. Phys.* **59**, 6620 (1973)



- [McKe 1994] L. M. McKenzie, W. M. Hao, G. N. Richards, D. E. Ward: Quantification of major components emitted from smoldering combustion of wood, *Atmos. Environ.* **28**, 3285-3292 (1994)
- [Meij 1990] G. Meijer, M. S. deVries, H. E. Hunziker, H. R. Wendt: Laser Desorption Jet-Cooling of Organic Molecules: Cooling Characteristics and Detection Sensitivity, *Appl. Phys. B* **51**, 395-403 (1990)
- [Melt 1998] T. R. Melton, A. M. Vincitore, S. M. Senkan: The Effects of Equivalence Ratio on the Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Soot in Premixed Methane Flames, in: *27<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion*, Pittsburgh: The Combustion Institute, S. 1631-1637 (1998)
- [Mill 1987] J. A. Miller, G. A. Fisk: Combustion Chemistry, *Chem. Eng. News* **65**, 22-46 (1987)
- [Morr 1998] B. D. Morrical, D. P. Fergenson, K. A. Prather: Coupling Two-Step Laser Desorption/Ionization with Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry for the Analysis of Individual Organic Particles, *J. Am. Soc. Mass Spectr.* **9**, 1068-1073 (1998)
- [Moyer 2003] S. C. Moyer, L. A. Marzilli, A. S. Woods, V. V. Laiko, V. M. Doroshenko, R. J. Cotter: Atmospheric pressure matrix-assisted laser desorption/ionization (AP MALDI) on a quadrupole ion trap mass spectrometer, *Int. J. Mass Spectrom.* **226**, 133-150 (2003)
- [Mühl 2000] F. Mühlberger: Entwicklung einer Vakuum-UV-Ionenquelle für die Massenspektrometrie an Umweltproben, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften, Technische Universität München, Diplomarbeit 2000
- [Mühl 2001] F. Mühlberger, R. Zimmermann, A. Kettrup: A Mobile Mass Spectrometer for Comprehensive On-Line Analysis of Trace and Bulk Components of Complex Gas Mixtures: Parallel Application of the Laser-Based Ionization

- Methods VUV Single-Photon Ionization, Resonant Multiphoton Ionization, and Laser-Induced Electron Impact Ionization, *Anal. Chem.* **73**, 3590-3604 (2001)
- [Mühl 2003] F. Mühlberger: Entwicklung von Online-Analyseverfahren auf der Basis von Einphotonenionisations-Massenspektrometrie, Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, Technische Universität München, Dissertation 2003
- [Muns 1966] M. S. B. Munson, F. H. Field: Chemical Ionization Mass Spectrometry I. General introduction, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2621-2630 (1966)
- [Nolt 2001] C. G. Nolte, J. J. Schauer, G. R. Cass, B. R. T. Simoneit: Highly Polar Organic Compounds Present in Wood Smoke and in the Ambient Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1912-1919 (2001)
- [Nuss 1999] T. Nussbaumer, P. Hasler: Bildung und Eigenschaften von Aerosolen aus Holzfeuerungen, *Holz Roh- Werkst.* **57**, 13-22 (1999)
- [O’Kee 1966] A. E. O’Keeffe, G. C. Ortman: Primary Standards for Trace Gas Analysis, *Anal. Chem.* **38**, 760-763 (1966)
- [Oros 2001] D. R. Oros, B. R. T. Simoneit: Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning. Part 1: Temperate climate conifers, *Appl. Geochem.* **16**, 1513-1544 (2001)
- [Pett 1984] R. C. Pettersen: The Chemical Composition of Wood, in: R. Rowell (Hrsg.): The Chemistry of Solid Wood, *ACS Adv. Chem. Series* **207**, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 57-126 (1984)
- [Pott 1775] P. Pott: Cancer scroti, in: *Chirurgical Observations. The Chirurgical Works of Percival Pott*, Hawes, Clarke and Collins: London, 63-68 (1775)

- [Ram 1983] T. Ramdahl: Retene – a molecular marker of wood combustion in ambient air, *Nature* **306**, 580-582 (1983)
- [Reil 1997] P. T. A. Reilly, R. A. Gieray, M. Yang, W. B. Whitten, J. M. Ramsey: Tandem Mass Spectrometry of Individual Airborne Microparticles, *Anal. Chem.* **69**, 36-39 (1997)
- [Rich 2000] H. G. Richter and M. J. Dallwitz: Commercial timbers: descriptions, illustrations, identification, and information retrieval. In English, French, German, and Spanish, Version: 18<sup>th</sup> October 2002,  
<http://biodiversity.uno.edu/delta/wood/de/www/papmilau.htm>
- [Rink 2000] J. E. Rink: Grundlegende Untersuchung der Laserionisation und Laserdesorption für die Spurenanalytik organischer Stoffe in Festkörpern, Fakultät für Chemie, Technische Universität München, Dissertation 2000
- [Rink 2003] J. Rink, U. Boesl: Mass-selected resonance-enhanced multiphoton ionisation spectra of laser-desorbed molecules for environmental analysis: 16 representative polycyclic aromatic compounds, *Europ. J. Mass Spectrom.* **9**, 23-32 (2003)
- [Römpf 1995] Römpf Chemie-Lexikon, Stuttgart, New York: Thieme 1995
- [Sala 2001] F. Salama: Molecular spectroscopy in astrophysics: the case of polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Mol. Struct.*, **563-564**, 19-26 (2001)
- [Salt 1995] T. Salthammer, H. Klipp, R.-D. Peek, R. Marutzky: Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofurans (PCDF) during the combustion of impregnated wood, *Chemosphere* **30**, 2051-2060 (1995)
- [Sama 2001] P. Samaras, G. Skodras, G. P. Sakellaropoulos, M. Blumenstock, K.-W. Schramm, A. Kettrup: Toxic emissions during co-combustion of biomass-

- waste wood-lignite blends in an industrial boiler, *Chemosphere* **43**, 751-755 (2001)
- [Schau 2001] J. J. Schauer, M. J. Kleeman, G. R. Cass, B. R. T. Simoneit: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C<sub>1</sub>-C<sub>29</sub> Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood, *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1716-1728 (2001)
- [Schl 1994] E. W. Schlag (Hrsg.): Time-of-flight Mass Spectrometry and its Applications, Special edition of *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **131**, 1 - 413 (1994)
- [Schu 1993] H. Schulz: Entwicklung der Holzverwendung im 19., 20. und 21. Jahrhundert, *Holz Roh- Werkst.* **51**, 75-82 (1993)
- [Schu 2003] P. Schubert, M. M. Schantz, L. C. Sander, S. A. Wise: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Molecular Weight 300 and 302 in Environmental-Matrix Standard Reference Materials by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **75**, 234-246 (2003)
- [Schü 1999] S. Schütz, B. Weissbecker, H. E. Hummel, K.-H. Apel, H. Schmitz, H. Bleckmann: Insect antenna as a smoke detector, *Nature* **398**, 298-299 (1999)
- [Shaf 1984] F. Shafizadeh: The Chemistry of Pyrolysis and Combustion, in: R. Rowell (Hrsg.): The Chemistry of Solid Wood, *ACS Adv. Chem. Series* **207**, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 489-529 (1984)
- [Simo 1993] B. R. T. Simoneit, W. F. Rogge, M. A. Mazurek, L. J. Standley, L. M. Hildemann, G. R. Cass: Lignin Pyrolysis Products, Lignans, and Resin Acids as Specific Tracers of Plant Classes in Emissions from Biomass Combustion, *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2533-2541 (1993)
- [Simo 1999] B. R. T. Simoneit, J. J. Schauer, C. G. Nolte, D. R. Oros, V. O. Elias, M. P. Fraser, W. F. Rogge, G. R. Cass: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.* **33**, 173-182 (1999)

- [Simo 2002] B. R. T. Simoneit: Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Appl. Geochem.* **17**, 129-162 (2002)
- [Stan 1987] L. J. Standley, B. R. T. Simoneit: Characterization of extractable plant wax, resin, and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns, *Environ. Sci. Technol.* **21**, 163-169 (1987)
- [Stre 2000] A. Strehler: Technologies of wood combustion, *Ecol. Engineering* **16**, S25-S40 (2000)
- [Tana 1988] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida: Protein and polymer analysis up to  $m/z$  100.000 by laser ionisation time-of-flight mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2** (1988) 151-153
- [Tana 1994] T. N. Tanada, J. Vélazquez, N. Hemmi, T. A. Cool: Surrogate Detection for Continuous Emission Monitoring by Resonance Ionization, *Combust. Sci. Technol.* **101**, 333-348 (1994)
- [Tann 1994] R. L. Tanner, B. Zielinska: Determination of the biogenic emission rates of species contributing to VOC in the San Joaquin Valley of California, *Atmos. Environ.* **28**, 1113-1120 (1994)
- [Tau 1996] J. Taucher, A. Hansel, A. Jordan, W. Lindinger: Analysis of Compounds in Human Breath after Ingestion of Garlic Using Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry, *J. Agric. Food Chem.* **44**, 3778 (1996)
- [Temb 1984] R. Tembreull, D. M. Lubman: Use of Two-Photon Ionization with Supersonic Beam Mass Spectrometry in the Discrimination of Creosol Isomers, *Anal. Chem.* **56**, 1962-1967 (1984)

- [Vaeck 1994] a) L. Van Vaeck, H. Struyf, W. Van Roy, F. Adams: Organic and Inorganic Analysis with Laser Microprobe Mass Spectrometry, Part I: Instrumentation and Methodology, *Mass Spectrom. Rev.* **13**, 189-208 (1994)  
b) L. Van Vaeck, H. Struyf, W. Van Roy, F. Adams: Organic and Inorganic Analysis with Laser Microprobe Mass Spectrometry, Part II: Applications, *Mass Spectrom. Rev.* **13**, 209-232 (1994)
- [Voum 1993] P. Voumard, Q. Zhan, R. Zenobi: A new instrument for spatially resolved laser desorption/laser multiphoton ionization mass spectrometry, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2215-2220 (1993)
- [Walte 2003] A. Walte, persönliche Mitteilung, 2003
- [Watts 1988] R. R. Watts, R. J. Drago, R. G. Merrill, R. W. Williams, E. Perry, J. Lewtas: Wood smoke impacted air: mutagenicity and chemical analysis of ambient air in a residential area of Juneau, Alaska, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **38**, 652 (1988)
- [Weed 1991] T. L. Weeding, R. J. J. M. Steenvorden, P. G. Kistemaker, J. J. Boon: Laser desorption multiphoton ionization mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **20**, 47-56 (1991)
- [Weick 2002] C. Weickhardt, K. Tönnies, D. Globig: Detection and Quantification of Aromatic Contaminants in Water and Soil Samples by Means of Laser Desorption Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **74**, 4861-4867 (2002)
- [WHO 1998] Environmental Health Criteria 202, Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Hydrocarbons, World Health Organization, Geneva (1998)
- [Wiley 1955] W. C. Wiley, I. H. McLaren: Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150-1157 (1955)

- [Will 1992] B. A. Williams, T. N. Tanada, T. A. Cool: Resonance Ionization Detection Limits for Hazardous Emissions, in: *24<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion*, Pittsburgh: The Combustion Institute, pp. 1587-1596 (1992)
- [Wint 1999] F. Winter, C. Wartha, H. Hofbauer: NO and N<sub>2</sub>O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat, *Biores. Technol.* **70**, 39-49 (1999)
- [Wise 1986] S. A. Wise, B. A. Benner, S. N. Chesler, L. R. Hilpert, C. R. Vogt, W. E. May: Characterization of the polycyclic aromatic hydrocarbons from two standard reference material air particulate samples, *Anal. Chem.* **58**, 3067-3077 (1986)
- [WMA 2002] WMA Airsense Analysentechnik GmbH, 19061 Schwerin, Germany, Dilution, Enrichment & Desorption Unit, Handbook Ver. 1.0 (10.04.2001) **und** Handbook Supplement Ver. 1.1 (05.11.2002)
- [Young 2002] D. Young, K. M. Douglas, G. A. Eiceman, D. A. Lake, M. V. Johnston: Laser desorption-ionization of polycyclic aromatic hydrocarbons from glass surfaces with ion mobility spectrometry analysis, *Anal. Chem Acta* **453**, 231-243 (2002)
- [Zand 1995] M. Zander: Polycyclische Aromaten, 1. Aufl. Stuttgart: Teubner 1995
- [Zare 1987] R. N. Zare, R. D. Levine: Mechanism for bond-selective processes in laser desorption, *Chem. Phys. Lett.* **136**, 593-599 (1987)
- [Zeno 1995] R. Zenobi: In situ analysis of surfaces and mixtures by laser desorption mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **145**, 51-77 (1995)
- [Zhan 1997] Q. Zhan, S. J. Wright, R. Zenobi: Laser Desorption Substrate Effects, *J. Am. Mass Spectrom.* **8**, 525-531 (1997)

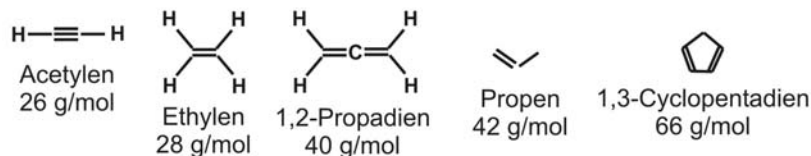
- [Zimm 1995] R. Zimmermann, C. Lermer, K.-W. Schramm, A. Kettrup, U. Boesl: Three-dimensional trace analysis: combination of gas chromatography, supersonic beam UV spectroscopy and time-of-flight mass spectrometry, *Eur. Mass Spectrom.* **1**, 341-351 (1995)
- [Zimm 1996] R. Zimmermann, H. J. Heger, C. Yeretzian, H. Nagel, U. Boesl: Application of Laser Ionization Mass Spectrometry for On-line Monitoring of Volatiles in the Headspace of Food Products: Roasting and Brewing of Coffee, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **10**, 1975-1979 (1996)
- [Zimm 2000a] R. Zimmermann, L. van Vaeck, M. Davidovic, M. Beckmann, F. Adams: Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Adsorbed on Soot Particles by Fourier Transform Laser Microprobe Mass Spectrometry (FT LMMS): Variation of the PAH Patterns at Different Positions in the Combustion Chamber of an Incineration Plant, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4780-4788 (2000)
- [Zimm 2000b] R. Zimmermann: Entwicklung und Anwendung analytischer Methoden für die on-line-Analytik komplexer Gasgemische und Aerosole aus thermischen Prozessen sowie Beiträge zum Verständnis von Bildungsprozessen organischer Luftschadstoffe, Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau, Technische Universität München - Weihenstephan, Habilitation 2000
- [Zimm 2003] R. Zimmermann, T. Ferge, M. Gälli, R. Karlsson: Application of single-particle laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry for detection of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot particles originating from an industrial combustion process, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **17**, 851-859 (2003)
- [Zube 1997] U. Zuberbühler, G. Baumbach: Möglichkeiten der Holzreste- und Abfallholzverbrennung in gewerblichen Feuerungsanlagen bis 1MW<sub>th</sub>, in: Verbrennung und Feuerungen, Tagungsberichte 18. Dt. Flammentag Delft 1997, VDI-Gesellschaft Energietechnik Düsseldorf: VDI-Verlag 1997



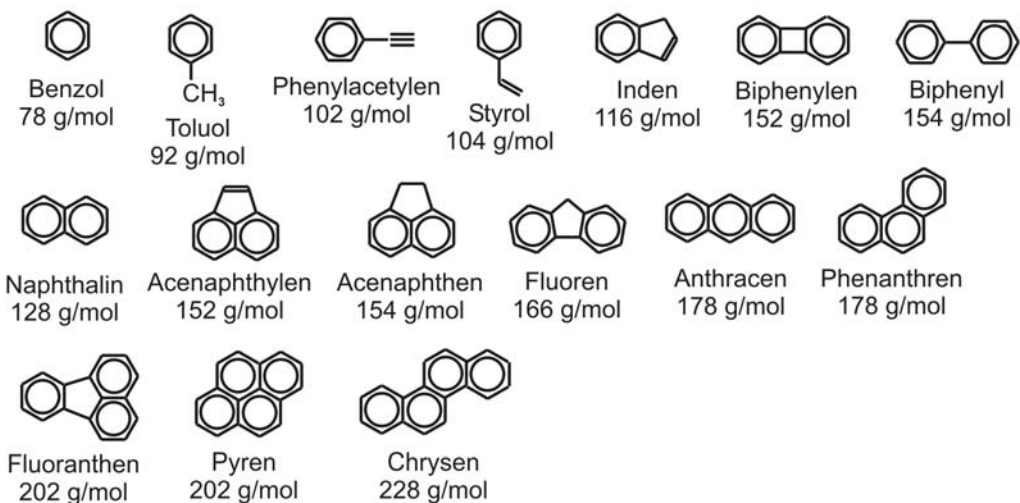
## 10 Anhang

### 10.1 Summenformeln chemischer Verbindungen

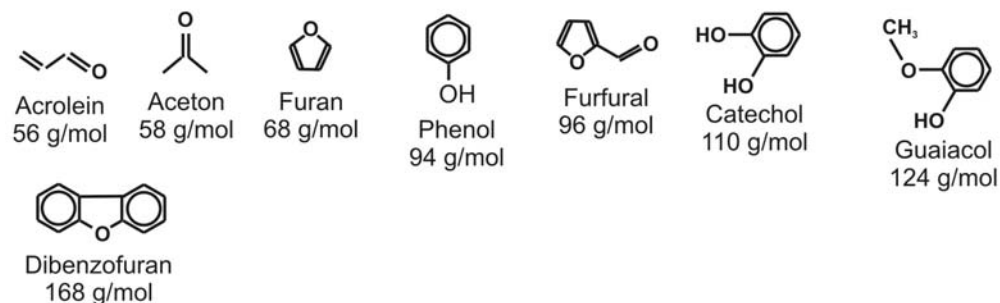
#### Aliphatische Kohlenwasserstoffe



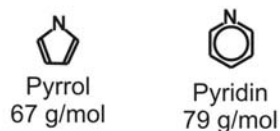
#### Aromaten und PAK



#### Sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe



#### Stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe



## 10.2 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Strukturformeln der drei Hauptbestandteile des Lignins: p-Coumaryl-Alkohol (A), Coniferyl-Alkohol (B) und Sinapyl-Alkohol (C) .....	5
Abbildung 2: Schema der thermischen Zersetzung und Verbrennung von Zellulose (nach [Shaf 1984]) .....	6
Abbildung 3: Die Hauptpfade der thermischen Zersetzung von Zellulose; Hauptprodukt ist Levoglucosan (Mitte) (aus [Simo 2002]).....	9
Abbildung 4: Energie-/Termschema eines resonanzverstärkten Zweiphotonen-Ionisationsprozesses am Beispiel von Benzol, nach [Zimm 2000b].....	20
Abbildung 5: Wellenlängenbereiche der UV-Absorption (aus [Boesl 1998]) .....	21
Abbildung 6: Zeitverläufe für $H_3O^+$ und Phenol bei Messungen mit hoher Phenol-Konzentration (Reinsubstanz).....	26
Abbildung 7: Vergleich der PTR-Massenspektren zweier Deostifte ( <i>Headspace</i> ); Erläuterungen siehe Text .....	27
Abbildung 8: Schematische Darstellung des PTR MS-Systems mit beheizter Probenahme. Der Abgasstrom (1) wird durch ein beheiztes Quarzglasrohr (2) und einen Glaswollfilter (3) in die Kapillare (4) gezogen. Diese wird in einem Heizschlauch (5) zu einem Aluminium-Heizblock (6) geführt, wo sie mittels eines Kapillarverbinders (7) an die Restriktionskapillare (8) gekoppelt ist (siehe Bildeinsatz). In der ebenfalls beheizten Driftzelle (10) werden die Edukt-Ionen aus der Hohlkathoden-Ionenquelle (9) zum Probengas gegeben, woraufhin die gebildeten Clusterionen im QMS (11) nachgewiesen werden. ....	29
Abbildung 9: Grundlegendes Prinzip der laserinduzierten Desorption mit gleichzeitiger Ionisation (LDI). 1 Probe, 2 Desorbatwolke ( <i>plume</i> ), 3 Nachweis der desorbierten Ionen, A Analytmolekül, M Matrix-Molekül .....	33
Abbildung 10: Grundlegendes Prinzip der matrixgestützten Desorption. A Analytmolekül, M Matrix- Molekül .....	35
Abbildung 11: Grundlegendes Prinzip der LD REMPI-Methode ohne Verwendung eines Überschall- Gasstrahls. A/B: IR- oder UV-Desorption, C/D: räumlich und/oder zeitlich versetzte UV- Ionisation der Desorbatwolke und Nachweis.....	36
Abbildung 12: Schema des Thermodesorptionsprozesses. 1: Sammeln der Analytmoleküle auf dem Adsorbens, 2: stark angereicherter Analyt zum Ende der Sammelphase, 3: thermische Desorption der Analytmoleküle unter Einbringen in den Analytgasstrom zum Meßgerät.....	42
Abbildung 13: Ansicht des fertigen Gerätes .....	45
Abbildung 14: Schematischer Aufbau des mobilen Meßinstrumentes im Desorptionsmodus, Erläuterungen siehe Text .....	47
Abbildung 15: Zeitliche Laserpulsfolge .....	47
Abbildung 16: Bestimmung des Signalmaximums desorbierteter Moleküle in Abhängigkeit vom zeitlichen Abstand von UV- und IR-Laserpulsen, Erläuterungen siehe Text .....	48
Abbildung 17: Zeitlicher Ablauf der Aufnahme eines Einzelspektrums bei der Laserdesorption .....	48
Abbildung 18: Typische Bandbreite des OPO-VisIR2, aufgetragen gegen die Wellenlänge, in Abhängigkeit von der Pulslänge des Pumpasers; aus [GWU 2001] .....	51
Abbildung 19: UV-Impulsenergie der durchstimmbaren Laserlichtquelle; aus [GWU 2001].....	51
Abbildung 20: Ansicht des OPO-Lasersystems mit Strahlengang, Erläuterungen siehe Text .....	52
Abbildung 21: Technische Zeichnung des Probenhalters für Desorptionsproben mit Schubstange ...	54
Abbildung 22 oben: Schematische Ansicht des Reflektron-Flugzeitmassenspektrometers, unten: Potentialverlauf .....	55
Abbildung 23: Foto der Ionenquelle im Ionisationswürfel mit Schubstange .....	56
Abbildung 24: Schema der beheizten Probenahme; Erläuterungen siehe Text .....	57
Abbildung 25: Schema der Ionenquelle für Gasphasen- und Desorptionsbetrieb. A: effusiver Gaseinlaß (REMPI), B: zweistufiger Laserdesorptions-/ionisationsmodus (LD-REMPI). 1 Repeller (1a	

beweglicher innerer Teil im Desorptionsmodus, 1b statischer äußerer Teil), 2 beheizte Einlaßnadel, 3 effusiver Molekularstrahl, 4 Extraktionsblende, 5 zurückgezogene Einlaßnadel, 6 Probenhalter, 7 Isolator, 8 Probe, 9 Ionenbahnen.....	59
Abbildung 26 links: Technische Zeichnung des neuentwickelten Einlaßflansches zur kombinierten Gasphasen- und Feststoff-Analytik, rechts: Fotografische Aufnahme des Einlaßflansches.....	60
Abbildung 27: Dreidimensionale Darstellung einer kombinierten Gasphasen-Desorptions-Messung über einen Desorptionszyklus; Erläuterungen siehe Text .....	60
Abbildung 28: Vergleich von Desorptionsspektren mit geschlossener (A) und geöffneter (B) Einlaßkapillare .....	61
Abbildung 29: Massenauflösung für die Gasphasen-Analytik, aufgezeichnet für Benzol bei einer Wellenlänge von 258 nm.....	64
Abbildung 30: Mögliche Bildungswege aromatischer Verbindungen in Flammen, nach [Mill 1987] und [Hopf 1969], aus [Maru 1991] .....	70
Abbildung 31: Messungen am 5 kW-Ofen für Hausbrand am GSF-Forschungszentrum. Die Probenahme und das REMPI-TOFMS-Spektrometer befinden sich im Innern des Gebäudes ...	72
Abbildung 32: Summenspektrum über zwei Verbrennungseignisse von Weichholz im Kleinofen, SPI 118 nm; Peakzuordnung siehe Tabelle 6 .....	73
Abbildung 33: Zeitliche Profile ausgewählter Massen bei Verbrennung von Weichholz, SPI 118 nm. A: BTX und Styrol, B: PAK, C: sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, D: „kleine“ Moleküle und Aliphaten; weitere Erläuterungen siehe Text .....	76
Abbildung 34: Profile ausgewählter Massen bei einer zweiten Verbrennung von Weichholz, SPI 118 nm. A: BTX und Styrol, B: PAK, C: sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, D: „kleine“ Moleküle und Aliphaten; weitere Erläuterungen siehe Text .....	78
Abbildung 35: Zweidimensionale Darstellungen beider Messungen der Verbrennung von Weichholz , SPI 118 nm (oben: Messung 1, Zeitraum 150 s bis 350 s; unten: Messung 2, Zeitraum 100 s bis 300 s). Die Abszisse repräsentiert die Zeit in Sekunden, die Ordinate gibt die Massenskala wieder. Erläuterungen siehe Text .....	79
Abbildung 36: Dreidimensionale Darstellungen beider Messungen der Verbrennung von Weichholz , SPI 118 nm (A: Messung 1, Zeitraum 150 s bis 350 s; B: Messung 2, Zeitraum 100 s bis 300 s). Zu beachten sind die aus Gründen der Übersichtlichkeit umgekehrten Orientierungen der Zeit- und Massenachsen; einige Verbindungen sind exemplarisch dargestellt. Erläuterungen siehe Text .....	80
Abbildung 37: Summenspektrum über zwei Verbrennungseignisse von Spanplatten im Kleinofen, SPI 118 nm; Erläuterungen siehe Text.....	82
Abbildung 38: Profile ausgewählter Massen bei einer Verbrennung von Spanplatten, SPI 118 nm. A: BTX und Styrol, B: PAK, C: sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, D: „kleine“ Moleküle und Aliphaten; Erläuterungen siehe Text.....	83
Abbildung 39: Zweidimensionale Darstellung der Messung einer Verbrennung von Spanplatten , SPI 118 nm (Zeitraum 90 s bis 290 s). Die Abszisse repräsentiert die Zeit in Sekunden, die Ordinate gibt die Massenskala wieder. ....	84
Abbildung 40: Dreidimensionale Darstellung der Messung einer Verbrennung von Spanplatten, SPI 118 nm (Zeitraum 90 s bis 290 s). Zu beachten sind die aus Gründen der Übersichtlichkeit umgekehrten Orientierungen der Zeit- und Massenachsen; einige Verbindungen sind exemplarisch dargestellt. Erläuterungen siehe Text .....	84
Abbildung 41: EI-Summenspektrum über einen 1000 ppm-Gasstandard HCN .....	86
Abbildung 42: EI-Summenspektrum, aufgenommen während einer Verbrennung von Spanplatten im Kleinofen .....	86
Abbildung 43: Summenspektrum über zwei Verbrennungseignisse von Bahnschwellen im Kleinofen, SPI 118 nm; Erläuterungen siehe Text .....	87
Abbildung 44: Profile ausgewählter Massen bei einer Verbrennung von Bahnschwellen, SPI 118 nm. A: BTX und Styrol, B: PAK, C: sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, D: „kleine“ Moleküle und Aliphaten; Erläuterungen siehe Text.....	88

Abbildung 45: Zweidimensionale Darstellung der Messung einer Verbrennung von Bahnschwellen, SPI 118 nm (Zeitraum 150 s bis 350 s). Die Abszisse repräsentiert die Zeit in Sekunden, die Ordinate gibt die Massenskala wieder.....	89
Abbildung 46: Dreidimensionale Darstellung der Messung einer Verbrennung von Bahnschwellen, SPI 118 nm (Zeitraum 150 s bis 350 s). Zu beachten sind die aus Gründen der Übersichtlichkeit umgekehrten Orientierungen der Zeit- und Massenachsen; einige Verbindungen sind exemplarisch dargestellt. Erläuterungen siehe Text .....	89
Abbildung 47: Summenspektrum über zwei Verbrennungsereignisse von afrikanischem Hartholz ( <i>Persea Americana</i> Mill.) im Kleinofen, SPI 118 nm; Erläuterungen siehe Text.....	90
Abbildung 48: Profile ausgewählter Massen bei einer Verbrennung von afrikanischem Hartholz ( <i>Persea Americana</i> Mill.), SPI 118 nm; A: BTX und Styrol, B: PAK, C: sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe und andere, D: „kleine“ Moleküle und Aliphaten; Erläuterungen siehe Text .....	91
Abbildung 49: Zweidimensionale Darstellung der Messung einer Verbrennung von afrikanischem Hartholz ( <i>Persea Americana</i> Mill.), SPI 118 nm, Zeitraum 10 s bis 240 s. Die Abszisse repräsentiert die Zeit in Sekunden, die Ordinate gibt die Massenskala wieder.....	91
Abbildung 50: Dreidimensionale Darstellung der Messung einer Verbrennung von afrikanischem Hartholz ( <i>Persea Americana</i> Mill.), SPI 118 nm, Zeitraum 10 s bis 240 s. Zeit- und Massenachsen sind von links nach rechts bzw. von vorne nach hinten orientiert; einige Verbindungen sind exemplarisch dargestellt. Erläuterungen siehe Text.....	92
Abbildung 51: Schemazeichnung des Chargenrosts am Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik (IEVB) in Clausthal-Zellerfeld. B: Meßpunkte für die Gasphasenmessungen, C: Brennbett, D: Feuerraum, E: Methangasbrenner, T: Temperaturmeßpunkt.....	93
Abbildung 52: Photographie des Chargenrosts des IEVB.....	94
Abbildung 53: Probenahmeaufbau für das REMPI-TOFMS-Spektrometer am Chargenrost des IEVB .....	95
Abbildung 54: Summenspektren einer Verbrennung von Weichholz am Chargenrost, Versuch 23.03.2001 #1; A: REMPI, B: SPI, C:CI.....	97
Abbildung 55: PTR-Messung während einer Verbrennung von Weichholz, Versuch 23.03.2001, #1. Aufgetragen sind die Zählraten gegen die auf die REMPI-Messung bezogene Zeit. Die Phase der $\text{NH}_4^+$ -Primärionendominanz ist grau hinterlegt. Die Messdaten für $\text{CO}$ , $\text{O}_2$ und $\text{CO}_2$ stammen von Sensoren der Anlage.....	98
Abbildung 56: Zeitverläufe für Naphthalin, aufgenommen mit drei unterschiedlichen Ionisationsmethoden. Der Primärionenwechsel bei CI ist grau hinterlegt .....	99
Abbildung 57: REMPI-Messung einer Verbrennung von Weichholz am Chargenrost, Versuch 23.03.2001 #1. Die Messdaten für $\text{CO}$ , $\text{O}_2$ und $\text{CO}_2$ stammen von Sensoren der Anlage.....	100
Abbildung 58: SPI-Messung einer Verbrennung von Weichholz am Chargenrost, Versuch 23.03.2001 #1. Die Messdaten für $\text{CO}$ , $\text{O}_2$ und $\text{CO}_2$ stammen von Sensoren der Anlage. ....	101
Abbildung 59: Zeitverläufe für diverse Stickstoff-Verbindungen, aufgenommen mit SPI und CI, Versuch 23.03.2001 #1. Der Primärionenwechsel bei CI ist grau hinterlegt.....	102
Abbildung 60: Anlagendaten für Versuch 23.03.2001 #1 .....	105
Abbildung 61: Summenspektren einer Verbrennung von Spanplatten am Chargenrost, Versuch 22.03.2001 #3; A: REMPI, B: CI .....	107
Abbildung 62: REMPI-Messung einer Verbrennung von Spanplatten am Chargenrost, Versuch 22.03.2001 #3.....	108
Abbildung 63: CI-Messung einer Verbrennung von Spanplatten am Chargenrost, Versuch 22.03.2001 #3. Aufgetragen sind die Zählraten gegen die auf die REMPI-Messung bezogene Zeit. Die Messdaten für $\text{CO}$ , $\text{O}_2$ und $\text{CO}_2$ stammen von Sensoren der Anlage. ....	109
Abbildung 64: Anlagendaten für Versuch 22.03.2001 #3.....	110
Abbildung 65: Summenspektren einer Verbrennung von Bahnschwellen am Chargenrost, Versuch 23.03.2001 #2; A: REMPI, B: SPI, C:CI.....	111
Abbildung 66: REMPI-Messung einer Verbrennung von Bahnschwellen am Chargenrost, Versuch 23.03.2001 #2.....	112

Abbildung 67: CI-Messung einer Verbrennung von Bahnschwellen am Chargenrost, Versuch 23.03.2001 #2.....	112
Abbildung 68: Zeitverläufe für BTX und Naphthalin, aufgenommen mit REMPI (266 nm) und CI, Versuch 23.03.2001 #2.....	114
Abbildung 69: Fotos der vier verwendeten Brennstoffe, von links oben im UZS: Fichten-Holzhackschnitzel, Telegraphenmastenschredder, Bahnschwellenschredder, Spanplattenbruch .....	116
Abbildung 70: Anlagenschema der Hackschnitzelheizung des Klostergutes Scheyern.....	117
Abbildung 71: Summenspektren bei der Verbrennung von Spanplattenschredder, vor und hinter der Sekundärlufteinmischung. Die Ordinate des unteren Spektrums (Meßplatz 1) ist um einen Faktor 20 vergrößert dargestellt.....	118
Abbildung 72: Foto der Hackschnitzelheizung mit den Probenahmestellen (Meßplatz 1 und 2).....	119
Abbildung 73: Aufnahme des Feuers im Feuerraum durch den Wärmetauscher hindurch. Erläuterungen siehe Text.....	119
Abbildung 74: Foto der Probenahme auf dem Deckel des Feuerraumes der Hackschnitzelheizung (Meßplatz 2), Klostergut Scheyern.....	120
Abbildung 75: Summenspektrum bei der Verbrennung von Fichten-Holzhackschnitzeln (Meßplatz 2) .....	121
Abbildung 76: Massenprofile während einer Verbrennung von Holz hackschnitzeln, Anlage Klostergut Scheyern, Meßplatz 2, 266 nm.....	122
Abbildung 77: Massenprofile während einer zweiten Verbrennung von Holz hackschnitzeln, Anfahrprozeß, Anlage Klostergut Scheyern, Meßplatz 2, 266 nm.....	123
Abbildung 78: Zwei- und dreidimensionale Ansicht eines Verbrennungseignisses, Holz hackschnitzel, aufgenommen bei 266 nm, Meßplatz 2 .....	125
Abbildung 79: Massenprofile eines singulären Ereignisses, Verbrennung von Holz hackschnitzeln, Meßplatz 2, 266 nm .....	126
Abbildung 80: Vergleich zweier Summenspektren, aufgenommen am Meßplatz 1 während der Verbrennung von Spanplatten. A: Ionisationswellenlänge (IW) 226,3 nm, Einsatz: Massenbereich 25 – 40 m/z; B: IW 248 nm, Einsatz: Massenbereich 170 – 280 m/z.....	127
Abbildung 81: Summenspektrum einer Verbrennung von Spanplatten in Scheyern, Meßplatz 2, Ionisationswellenlänge: 226,3 nm (NO-Resonanz) .....	128
Abbildung 82: Summenspektrum einer Verbrennung von Spanplatten in Scheyern, Meßplatz 2, Ionisationswellenlänge: 248 nm .....	128
Abbildung 83: Massenprofile während einer Verbrennung von Spanplatten, Anlage Klostergut Scheyern, Meßplatz 2, 248 nm.....	129
Abbildung 84: Zwei- und dreidimensionale Ansicht eines Verbrennungseignisses, Spanplatten, aufgenommen bei 248 nm, Meßplatz 2 (vgl. Abbildung 83, zweites Ereignis).....	130
Abbildung 85: Summenspektrum einer Verbrennung von Bahnschwellen in Scheyern, Meßplatz 2, 248 nm.....	131
Abbildung 86: Massenprofile während einer Verbrennung von Bahnschwellen, Anlage Klostergut Scheyern, Meßplatz 2, 248 nm.....	132
Abbildung 87: Schemazeichnung der Pilotanlage an der CUTEC, Clausthal-Zellerfeld. Der Meßpunkt des in dieser Arbeit beschriebenen Gerätes ist eingezeichnet (Zentrum).....	134
Abbildung 88: Foto des REMPI-TOFMS-Gerätes an der Pilotanlage. Zu erkennen sind die Probenahmestelle sowie der Brennstoffbehälter, welcher den Brennstoffvorrat für eine kontinuierliche Beschickung bereitstellt (oben rechts) .....	134
Abbildung 89: Summenspektrum einer Verbrennung von Weichholz, instationäre Phase, Pilotanlage CUTEC; 275 nm.....	135
Abbildung 90: Massenprofile bei der Verbrennung von Weichholz an der Pilotanlage der CUTEC, Wellenlänge: 275 nm. A: stationäre Phase, eine Periodizität zwischen 19 und 22 s ist indiziert; B: instationäre Phase, periodische Bewegungen der Roststäbe sind indiziert.....	136
Abbildung 91: Fotografische Ansicht der Schubstangenspitze und einiger Probensteller mit und ohne Proben .....	137

Abbildung 92: Massenauflösung für die Laserdesorption, aufgezeichnet für Perylen D12 (Ausschnitt aus Abbildung 94) bei einer REMPI-Wellenlänge von 275 nm, IR: 10,6 $\mu\text{m}$ .....	139
Abbildung 93: Zur Berechnung der bestrahlten Desorptionsfläche auf dem Probensteller (schraffiert) .....	140
Abbildung 94: Desorptionsspektren eines Glasfaser-Filtermaterials, wie es zum Sammeln der weiter unten untersuchten Rußproben verwendet wurde. A: Filter mit 5 $\mu\text{l}$ PAK-Mix; die deuterierten PAK-Massen sind markiert; B: Blank-Filter ohne Probe (Hintergrund), gleiche Skala wie A; C: Blank-Filter, $10^4$ -fach vergrößert. REMPI-Wellenlänge: 275 nm, IR-Energie: 1,5 mJ .....	141
Abbildung 95: Desorptionsspektren eines Probenstandards urbaner partikulärer Materie (NIST Standard-Referenzmaterial SRM 1648). Oben: mit 5 $\mu\text{l}$ PAK-Mix, Verdünnung 1:10, unten: ohne PAK-Mix, deuterierte und undeuterierte PAK-Massen sind markiert, zusätzlich nachgewiesene Verbindungen sind kursiv beschriftet; REMPI-Wellenlänge: 275 nm .....	142
Abbildung 96: Linearität der LD-REMPI-TOFMS-Methode für deuterierte PAK-Standardsubstanzen (Matrix: Printex <sup>®</sup> 90). Fehlerbalken zu klein für Darstellung .....	144
Abbildung 97: Summenspektrum von Buchen-Kernholz bei einer Wellenlänge von 275 nm, vergrößerte Darstellung im eingesetzten Spektrum .....	146
Abbildung 98: Summenspektrum von Fichten-Kernholz, Wellenlänge: 275 nm, vergrößerte Darstellung im eingesetzten Spektrum .....	146
Abbildung 99: Summenspektrum einer kongolesischen Hartholzprobe ( <i>Persea Americana</i> Mill., Kernholz), Wellenlänge: 275 nm, vergrößerte Darstellung im eingesetzten Spektrum .....	147
Abbildung 100: Summenspektrum einer kongolesischen Hartholzprobe ( <i>Persea Americana</i> Mill., Rinde), Wellenlänge: 275 nm, vergrößerte Darstellung im eingesetzten Spektrum .....	148
Abbildung 101: Summenspektrum einer zweiten kongolesischen Hartholzprobe ( <i>Millettia laurentii</i> De Wild, Wengé; Kernholz), Wellenlänge: 275 nm, vergrößerte Darstellung im eingesetzten Spektrum .....	148
Abbildung 102: Probenahmestellen der Rußproben #1 bis #10, Pilotverbrennungsanlage der CUTEC, Clausthal-Zellfeld .....	151
Abbildung 103: Vergleich zweier Gesamtspektren (0 - 500 m/z) für LD-REMPI (links, mit PAK-Standard) und FT-LMMS (rechts) .....	153
Abbildung 104: Desorptionsspektren der Rußproben #1 und #2; A: LD-REMPI, B: FT-LMMS .....	154
Abbildung 105: Desorptionsspektren der Rußproben #3 bis #6; A: LD-REMPI, B: FT-LMMS .....	155
Abbildung 106: Desorptionsspektren der Rußproben #7 bis #10; A: LD-REMPI, B: FT-LMMS .....	156
Abbildung 107: Summenspektrum einer Rußprobe aus der Verbrennung von Weichholz im Kleinofen .....	159
Abbildung 108: Summenspektrum einer Rußprobe aus der Verbrennung von Spanplatten im Kleinofen .....	159
Abbildung 109: Summenspektrum einer Rußprobe aus der Verbrennung von Bahnschwellen im Kleinofen .....	160
Abbildung 110: Summenspektrum einer Rußprobe aus der Verbrennung von <i>Persea Americana</i> Mill. im Kleinofen .....	161
Abbildung 111: Summenspektrum einer Rußprobe aus der Verbrennung von <i>Millettia laurentii</i> De Wild (Wengé) im Kleinofen .....	161
Abbildung 112: Rußproben aus Scheyern: #1: Anfeuern/Hackschnitzel, Feuerraum, lange Lanze, #2: Hackschnitzel, hinter Sekundärluft, #5: Verbrennung Spanplatten, hinter Sekundärluft, #6: Spanplatten, Feuerraum, #7: Bahnschwellen, Feuerraum, #8: Telegraphenmasten, Feuerraum; weitere Erläuterungen siehe Text .....	163
Abbildung 113: Vergleich von Desorptionsspektren real kontaminierter Erde (Flußsediment, USA) bei einer Ionisationswellenlänge von 266 nm; oben: eigene Messung mit 4 $\mu\text{l}$ deuteriertem PAK-Standard, Mitte: eigene Messung ohne Standard, unten: aus [Rink 2000]; zertifizierte Substanzen sind durch Angabe ihrer Masse hervorgehoben .....	166
Abbildung 114: Vergleich von Desorptionsspektren von mit Teerölen kontaminierter Erde bei einer Ionisationswellenlänge von 266 nm; oben: eigene Messung von Bahnschwellen benachbarter Erde, unten: teerölverseuchte Erde von einem Industriegelände, aus [Rink 2000] .....	169

Abbildung 115: Desorptionsspektrum unbelasteter Erde, angereichert mit 5µl d-PAK-Standard, bei einer Ionisationswellenlänge von 266 nm .....	170
Abbildung 116: Vergleichsspektren zweier Messungen der Partikelbelegung von NIST-Standardreferenzmaterial Straßenstaub (SRM 1648): A: Messung aus [Lazar 1999], B: eigene Messung; Erläuterungen siehe Text .....	172
Abbildung 117: Desorptionsspektren von NIST SRM 1648 bei 300 nm (A) und bei 248 nm (B), jeweils mit deuteriertem PAK-Standard .....	173
Abbildung 118: Summenspektren desorbierter Moleküle aus Kaffeeproben. Oben: rohe, grüne Kaffeebohnen, Sorte „Arabica“, unten: gemahlener Röstkaffee (Melitta Café Auslese).....	175
Abbildung 119: Konzept der Anreicherung. A: zeitlicher Verlauf des Signals einer Spurenverbindung, B: Injektionspeak einer Spurenverbindung, Maximalwert ca. 30fach erhöht.....	177
Abbildung 120: Schematische Darstellung der einzelnen Phasen der Anreicherung, nach [WMA 2002]; Erläuterungen siehe Text .....	179
Abbildung 121: Komponenten der Thermodesorptionseinheit. Es sei verwiesen auf Abbildung 13, die die Integration des Systems im Gerät veranschaulicht.....	180
Abbildung 122: Zyklus der Thermodesorptionseinheit am Beispiel des zeitlichen Verhaltens von Toluol und p-Xylol, Verdünnung 1:3 .....	182
Abbildung 123: Signalintensitäten des Gasstandards bei unterschiedlichen Verdünnungsstufen, Sammelzeit: 60 s. Erläuterungen siehe Text .....	183
Abbildung 124: Summenspektrum zur Bestimmung der Nachweisgrenze .....	185
Abbildung 125: Abhängigkeit der Menge thermisch desorbierter Moleküle von der Sammelzeit, Verdünnung 1:1 .....	186
Abbildung 126: Summenspektren über Verbrennungseignisse von Weichholz bei zwei verschiedenen Verdünnungen der Thermodesorptionseinheit .....	188
Abbildung 127: Massenprofile über Desorptions-, Injektions- und beginnenden Reinigungsschritt eines Thermodesorptions-Zyklus, Verbrennungsrachgas von Weichholz, Verdünnung 1:10	188
Abbildung 128: Massenprofile, wie Abbildung 127, aber bei Verdünnung 1:3 .....	189

### 10.3 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Zielsubstanzen zur Charakterisierung von Holzpyrolyse und -verbrennung .....	17
Tabelle 2: Einige Daten des Flugzeit-Massenspektrometers.....	54
Tabelle 3: Zusammensetzung des Permeationsstandards .....	63
Tabelle 4: Nachweisgrenzen für BTX-Prüfgas und weitere Verbindungen aus dem Permeationsstandard bei 275 nm.....	65
Tabelle 5: Nachweisgrenzen für den BTX-Gasstandard aus einem kommerziellen Edelstahlzylinder bei 266 nm.....	66
Tabelle 6: Zugeordnete Verbindungen im Summenspektrum bei der Verbrennung von Weichholz in einem 5 kW-Hausofen .....	74
Tabelle 7: Zusätzliche oder vermehrt bei der Verbrennung von Spanplatten beobachtete Verbindungen .....	85
Tabelle 8: Analyse der verwendeten Brennstoffe, bezogen auf den Rohzustand (feucht). <sup>1</sup> Analyse CUTEC, <sup>2</sup> Literaturdaten .....	95
Tabelle 9: Daten zu den in dieser Arbeit präsentierten Versuchen am Chargenrost des IEVB .....	96
Tabelle 10: Massenzuordnungen von Gasphasen-Spezies bei der Holzverbrennung. Werte der Ionisationsenergie und Protonenaffinität stammen aus [Mall 2001], hervorgehobene Werte sind größer als die von NH <sub>3</sub> , zugehörige Verbindungen werden selektiv protoniert. * Abschätzung aus eigenen Daten, siehe Text .....	105
Tabelle 11: Zusätzliche Stickstoffverbindungen bei der Verbrennung von Bahnschwellen.....	113
Tabelle 12: Kenndaten der verwendeten Brennstoffe .....	116
Tabelle 13: Zusammensetzung des Probenstandards für die Desorption .....	138
Tabelle 14: Absolute Nachweisgrenzen der fünf desorbierten Standardsubstanzen auf Glasfaser- Filtermaterial. REMPI-Wellenlänge war jeweils 275 nm .....	141
Tabelle 15: Nachweisgrenzen der fünf desorbierten Standardsubstanzen auf verschiedenen Typen von Desorptionsproben. REMPI-Wellenlänge war jeweils 275 nm.....	143
Tabelle 16: Konzentrationen ausgewählter PAK in NIST SRM 1648 und kontaminierter Erde .....	144
Tabelle 17: Produkte der Lignin-Pyrolyse und weitere in Holzproben detektierte Verbindungen (nach [Hage 1994]); H: Hartholz, W: Weichholz, K: Holzproben Kongo .....	149
Tabelle 18: Herkunft der zehn analysierten Rußproben (nach [Zimm 2000a]). Position: A: Rostanfang, B: erstes Drittel, C: Rostmitte .....	150
Tabelle 19: In den Rußproben aus der Pilotverbrennungsanlage beobachtete Peakmassen und typische PAK-Vertreter (nach [Zimm 2000a]) .....	152
Tabelle 20: Beobachtete Peakmassen und typische PAK-Vertreter von Rußproben aus dem Kleinofen .....	162
Tabelle 21: Konzentrationen und gemessene Signale von PAK in den Desorptionsspektren einer kontaminierten Erdprobe. <i>Kursive</i> Angaben sind laut Zertifikat nicht gesichert .....	165
Tabelle 22: Vergleich der Verhältnisse Signal/Konzentration bei der Vergleichsmessung der kontaminierten Erdprobe .....	167
Tabelle 23: Konzentrationen ausgewählter PAK in einer kontaminierten Erdprobe. Perylen (252 amu) war nicht vorhanden, Coronen war nicht zertifiziert.....	168
Tabelle 24: Konzentrationen ausgewählter PAK in kontaminierter Erde .....	171
Tabelle 25: Konzentrationen ausgewählter PAK in NIST SRM 1648 .....	174
Tabelle 26: Mit der Thermodesorptionseinheit erreichbare Nachweisgrenzen bei unterschiedlichen Verdünnungsstufen.....	185